

# CHIMICA ORGANICA

## L'isomeria

! Gli **isomeri** sono composti diversi (ciascuno con proprietà fisiche e chimiche proprie) che hanno tuttavia la stessa composizione chimica e quindi la stessa formula chimica bruta.

Sono composti diversi e hanno proprietà diverse tra loro perché è diverso il modo in cui gli stessi atomi sono tra loro collegati: hanno perciò **formule di struttura** differenti.

Nella Chimica organica si usa rappresentare i composti con la **formula razionale**, che può essere considerata una versione sintetica della formula di struttura.

La formula razionale mette in evidenza i legami più importanti, per specificare i rapporti tra gli atomi, e i **gruppi funzionali**, cioè quei raggruppamenti di atomi da cui dipendono la reattività e il comportamento dal punto di vista chimico del composto.

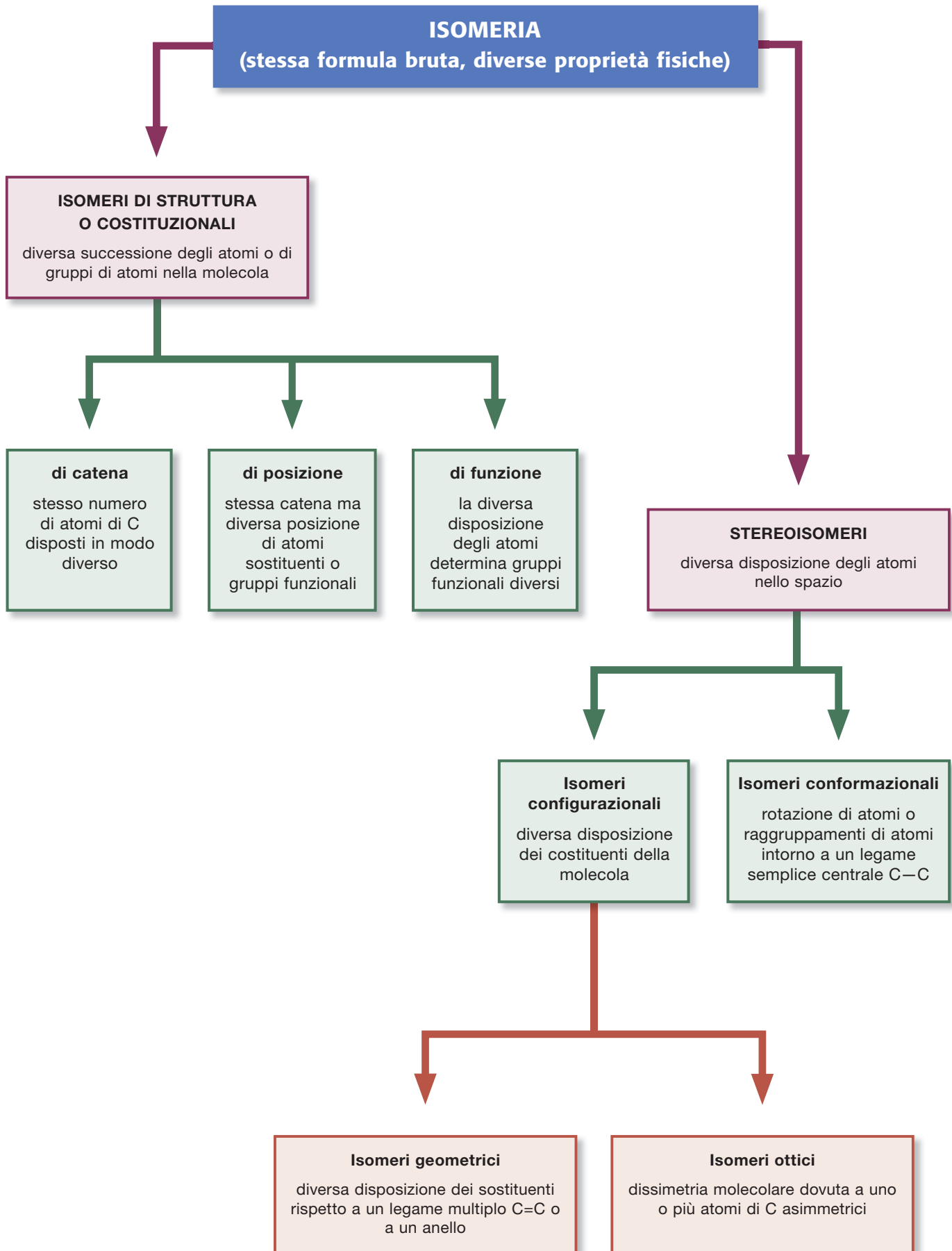
### I diversi tipi di isomeria

Analizziamo le diverse condizioni (sequenza, posizione di atomi o gruppi di atomi, di legami ecc.) che possono determinare la presenza di isomeri diversi tra loro.

Come si vede dallo schema di pagina 2 distinguiamo innanzitutto:

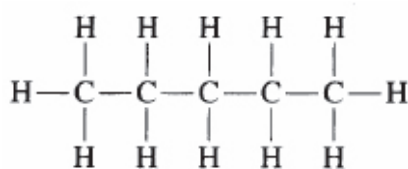
- **isomeri di struttura o costituzionali;**
- **stereoisomeri.**

