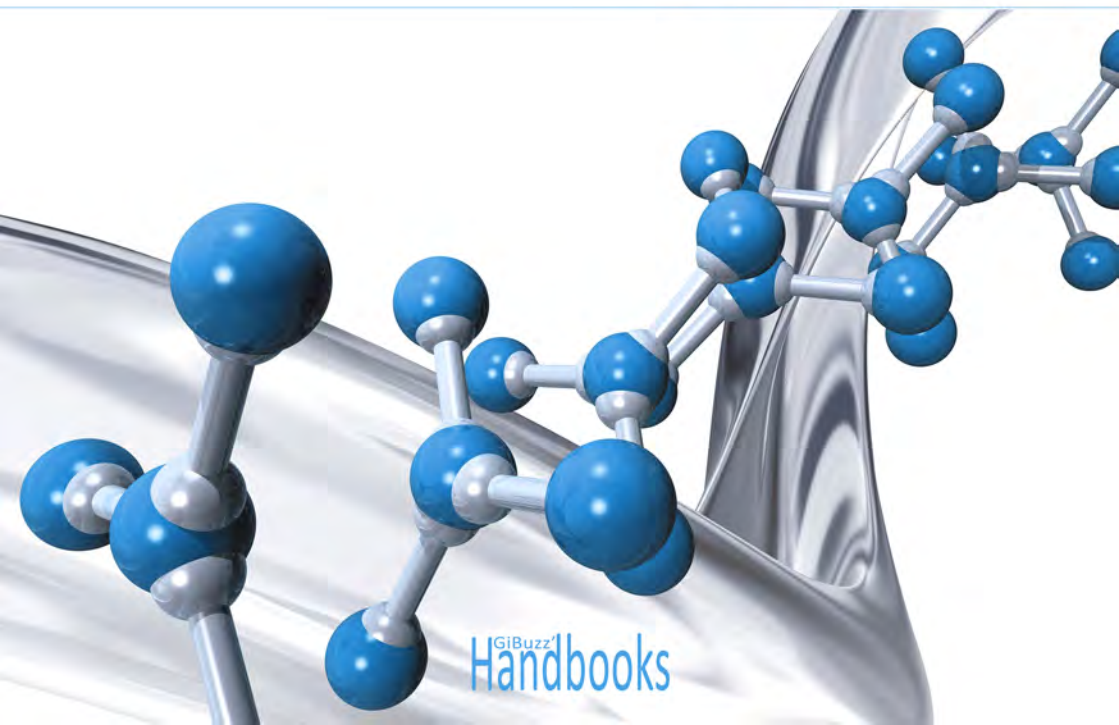


QUADERNI DI CHIMICA

Giuseppe Buzzanca

STEREOCHIMICA



Giuseppe Buzzanca

STEREOCHIMICA

QUADERNI DI CHIMICA

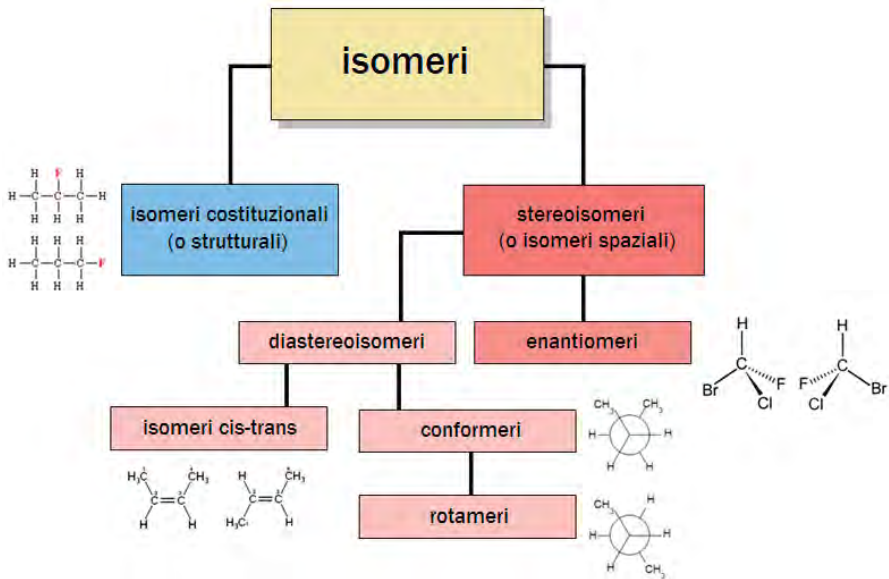
Con il termine **stereochemica** si intende lo studio delle proprietà spaziali delle molecole (assenza o presenza di centri, piani e assi di simmetria riflessiva o rotazionale) e come queste ultime si riflettano sul comportamento chimico delle sostanze.

In particolare, la stereochemica organica studia la simmetria delle molecole organiche, la loro *chiralità* [dal greco *chéir*, *cheirós*, mano], la relazione tra chiralità e *stereogenicità*, l'interazione tra molecole chirali, la sintesi di sostanze otticamente pure e la separazione di *stereoisomeri*. La *stereochemica dinamica*, invece, studia gli effetti della stereochemica sulla velocità di reazione.

ISOMERIA

Due composti con medesima formula bruta si dicono isomeri. Questi possono essere:

1. *Isomeri costituzionali* (o *strutturali*), se hanno formula bruta identica ma diversa struttura. Il che implica differenti proprietà fisiche e chimiche, dovute ai legami differenti degli elementi che compongono la molecola.
2. *Stereoisomeri* (o *isomeri spaziali*), se hanno formula bruta identica, stessa struttura, ma la diversa orientazione spaziale degli atomi li rende non sovrapponibili. Questi sono ulteriormente suddivisibili in: *Enantiomeri*, se hanno stessa connettività degli atomi, stessa formula chimica, oltre a possedere strutture speculari non sovrapponibili l'una all'altra. *Dia-stereoisomeri*, se possiedono stessa connettività degli atomi, stessa formula chimica, ma le molecole non sono strutture speculari. Quest'ultimi, a loro volta, si distinguono in *isomeri geometrici*, (*cis-trans* o *E - Z*) e *isomeri conformazionali*, (*conformer* e *rotamer*).