**A) Isomeri di struttura o costituzionali:** quando due composti presentano un'identica composizione molecolare (un'identica formula bruta) ma diversa struttura. Essi possono differire per la diversa posizione dei singoli atomi o di gruppi presenti sulla catena di atomi di carbonio o dei legami multipli presenti nella molecola. Questi isomeri presentano tra loro proprietà fisiche diverse (per esempio il punto di fusione, o il punto di ebollizione).

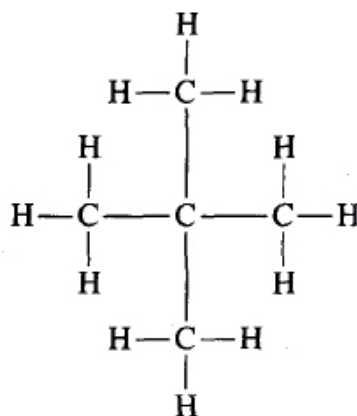


Tra gli isomeri di struttura distinguiamo gli isomeri:

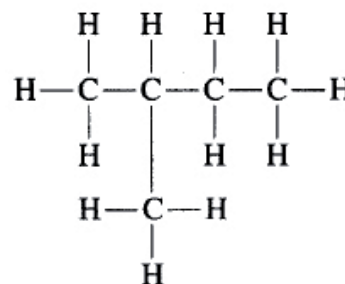
a) **di catena**, caratterizzati dallo stesso numero di atomi di carbonio ma disposti in modo diverso. All'aumentare del numero di atomi di carbonio della catena aumenterà anche il numero di isomeri possibili: alla formula  $C_5H_{12}$  corrispondono tre diversi isomeri, pentano, neopentano e isopentano.



pentano  
(p.e.  $36\text{ }^\circ\text{C}$ )



2,2-dimetilpropano (p.e.  $10\text{ }^\circ\text{C}$ )  
(neopentano)



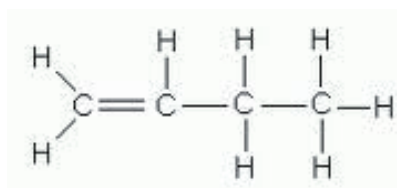
2-metilbutano (p.e.  $28\text{ }^\circ\text{C}$ )  
(isopentano)

b) **di posizione**: hanno una stessa catena di atomi di carbonio ma una diversa posizione dei sostituenti o di legami multipli. Facciamo due esempi di isomeri di questo tipo relativi alla:

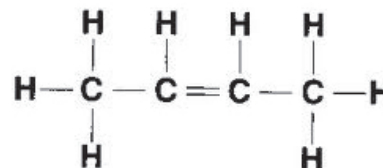
- **diversa posizione dei sostituenti sulla catena** (isomeri di catena), come nel caso del clorobutano  $C_4H_9Cl$ :



- **diversa posizione di un legame multiplo** (doppio o triplo) sulla catena di atomi di carbonio, come nel caso del 1-butene e 2-butene.