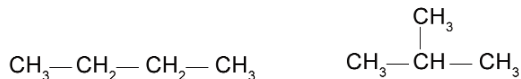


Tipologie di isomeri

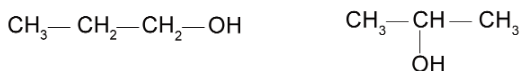
ISOMERI COSTITUZIONALI

Gli isomeri costituzionali sono composti che hanno la stessa composizione molecolare, ma un diverso arrangiamento degli atomi che sono legati in modo diverso. Questi isomeri, a secondo della struttura possono essere:

- a) *Isomeri di catena*, quando dipendono alla struttura dello “scheletro” di carbonio, ossia la presenza e posizione di ramificazioni od anelli; isomeri di questo tipo hanno proprietà fisiche diverse, ma reattività chimiche spesso abbastanza simili.
- b) *Isomeri di posizione*, quando dipendono dalla posizione dei legami multipli o di gruppi contenenti atomi diversi da carbonio e idrogeno; isomeri di questi tipo appartengono alla stessa classe di composti, hanno quindi generalmente reattività chimica simile, diverse sono invece le loro proprietà fisiche.
- c) *Isomeri di gruppo funzionale*, quando, pur avendo formula bruta uguale, presentano gruppi funzionalmente diversi, ed hanno quindi proprietà chimiche e fisiche molto differenti.



Isomeri di catena: n-butano e isobutano (2-metilpropano)



Isomeri di posizione: 1-propanolo (o alcol propilico) e
2-propanolo (o alcol isopropilico)

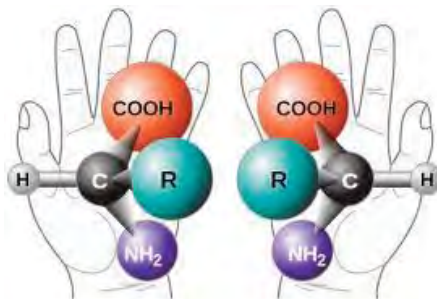


Isomeri di gruppo funzionale: etanolo ed etere dimetilico

STEREOISOMERI

Gli *stereoisomeri* (o *isomeri spaziali*) possono essere *isomeri configurazionali*, (o *ottici*), nelle molecole in cui sono presenti degli elementi stereogenici, cioè elementi a causa dei quali la molecola ammette due isomeri che sono uno la forma speculare non sovrapponibile dell'altro. Elementi stereogenici possono essere **un punto** (un atomo, ad esempio un carbonio portante quattro sostituenti diversi, che viene definito *centro chirale*), **un asse** (l'asse di un legame fra due o più atomi, ad esempio alleni portanti quattro sostituenti diversi su carboni terminali), o **un piano** (una molecola planare con sostituenti orientati in maniera particolare sia nel piano della molecola che sopra o sotto questo).

Quando l'elemento stereogenico è un punto questo è definito come *centro stereogenico* (o *chirale*), il più comune è l'atomo di carbonio a configurazione sp^3 , ovvero con geometria tetraedrica, e quattro sostituenti diversi legati ad esso. Col carbonio tetrasostituito si possono costruire due modelli molecolari speculari, non sovrapponibili. Essi costituiscono una coppia di *enantiomeri* (o *antipodi ottici*). Una miscela 1:1 di due enantiomeri viene detta *racemo*.

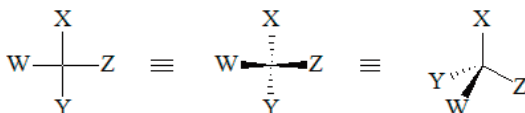


Enantiomeri di un amminoacido. Le molecole non sono sovrapponibili e il carbonio è un centro chirale

PROIEZIONE DI FISCHER

La *proiezione di Fischer* è un modo convenzionale di rappresentare su un piano la struttura tridimensionale di una molecola chirale che contenga almeno un atomo di carbonio cosiddetto asimmetrico, ossia che ha legati a sé quattro atomi o gruppi di atomi diversi tra loro. In biochimica trova ampio utilizzo nel rappresentare le formule di struttura dei carboidrati.

La proiezione di Fischer consiste di una croce al cui centro si trova l'atomo di carbonio asimmetrico; sui bracci orizzontali della croce vengono messi i gruppi che escono dal piano di scrittura diretti verso l'osservatore, su quelli verticali vengono messi i gruppi che escono dal piano di scrittura allontanandosi dall'osservatore:



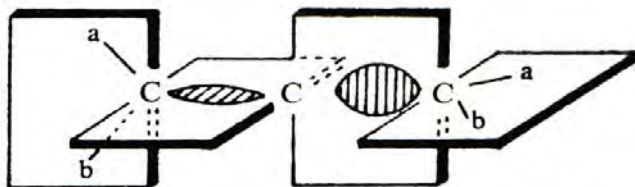
Proiezione di Fischer (a sinistra) e proiezione a cuneo e tratteggio (centro e destra) di una molecola chirale.

In questo modo, la rotazione di una proiezione di Fischer di 180° non cambia la struttura della molecola, ruotandola invece di 90° si passa a rappresentare l'enantiomero opposto. Qualora la molecola contenga più carboni asimmetrici, ognuno di essi è rappresentato da un'intersezione (v. formule del 2,3-dicloropentano).

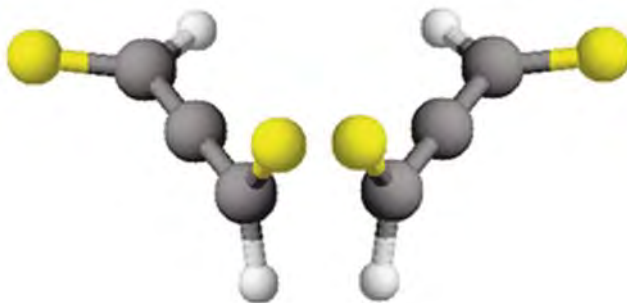
PROIEZIONE A CUNEO E TRATTEGGIO

Nella proiezione a cuneo e a tratteggio i quattro sostituenti del carbonio si rappresentano due sul piano (il segmento normale), uno avanti, intendendo verso l'osservatore (il cuneo pieno), ed uno dietro, intendendo dalla parte opposta del foglio (il tratteggio).