1-butene

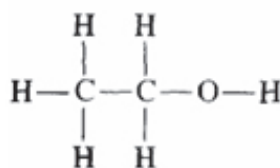


2-butene

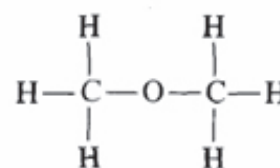
■ Le strutture di 1-butene e 2-butene differiscono per la diversa posizione del doppio legame sulla catena di atomi di carbonio.

c) **di funzione**, la diversa disposizione degli atomi determina la **formazione di gruppi funzionali diversi**. In questo caso la diversa posizione degli atomi cambia completamente sia le caratteristiche fisiche sia chimiche dei due isomeri. Alla formula bruta  $C_2H_6O$  corrispondono, per esempio, sia un alcol, l'etanolo  $C_2H_5 - OH$  (alcol etilico), sia un **etere**, l'etere dimetilico  $CH_3 - O - CH_3$  (dimetil-etero), che appartengono a due classi di composti organici molto diverse.

■ Isomeri di funzione. I due composti sono l'alcol etilico  $C_2H_5-OH$  e l'etere dimetilico  $CH_3-O-CH_3$ .



etanolo  
(alcol etilico)



dimetil etere  
(etere dimetilico)

### B) La stereoisomeria

Gli **stereoisomeri** sono composti formati da atomi legati nello stesso ordine e sequenza ma che differiscono, invece, per la loro disposizione spaziale nella molecola. Essi si distinguono in: a) **isomeri configurazionali** e b) **isomeri conformazionali**.

a) Gli **isomeri configurazionali** sono possibili solo in molecole che possiedono un cosiddetto **elemento stereogenico** (cioè "generatore di stereoisomeria").

Gli elementi stereogenici che si incontrano più frequentemente sono:

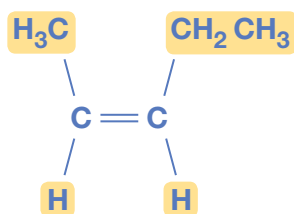
- il **doppio legame carbonio-carbonio** o la presenza di un anello a catena chiusa (es. cicloalcani);
- un **carbonio chirale**, cioè un atomo di carbonio legato a quattro sostituenti diversi.

Nel primo caso si avrà un'**isomeria geometrica** o **cis-trans**, mentre nel secondo caso, relativo all'atomo di carbonio chirale, si parlerà di **isomeria ottica**.

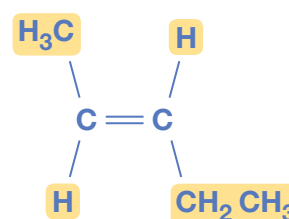
1) Gli **isomeri geometrici**, o isomeri **cis-trans**, sono quelli in cui cambia la posizione nello spazio di atomi o gruppi di atomi rispetto a un **doppio legame** o a un **anello**, due condizioni che conferiscono rigidità alla molecola e impediscono la rotazione degli atomi coinvolti.

Non bisogna, infatti, pensare alle molecole come strutture statiche: gli atomi possono ruotare, per esempio, attorno a legami semplici determinando, a volte, anche importanti cambiamenti della forma della molecola stessa. Nel nostro caso gli elementi di rigidità (la presenza di un legame multiplo o di un anello) determinano condizioni più statiche e la possibile formazione di isomeri geometrici. Questo tipo di isomeria è molto comune negli alcheni opportunamente sostituiti, nei quali il requisito essenziale è che ciascuno dei carboni del doppio legame abbia due diversi sostituenti.