Sono stereogenici gli assi formati dai tre atomi di carbonio contigui degli *alleni*, quando i due atomi di carbonio alle estremità del sistema allenico recano ciascuno due sostituenti diversi. Negli alleni gli atomi di carbonio terminali del sistema $C = C = C$ presentano ibridazione sp^2 (come negli alcheni), quello centrale ibridazione sp (come negli alchini). In seguito a questa particolare situazione di legame, i carboni 1 e 3 hanno i sostituenti su piani perpendicolari ed esistono assi di simmetria (*assi stereogenici* o *chirali*), perpendicolari alla retta passante dai tre atomi di carbonio. Di questo composto allenico esistono due *enantiomeri*:



Formula schematica di un composto allenico



Enantiomeri di un composto allenico

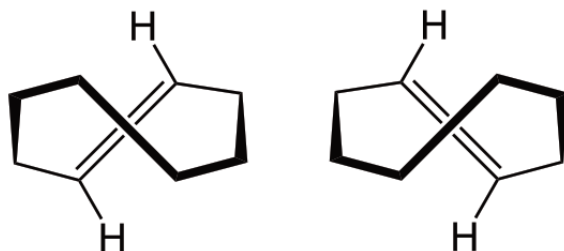
È asse stereogenico anche il legame tra i due anelli di un *bifenile 2,2',6,6'-tetrasostituito*, dove i sostituenti sono grandi a sufficienza da impedire la libera rotazione degli anelli attorno a tale legame. L'*ingombro sterico* prodotto dai sostituenti forza gli anelli a non giacere sullo stesso piano. Un esempio è l'*acido dinitrodifenico*:



Enantiomeri dell'acido dinitrodifenico (o acido 6,6'-dinitrobifenil-2,2'-dicarbossilico)

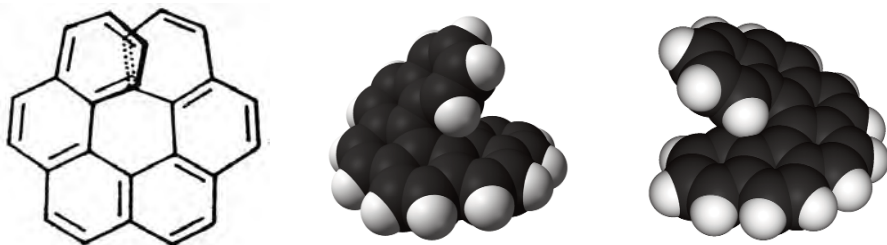
La chiralità dovuta a piani stereogenici è piuttosto rara; si trova in alcuni *paraciclofani* sostituiti, nel *trans-cicloottene*, e in composti noti come *composti ad ansa* (un anello insaturo planare è legato ad una catena ciclica satura). Il *piano stereogenico* (o *piano di chiralità*) è un piano contenente quanti più atomi della molecola è possibile, ma non tutti, poiché è necessario che almeno un ligando (spesso più di uno) non sia contenuto su di esso (tale sarà scelto come “atomo pilota”, punto di osservazione della molecola per l'attribuzione del corretto stereodescrittore). La riflessione della molecola rispetto a tale piano genera una immagine speculare non sovrapponibile all'originale.

Il piano di chiralità è individuato dal doppio legame nel *trans-cicloottene*; dall'anello insaturo planare nei composti ad ansa; dall'anello benzenico più sostituito nei *paraciclofani*.



Enantiomeri del trans-cicloottene

Un'altra molecola dissimmetrica è l'*esaelicene* che non può giacere in un piano per il reciproco incontro dei due anelli benzenici terminali. Tale molecola assume un aspetto spiralforme e genera due enantiomeri, uno destrorso e l'altro sinistrorso:



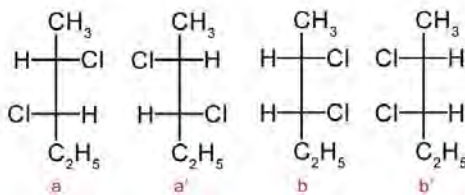
Forma schematica di un esaelicene con i suoi due enantiomeri

DIASTEREOISOMERI

Quando due stereoisomeri non sono l'uno l'immagine speculare dell'altro si dicono *diastereoisomeri* (o *diastereomeri*). Spesso, in modo equivalente, si definiscono diastereoisomeri due stereoisomeri che non sono enantiomeri. I diastereoisomeri di una molecola possiedono quindi la stessa formula molecolare e connettività fra gli atomi ma hanno un orientamento nello spazio diverso, pur non essendo immagini speculari. Molecole con due o più centri di asimmetria presentano diversi diastereoisomeri. Il loro numero si può calcolare con la formula:

$$\text{Numero diastereoisomeri} = 2^n$$

dove n = centri di asimmetria. Se, per esempio, una molecola possiede due atomi di carbonio asimmetrici, i diastereoisomeri sono $2^2 = 4$ cioè due coppie di enantiomeri come nel 2,3-dicloropentano:



Quattro diastereoisomeri del 2,3 dicloropentano: due coppie di enantiomeri (a,a') e (b,b'). Da notare che a e b non sono sovrapponibili (non enantiomeri)

La configurazione assoluta e completa di una molecola chirale o di qualsiasi sostanza otticamente attiva può essere specificata per mezzo di una notazione formulata con questa convenzione. Delle diverse che sono state proposte, la più usata è quella di *Cahn, Ingold e Prelog*.

Nella sua formulazione più semplice, essa specifica la configurazione assoluta di un tetraedro chirale (sistema tridimensionale) e di conseguenza quella di quattro gruppi diversi qualsiasi disposti attorno a un atomo o a più generici elementi di asimmetria (centro, asse, piano). I quattro gruppi vengono posti in un dato ordine, secondo un insieme di regole arbitrarie. Le principali regole per ordinare i gruppi sono le seguenti:

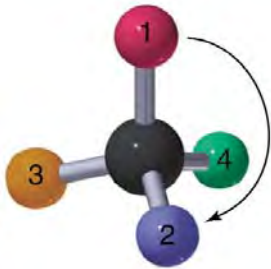
1. I gruppi sono ordinati secondo il numero atomico crescente degli atomi legati all'elemento di asimmetria, più è alto il numero atomico dell'atomo legato al carbonio del doppio legame, più alta è la sua priorità (Es. $\text{Br} > \text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$).
2. Se non vi è distinzione, secondo quello degli atomi immediatamente seguenti e così via, procedendo fino a trovare atomi aventi numeri atomici diversi. I doppietti elettronici vengono considerati come sostituenti e viene loro assegnata la più bassa priorità.
3. Quando sono presenti legami multipli nei gruppi sostituenti, i doppi legami vengono scritti come due legami singoli e i tripli come tre legami singoli per ciascuno dei due atomi coinvolti; ad esempio un doppio legame $\text{C}=\text{C}$ è considerato equivalente a due legami $\text{C}-\text{C}$, un doppio legame $\text{C}=\text{O}$ a due legami $\text{C}-\text{O}$, un triplo legame $\text{C}\equiv\text{N}$ a tre legami $\text{C}-\text{N}$.