Questi isomeri non sono facilmente interconvertibili a temperatura ambiente e possono essere quindi separati l'uno dall'altro. L'esempio classico è quello del 2-pentene, cui corrispondono due isomeri cis-trans:



cis-2-pentene

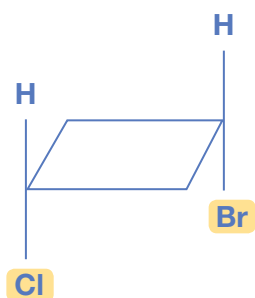


trans-2-pentene

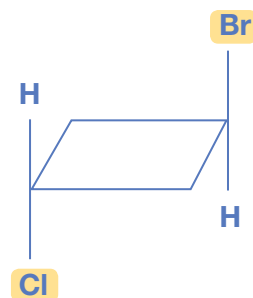
■ Isomeri cis-trans: cis-2-pentene e trans-2-pentene.

Nel doppio legame gli atomi di carbonio hanno ibridazione  $sp^2$  e gli stereoisomeri differiscono proprio per come sono legati nello spazio i quattro sostituenti, intorno ai due atomi di carbonio del doppio legame.

Troviamo isomeri geometrici anche in presenza di un **anello**, che può conferire rigidità a una molecola. Nei **cicloalcani disostituiti**, cioè con due sostituenti legati all'anello, possiamo individuare due stereoisomeri geometrici non sovrapponibili, che indicheremo, anche in questo caso, con i nomi **cis** (quando i due sostituenti si trovano dalla stessa parte) e **trans** (quando i due sostituenti si trovano da parti opposte).

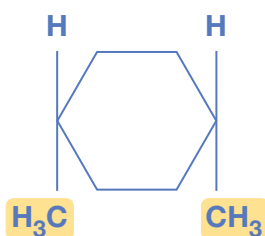


cis-1-bromo-3-clorociclobutano

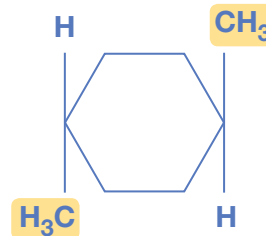


trans-1-bromo-3-clorociclobutano

■ Isomeria cis-trans nei cicloalcani.



cis-1,4-dimetilcicloesano

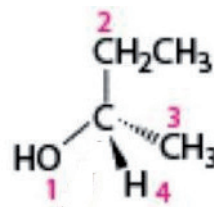


trans-1,4-dimetilcicloesano

2) Gli **isomeri ottici** differiscono tra loro per le proprietà chimico-fisiche, e per la diversa attività ottica, perché sono composti **otticamente attivi**.

Una molecola dimostra un **comportamento ottico** quando contiene un atomo di carbonio asimmetrico (**carbonio chirale**), cioè un atomo di carbonio legato a quattro sostituenti diversi e che non forma, quindi, legami multipli (doppi o tripli).

■ Il carbonio con ibridazione  $sp^3$  è asimmetrico quando lega quattro sostituenti diversi.



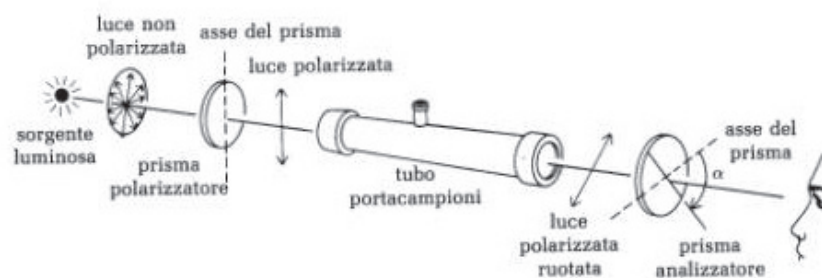
L'attività ottica di alcune sostanze fu scoperta nel 1815 dal francese Jean-Baptiste Biot ma interpretata correttamente solo nel 1848 dal francese Louis Pasteur.

Il comportamento ottico consiste nella capacità di queste sostanze di far ruotare il piano di una luce polarizzata. La luce è una radiazione elettromagnetica co-

stituita da un insieme di onde (elettromagnetiche), che vibrano in tutti i possibili piani perpendicolari alla sua direzione di propagazione. Se lungo il percorso della luce si interpone una lente particolare, chiamata **polarizzatore** (un filtro Polaroid oppure un prisma di Nicol), la luce che emerge dal filtro risulterà polarizzata, cioè vibrerà in un unico piano, detto **piano di polarizzazione**. Il prisma di Nicol è un dispositivo ottico costituito da un cristallo di calcite (spato d'Islanda), inventato nel 1828 dallo scozzese W. Nicol, capace di polarizzare un fascio di luce.

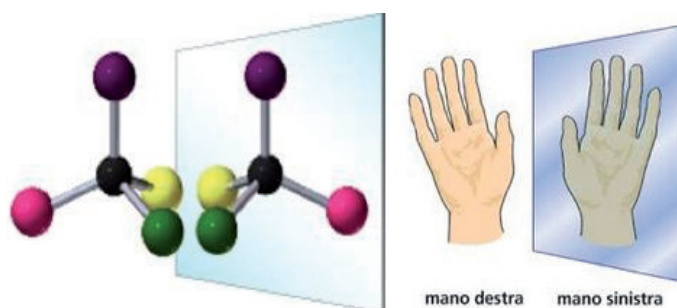
**Sostanze otticamente attive** se sottoposte a un fascio di luce polarizzata, cioè a un fascio di luce che vibra in un'unica direzione dello spazio, provocano una rotazione del piano di luce in senso orario (destrogiro) o in senso antiorario (levogiro), a seconda della disposizione dei sostituenti legati al carbonio asimmetrico presente nella molecola.

■ Il polarimetro.



Due isomeri ottici sono l'immagine speculare (come se si riflettessero in uno specchio, vedi figura) l'uno dell'altro: essi vengono detti **enantiomeri** (molecole otticamente attive) o **chirali** (da  $\chi\epsilon\iota\rho$  = cheir, che in greco vuol dire mano).

■ Un oggetto chirale non è sovrapponibile alla sua immagine nello specchio.



Le nostre mani sono, infatti, l'immagine speculare l'una dell'altra, perché non sono sovrapponibili tra loro: se osserviamo la mano destra allo specchio nell'immagine riflessa non vediamo la mano destra ma la mano sinistra.

Le molecole che dimostrano attività ottica (enantiomeri) si distinguono con un segno + (anche con **R** o con **d**) se **destrogiro** o con un segno - (anche con **S** o con **l**) se **levogiro**.

Se prendiamo un campione di una sostanza con un solo enantiomero, le molecole, essendo orientate tutte allo stesso modo, provocheranno una rotazione del piano della luce polarizzata, che attraversa il campione, nella medesima direzione.

Se la sostanza in esame è **achirale**, cioè non otticamente attiva, conterrà molecole con orientamenti diversi: per ogni molecola che ruota il piano della luce

polarizzata in senso **destrogiro** ce ne sarà un'altra con orientamento speculare, che ruoterà il piano nel verso opposto, cioè **levogiro**, compensando così la prima rotazione. La luce polarizzata attraverserà così il preparato senza che esso presenti attività ottica: non si osserverà alcuna variazione della direzione del piano della luce stessa.

La miscela costituita dal 50% di ciascuno dei due enantiomeri viene detta **racemo**, non presenta attività ottica e si rappresenta con i simboli (RS), (dl) o ( $\pm$ ).

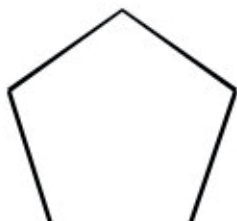
I due isomeri che costituiscono un racemo non possono essere separati con i metodi ordinari, quali la distillazione, la cristallizzazione frazionata ecc., ma bisognerà ricorrere a procedimenti particolari, che comportano l'uso di agenti a loro volta otticamente attivi.