Applicando queste semplici regole si ottiene per gli atomi e gli aggrupamenti più comuni la seguente lista:

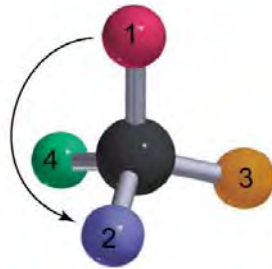
$\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{SO}_3\text{H} > \text{SH} > \text{F} > \text{OCOR} > \text{OR} > \text{OH} > \text{NO}_2 > \text{NR}_2 > \text{NHCOR} > \text{NHR} > \text{NH}_2 > \text{COOR} > \text{COOH} > \text{CONH}_2 > \text{COR} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CN} > \text{CR}_3 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CHR}_2 > \text{CH}_2\text{R} > \text{CH}_3 > \text{D} > \text{H}$

Si esaminano adesso alcuni casi per i quali si deve stabilire la configurazione assoluta R o S.

Caso 1: Applicando la prima regola della convenzione nel caso che la priorità sia $1 > 2 > 3 > 4$ si disporrà la molecola in modo che la più bassa priorità vada lontano dall'osservatore. A seconda che i primi tre gruppi si susseguano in senso orario o antiorario sul piano che li contiene, si applica il simbolo *R* o *S* (*Rectus* o *Sinister*). Nel nostro caso la prima è *R* e la seconda è *S*.

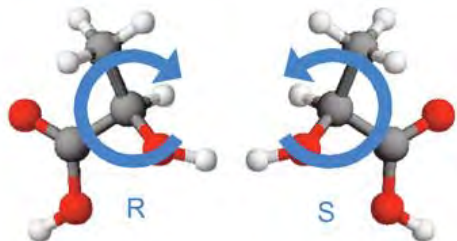
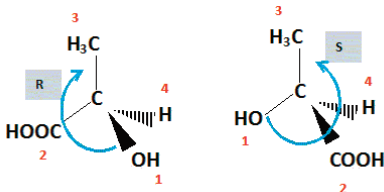


Configurazione *R*

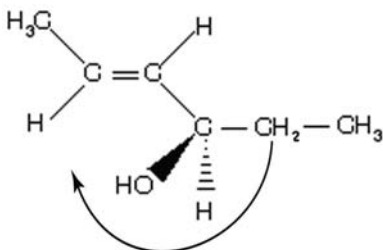


Configurazione *S*

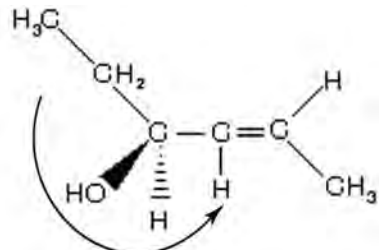
Caso 2: Se si considera l'acido lattico le due configurazioni si dovranno calcolare in base alla seguente priorità: $\text{OH} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$.



Caso 3: Seguendo la regola del doppio legame per il 4-esen-2-olo la priorità sarà $\text{OH} > \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{H}$.



(*R*)-4-esen-2-olo



(*S*)-4-esen-2-olo

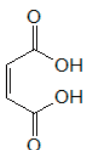
ISOMERI GEOMETRICI

Gli *isomeri geometrici* sono stereoisomeri configurazionali che devono la loro esistenza all'impossibilità di libera rotazione della molecola attorno al doppio legame. Questa è impedita a causa della natura del legame π che, con una rotazione, verrebbe distrutto.

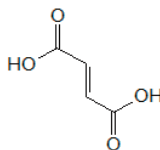
Gli atomi di carbonio coinvolti nel doppio legame utilizzano orbitali ibridi sp^2 per il legame σ e gli orbitali p non ibridati per il legame π . Il secondo legame è meno forte del primo, il secondo legame, posizionandosi sopra e sotto l'asse di legame, impedisce la libera rotazione degli atomi.

Allo stesso tempo, il secondo legame segnala un'instabilità chimica della molecola e una sua rigidità fisica. Rispetto al doppio legame che unisce i due atomi di carbonio, gli atomi o i gruppi di atomi possono posizionarsi o dallo stesso lato o ai lati opposti. Le due configurazioni sono dette *cis* e *trans*. Questi isomeri, chimicamente uguali, differiscono per le proprietà fisiche, cioè punto di ebollizione e fusione.

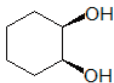
È chiaro che l'isomeria geometrica non può esistere se uno dei due atomi di carbonio impegnati nel doppio legame è legato a due gruppi uguali.



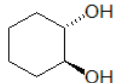
acido maleico
acido *cis*-1,4-butandioico



acido fumarico
acido *trans*-1,4-butandioico



cis-1,2-cicloesandiole



trans-1,2-cicloesandiole

L'*isomeria cis-trans* è presentata anche dai composti ciclici sostituiti, a seconda che i sostituenti si trovino dalla stessa parte o da quella opposta rispetto al piano della molecola.

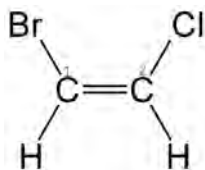
I prefissi *cis-trans* possono essere utilizzati per i composti in cui ai due atomi di carbonio del doppio legame siano legati gli stessi costituenti, ma,

per composti più complessi, occorre ordinare i sostituenti legati a ciascun carbonio insaturo secondo le regole di priorità enunciate da *R.S. Cahn, C.K. Ingold e V. Prelog*.

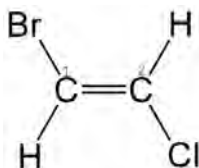
La posizione dei gruppi a maggiore priorità viene indicata con le lettere *E* e *Z*, che si riferiscono a due vocaboli tedeschi *entgegen* = opposto e *zusammen* = insieme.

Dopo che si è determinata la priorità dei gruppi legati a ogni atomo di carbonio si procede tenendo presente che se i gruppi a più alta priorità si trovano dalla stessa parte rispetto al doppio legame, il nome del composto è preceduto dalla lettera *Z*, mentre in caso contrario si antepone la lettera *E*.

Caso 1: Facilmente si può scrivere la forma *Z* ed *E* dell'*1-bromo-2-cloroetene*:

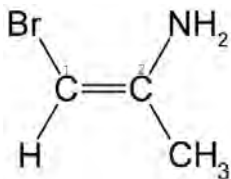


Z-1-bromo-2-cloroetene

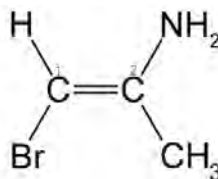


E-1-bromo-2-cloroetene

Altro caso ancora si ha quando tutti e quattro i sostituenti sono diversi fra di loro come nel *1-bromo-2-ammino-propene*. Il bromo ha priorità maggiore rispetto all'idrogeno e il gruppo amminico ha priorità sul metile. I due isomeri verranno indicati nel seguente modo:



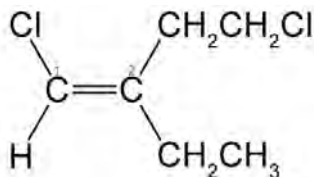
Z-1-bromo-2-amminopropene



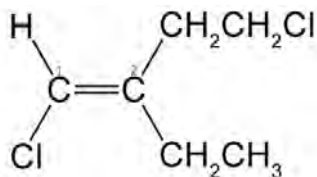
E-1-bromo-2-amminopropene

Caso 2: Vediamo come esempio la molecola dell'*1,4-dicloro-2-etilbut-1-ene*: i sostituenti prioritari sono il Cl e il $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Rispetto alla configurazione i nomi saranno:



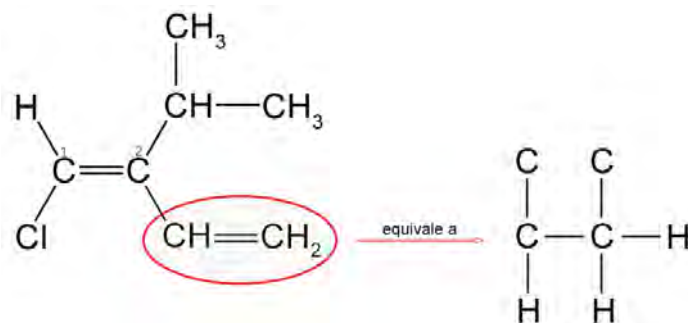
Z-1,4-dicloro-2-etilbut-1-ene



E-1,4-dicloro-2-etilbut-1-ene

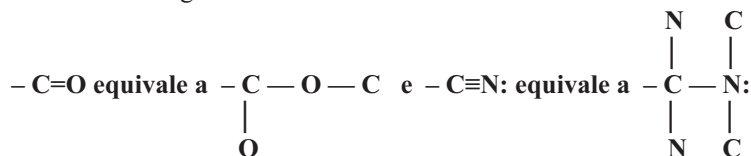
Caso 3: Nel seguente esempio la molecola è in configurazione Z:

Ovviamente tra cloro e idrogeno ha priorità il cloro. Il problema sorge sul carbonio 2 che è legato ad altri due atomi di C e un H; ma una volta svolto il doppio legame e procedendo nella catena, sull'isopropile si trovano i metili con il C legato a tre H, mentre nell'altro sostituente il carbonio è legato ad un altro carbonio ed ha la priorità.



Z-1-cloro-2-isopropil-1,3 butadiene

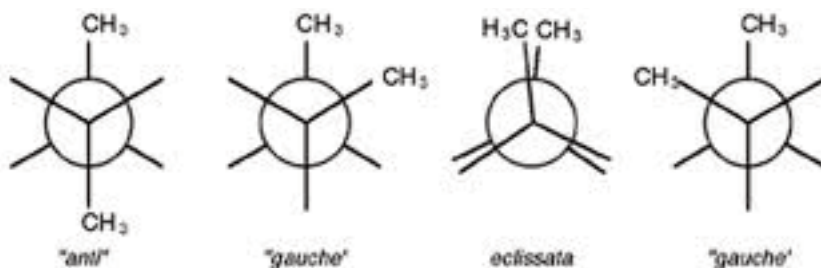
Si ricorda che, quando sono presenti legami multipli nei gruppi sostituenti, i doppi legami vengono scritti come due legami singoli e i tripli come tre legami singoli per ciascuno dei due atomi coinvolti; ad esempio un doppio legame C=C è considerato equivalente a due legami C-C, un doppio legame C=O a due legami C-O, un triplo legame C≡N a tre legami C-N.



ISOMERI CONFORMAZIONALI

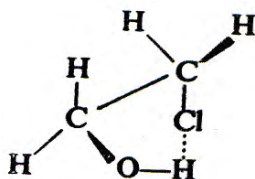
Gli *isomeri conformazionali* si hanno quando, pur non essendoci uno stereocentro, le possibili orientazioni date dalla rotazione di un legame C–C e dalle possibili conformazioni di una molecola producono molecole con ugual formula bruta, ugual connettività ma non sovrapponibili. Un isomero conformazionale si dice anche *conformero* o *rotamero*. È il caso di sottolineare che i conformeri non sono dei veri e propri isomeri, in quanto la barriera energetica tra le varie orientazioni è molto piccola e, a temperatura ambiente, l'una si trasforma nell'altra, pur avendo ciascuna una maggiore o minore probabilità a seconda della stabilità.

Delle quattro conformazioni, la più favorevole dal punto di vista energetico è quella “anti”, dove i metili sono più distanti tra loro, intermedie sono le due “gauche” (o sghembe) e la meno favorevole è la forma eclissata con i metili affacciati.

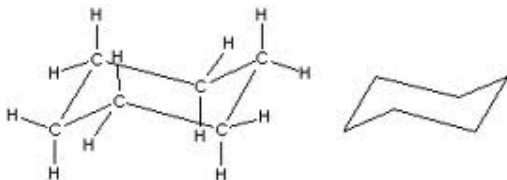


Formule in proiezione di Newman per il n-butano

Spesso un conformero è più stabile di un altro quando si formano dei legami ad idrogeno tra due gruppi sostituenti. Per esempio nel *2-cloroetano* la forma gauche è favorita dalla formazione del legame di idrogeno tra l'atomo di cloro e l'ossidrilico:

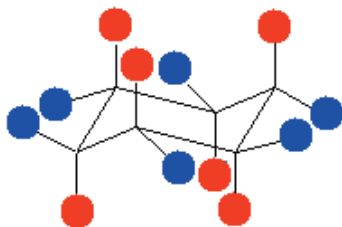


Tra i *cicloalcani*, il cicloesano riveste una particolare importanza per la sua conformazione. Il conformero stabile di questa molecola è chiamato forma *a sedia* (o *chair*):



Questo conformero è rigido, nel senso che un cambiamento di un angolo diedro fra un qualunque legame e un altro impone simultaneamente dei cambiamenti in uno o più angoli di legame nella molecola.