La simmetria ottica è importantissima soprattutto nello studio di molecole con un ruolo biologico. Le molecole presenti negli organismi viventi, come per esempio quelle degli amminoacidi, che compongono le proteine, del glucosio, degli altri carboidrati, degli ormoni ecc., contengono quasi sempre uno o più centri di asimmetria, per la presenza di atomi di carbonio asimmetrico.

Gli amminoacidi delle proteine presentano un centro di asimmetria in una configurazione, che è identico in tutti gli organismi viventi, dai microrganismi ai mammiferi, in cui è presente solo la forma **levogira** dei diversi amminoacidi. Solo nei tessuti prodotti da tumori maligni possono, in parte, rinvenirsi amminoacidi a configurazione invertita (destrogiro) rispetto a quella normale.

La configurazione dei centri di asimmetria dei diversi composti viene utilizzata per ordinare tali composti in **serie** dette **steriche**: il glucosio naturale, per esempio, si indica come D-glucosio, per precisare la sua appartenenza alla serie sterica destrogira.

Anche composti non biologici, come alcuni polimeri di interesse industriale, presentano questo tipo di stereoisomeria: un esempio è quello del polipropilene detto isotattico, nel quale i centri di asimmetria hanno tutti un'uguale configurazione, che presenta requisiti meccanici notevolmente migliori rispetto a quelli del polipropilene di altro tipo.



a



b



c

■ Il ciclopentano: a) l'anello; b) il modello a bastoncini e sfere; c) la conformazione a busta.

b) Gli **isomeri conformazionali** derivano dalla diversa disposizione degli atomi nello spazio provocata dalla loro possibilità di **ruotare intorno al legame semplice C — C** e di potersi interconvertire, da una forma all'altra, senza rottura di legami, con poca energia e anche a temperatura ambiente: non sono fisicamente separabili.

Se prendiamo per esempio due cicloalcani possiamo meglio interpretare questo tipo di isomeria. I cicloalcani con più di tre atomi di carbonio non sono mai planari e hanno conformazioni ripiegate complessivamente più stabili. Nel ciclobutano e nel ciclopentano le loro molecole si presentano in forte tensione perché, in entrambi i casi, gli angoli di legame C — C hanno valori troppo diversi dal valore dell'angolo tetraedrico ( $109,5^\circ$ ), caratteristico dell'ibridazione  $sp^3$ . Per questo motivo questi composti si dimostrano molto reattivi e i loro anelli si rompono dando reazioni di addizione.

Ciclopentano e cicloesano sono, invece, stabili grazie al naturale ripiegamento dell'anello, che porta gli angoli di legame dell'anello a valori prossimi a quelli tetraedrici.

Se il ciclopentano fosse piano non avrebbe tensione angolare, tra gli atomi di carbonio dell'anello, ma avrebbe comunque una considerevole tensione torsionale, per la presenza delle 5 coppie di idrogeni legate ai carboni, che tendono a distanziarsi tra loro.

Per questo motivo il ciclopentano assume una conformazione "a busta", in cui l'aumento di tensione angolare bilancia la diminuzione di tensione torsionale.

Nel caso del cicloesano, invece, l'anello esatomico, per la tensione angolare, può assumere tre diverse **conformazioni**: "a sedia", "twist" (a treccia) o "a barca", tutte forme in cui si annullano le tensioni angolari.

■ Le tre possibili conformazioni del cicloesano.



Sedia

Twist  
(a treccia)

Barca

La conformazione "a sedia" è, delle tre, la più stabile: in essa tutti gli angoli tra gli atomi di carbonio dell'anello sono di  $109,5^\circ$  e tutti gli atomi di idrogeno, che si trovano su atomi di carbonio adiacenti, sono perfettamente sfalsati.



■ Modello a sfere e bastoncini del cicloesano.