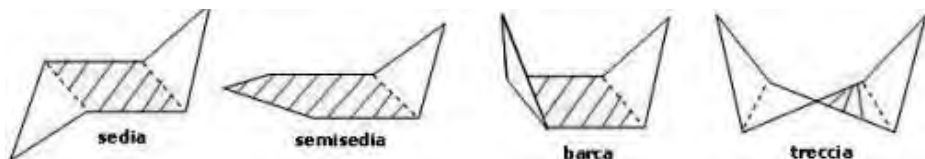
Nella conformazione a sedia gli idrogeni possono essere divisi in due classi equivalenti: idrogeni *assiali* (rossi) e idrogeni *equatoriali* (blu).



Se procediamo lungo l'anello troviamo alternativamente un idrogeno assiale (rosso) che punta verso l'alto e il successivo assiale che punta verso il basso e così via. Gli idrogeni equatoriali (blu) si trovano tutti sul piano generale della molecola e alternativamente puntano anch'essi verso l'alto e verso il basso. Se l'idrogeno assiale punta verso l'alto, l'idrogeno equatoriale dello stesso atomo di carbonio punta verso il basso e viceversa.

Esiste anche un'altra conformazione possibile per il cicloesano che viene indicata *a barca* (o *boat*). È energeticamente sfavorita, tuttavia una debole quantità di forma a barca è in equilibrio con la forma a sedia a temperatura ambiente e l'equilibrio viene raggiunto velocemente.

Mentre la forma a sedia è assai rigida, quella a barca non lo è altrettanto e può flettersi in quelle che sono chiamate forme *intrecciate* o *a barca distorta* (o *treccia* o *twist*):

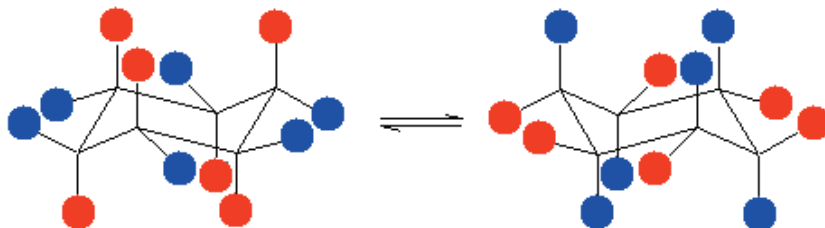


Conformeri del cicloesano

Per quanto la struttura chiusa ad anello imponga dei vincoli alla libera rotazione intorno al legame σ , una struttura a sedia può convertirsi spontaneamente in una struttura a *sedia rovesciata*.

Si consideri una conformazione a sedia e si concentri l'attenzione sugli idrogeni assiali, si vede che si può voltare all'insù l'angolo a sinistra della sedia ottenendo la forma a barca. Ora è possibile rovesciare anche l'altro carbonio all'estremità destra della molecola e passare così all'altra conformazione a sedia (*sedia rovesciata*).

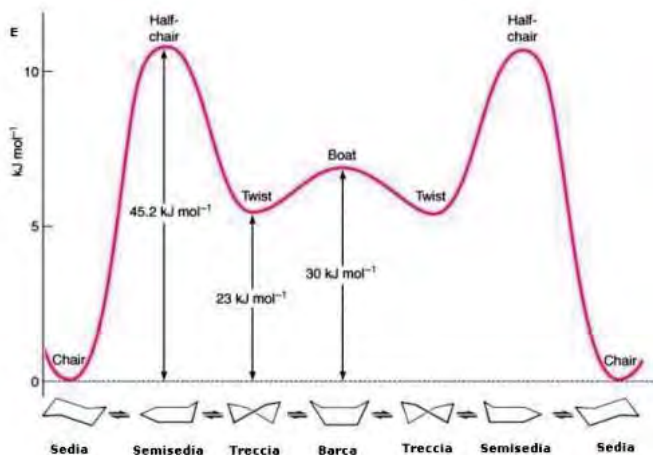
Tali due strutture a sedia sono indistinguibili ma è necessario sottolineare che nel passare dalla prima alla seconda sedia gli idrogeni assiali presenti nella prima sono diventati equatoriali nella seconda.



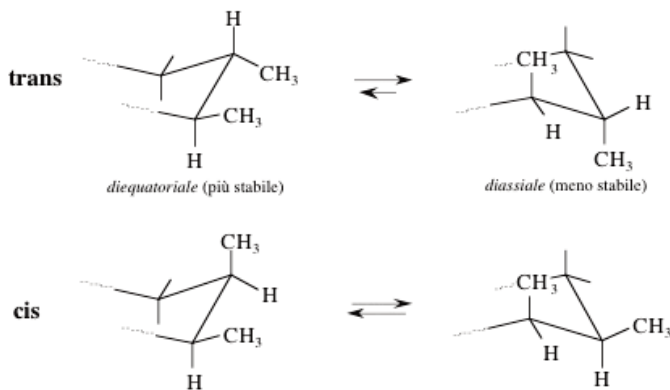
Anche in un anello ciclico è quindi possibile una sorta di isomeria di tipo conformazionale (*isomeria equato-assiale*), che è sempre correlata alla possibilità di rotazione intorno al legame semplice.

Le rigide forme a sedia e quelle flessibili a barca non sono isolabili con tecniche grossolane come la distillazione frazionata in quanto esse si interconvertono rapidamente.

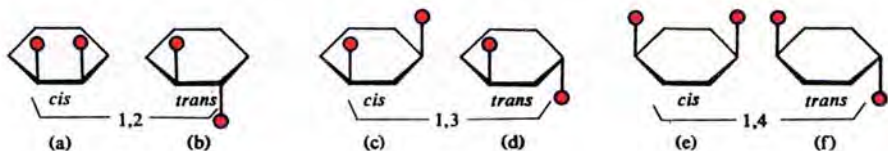
L'energetica dell'interconversione delle due forme a sedia del cicloesano attraverso la forma a barca può essere riassunta nel diagramma della coordinata di reazione mostrato in figura:



Oltre a questo tipo di isomeria, si può incontrare nei cicloalcani l'isomeria di tipo *cis-trans*. Ad esempio, l'*1,2-dimetilcicloesano* può esistere in due configurazioni diverse, *cis* e *trans*, che diventano quattro strutture differenti per effetto della interconversione delle conformazioni a sedia. Complessivamente, l'isomero *trans* è più stabile del *cis* poiché nella sua forma più stabile esso contiene due gruppi equatoriali, posizioni che offrono più spazio a gruppi voluminosi: vi è un minor ingombro sterico e quindi un minor contenuto di energia potenziale nella molecola.



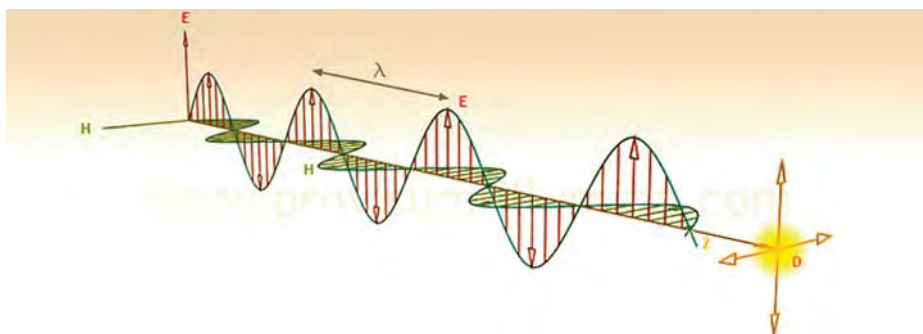
Per una formulazione schematica si usano spesso simboli semplificati e meno esatti; l'anello si disegna piano, indicando i sostituenti *cis* sopra l'anello (a), (c), (e) e *trans* sopra e sotto (b), (d), (f):



Con questa rappresentazione, inoltre, è facile visualizzare simmetrie e immagini speculari. Per esempio, la (a) ha un piano di simmetria, mentre la (b) ammette un'immagine speculare. Confrontando le due figure si intuisce che le forme cis sono assiali-equatoriali e le forme trans sono assiali-assiali o equatoriali-equatoriali. Per cui il *cis-1,2-dimetilcicloesano* dell'esempio precedente si può rappresentare con la (a) e il *trans-1,2-dimetilcicloesano* con la (b).

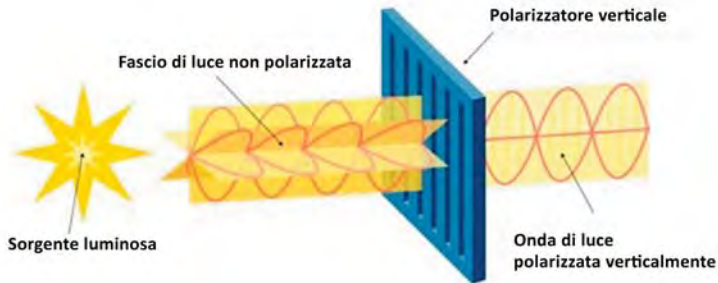
POLARIMETRIA

La luce è un'onda elettromagnetica che consiste in un campo elettrico E e un campo magnetico H oscillanti, che possono essere rappresentati da vettori perpendicolari tra loro, e perpendicolari alla direzione di propagazione.



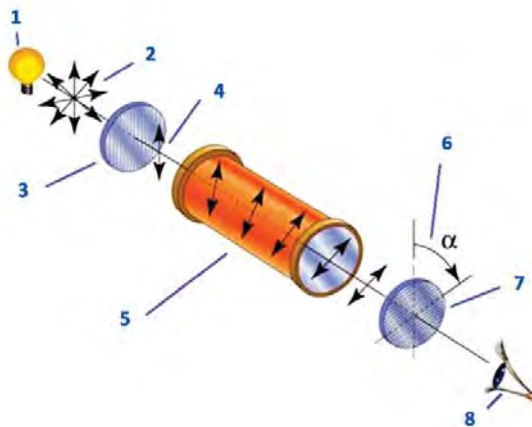
Il piano di polarizzazione è il piano su cui oscilla il campo elettrico E , ma poiché una sorgente di luce è di solito composta da un insieme di emettitori disposti in maniera casuale, la luce emessa è un insieme di onde con tutte le possibili orientazioni del vettore E . La luce polarizzata linearmente invece è una radiazione elettromagnetica in cui il vettore E oscilla in un

solo ben preciso piano di polarizzazione. La *luce polarizzata linearmente* (spesso chiamata semplicemente *luce polarizzata*) è ottenuta dalla luce non polarizzata per mezzo dei filtri polarizzatori, che in un polarimetro sono rappresentati normalmente dalla tormalina, da un *prisma di Nicol* o un *prisma di Glan Thompson*, oppure da herapatiti (polaroidi artificiali).



Onda elettromagnetica polarizzata

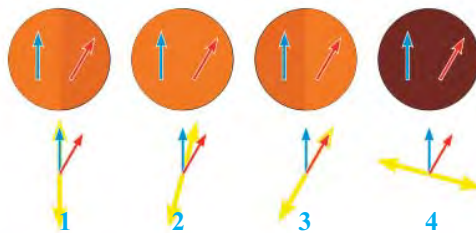
Il polarimetro è lo strumento che permette la misurazione del potere rotatorio di sostanze otticamente attive. I suoi elementi costitutivi fondamentali possono così schematizzarsi:



1) sorgente di luce 2) luce non polarizzata 3) polarizzatore 4) luce polarizzata 5) tubo polarimetrico, contenente l'analita 6) angolo di rotazione della luce 7) analizzatore del fascio di luce 8) oculare, tramite il quale viene visualizzato l'angolo di rotazione.

Quando polarizzatore e analizzatore vengono incrociati con un tubo polarimetrico che non contiene alcuna sostanza, si ha estinzione del raggio luminoso con un campo buio osservabile tramite l'oculare. Quando sul cammino ottico della luce polarizzata viene invece interposta una sostanza otticamente attiva, viene impartita al piano di polarizzazione una rotazione di un determinato angolo α e il campo appare illuminato. Ruotando l'analizzatore di un angolo con stesso segno e valore assoluto dell'angolo α si ottiene l'oscuramento del campo e viene effettuata la misura del *potere rotatorio* sfruttando la componente luminosa diretta verso lo stesso analizzatore, mentre la componente normale viene estinta.

Nella pratica costruttiva, per ottenere una sensibilità della misura accettabile, si lavora con strumenti che utilizzano un campo bipartito o tripartito ponendo, rispettivamente, un altro o altri due filtri polarizzatori dopo il filtro principale. Il *polarimetro di Lippich a penombra* (campo oscuro più campo illuminato) usa un campo bipartito (v. figura).



Aspetti dei semicampi di un polarizzatore di Lippich: 1 e 3 sono diversamente illuminati, 2 ugualmente illuminati (alta intensità luminosa), 4 ugualmente illuminati (bassa intensità luminosa)

Siccome ogni sostanza otticamente attiva ruota il piano della luce in maniera diversa, poiché la rotazione dipende dalla natura stessa della sostanza, si può misurare il *potere rotatorio specifico* cioè quello impartito da una soluzione contenente 1 g/ml di sostanza attiva, sperimentata in un tubo polarimetrico da 1 dm alla temperatura di 20°C e con luce gialla del sodio (linea D, 589 nm) e si indica come:

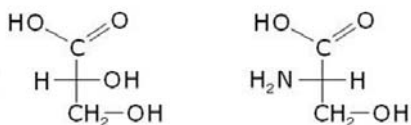
$$[\alpha]_D^{20}$$

Se la rotazione del piano della luce avviene in senso orario si dice che la sostanza è *destrogira* e si indica col simbolo (+), se antioraria si dice *levogira* e si indica col simbolo (-).

CONVENZIONE DI FISCHER-ROSANOFF

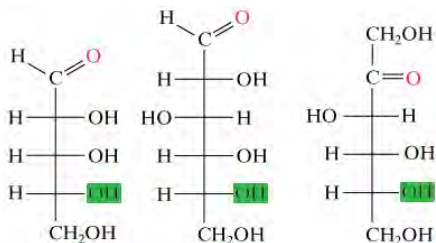
La necessità di definire un simbolismo per determinare la configurazione di due importanti famiglie di composti per lo studio della biochimica, gli zuccheri e gli amminoacidi, portò Fischer e Rosanoff a formulare una convenzione per assegnarne la configurazione. Secondo la convenzione fu presa come riferimento la (+)gliceraldeide, che fu chiamata D e la (-)serina che fu chiamata L.

Grazie alla cristallografia a raggi X, ora si conoscono le *configurazioni assolute* della D(+)-gliceraldeide e della L(-)-gliceraldeide: la D è (R) e la L è (S).



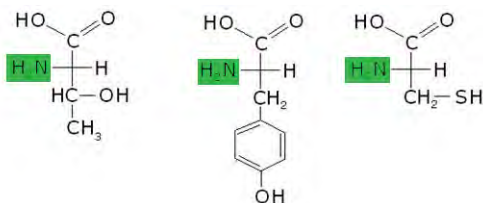
D(+)-gliceraldeide e D(-)serina

Per convenzione si stabilì che l'appartenenza degli zuccheri alla serie D doveva essere assegnata a tutti i termini la cui formula di proiezione di Fischer, con il gruppo carbonilico in alto, presentasse l'ultimo atomo di carbonio asimmetrico della catena con un ossidrile a destra, indipendentemente dalla configurazione degli altri centri di asimmetria:



D(-) Ribosio, D(+)-Glucosio e D(-) Fruttosio

Mentre per gli amminoacidi si definisce l'assegnazione L o D riferendosi all'atomo di carbonio più vicino al carbossile, recante il gruppo amminico:



L(-) Treonina, L(-) Tirosina e L(-) Cisteina

Quando c'è ambiguità, come nella L(-)-Treonina che può essere assegnata agli zuccheri con la configurazione D, si aggiunge una *g* (per gliceraldeide) o una *s* (per serina); per cui si scriverà: *Ls(-) Treonina* o *Dg(-) Treonina*.

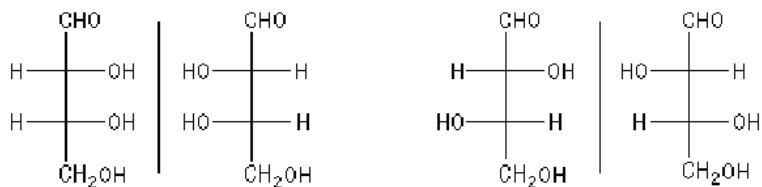
Per una soluzione di una sostanza otticamente attiva si può quindi misurare il *potere rotatorio* che è direttamente proporzionale alla concentrazione ed allo spessore del campione (lunghezza del tubo contenente la soluzione da analizzare):

$$\alpha = [\alpha]^{20}_D L C$$

[dove L= lunghezza in dm e C= concentrazione in g/ml] e da questo si può risalire alla concentrazione della sostanza.

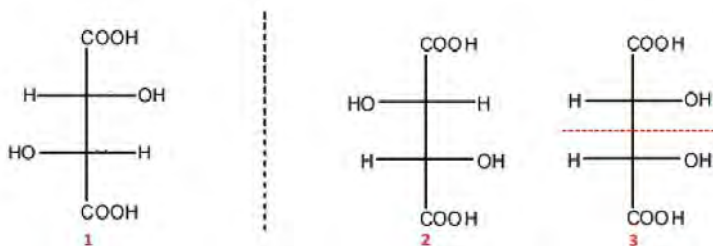
ZUCCHERI CON DUE O PIÙ STEREOCENTRI

Nella classe degli zuccheri si trovano numerosi esempi di sostanze stereoisomere aventi due o più centri di asimmetria. Quando i carboni asimmetrici sono due, si hanno due coppie di enantiomeri, che vengono caratterizzati dal prefisso *treo* o *eritro* a seconda che nella formula di proiezione i due sostituenti (ossidrili negli zuccheri) si trovino dalla parte opposta o dalla stessa parte rispetto alla linea verticale:



D(-) eritrosio, D(+) eritrosio, D(+) treosio, D(-) treosio

Per sostanze che hanno due centri di asimmetria equivalenti come nell'*acido tartarico*, sono possibili solo tre isomeri, il quarto risulterebbe identico al terzo per rotazione di 180°.



In realtà la 1 e la 2 sono enantiomeri *acido (+)tartarico* e *acido (-)tartarico*, otticamente attivi, la 3 non dà rotazione del piano della luce polarizzata. Metà della molecola, infatti, è immagine speculare dell'altra e c'è una compensazione interna che la rende otticamente inattiva; questa forma è chiamata *meso*: nel caso specifico *acido mesotartarico*.

I concetti ora svolti si possono estendere a molecole con più atomi di carbonio asimmetrici per i quali gli isomeri ottici si possono calcolare con l'espressione 2^n , come è stato detto prima; bisogna, però, considerare che il loro numero può diminuire per effetto dei centri di asimmetria equivalenti.

INDICE

- 3 Isomeria
- 4 Isomeri costituzionali
- 5 Stereoisomeri
- 6 Proiezione di Fischer
- 6 Proiezione a cuneo e tratteggio
- 9 Diastereoisomeri
- 10 Convenzione di Cahn, Ingold e Prelog
- 12 Isomeri geometrici
- 15 Isomeri conformazionali
- 19 Polarimetria
- 22 Convenzione di Fischer-Rosanoff
- 23 Zuccheri con due o più stereocentri

Edito il 21 marzo 2013