

# Chimica organica: stereoisomeria ottica • Capitolo C4

## VERIFICA LE TUE CONOSCENZE

- |            |            |            |             |             |
|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| <b>1</b> A | <b>4</b> A | <b>7</b> C | <b>10</b> D | <b>13</b> D |
| <b>2</b> B | <b>5</b> C | <b>8</b> A | <b>11</b> C | <b>14</b> B |
| <b>3</b> D | <b>6</b> C | <b>9</b> B | <b>12</b> B |             |

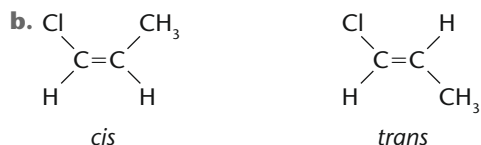
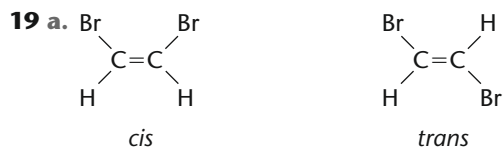
## VERIFICA LE TUE ABILITÀ

**15** Un carbonio *asimmetrico* è un atomo di carbonio ibridato  $sp^3$ , che presenta quattro sostituenti diversi tra loro, costituisce un centro stereogenico ed è privo di elementi di simmetria, perciò viene definito chirale.

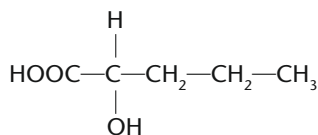
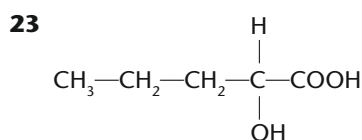
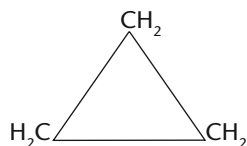
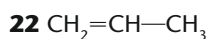
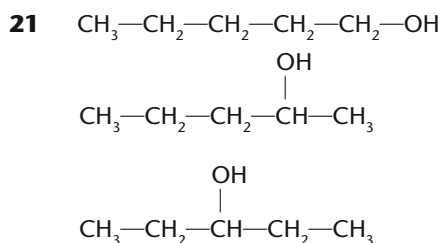
- 16** a. chirale  
b. achirale  
c. achirale

**17** Hanno centri stereogeni i composti **a.**, **c.** e **f.**

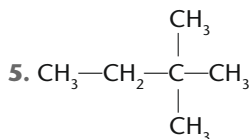
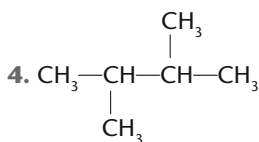
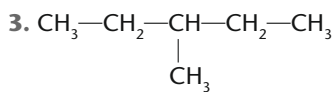
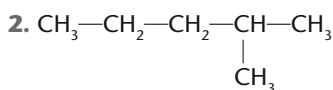
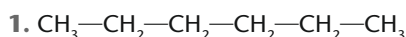
- 18 a.**  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHCl}_2$        $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2\text{Cl}$   
 $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$        $\text{CH}_3\text{—CCl}_2\text{—CH}_3$   
**b.**  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{I}$        $\text{CH}_3\text{—CHI—CH}_3$



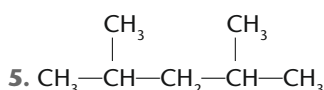
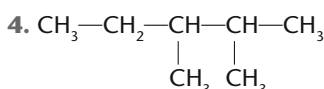
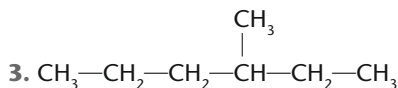
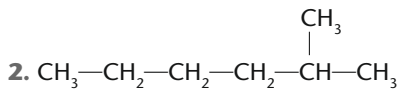
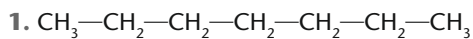
- 20 a.**  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$   
 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_3$   
**b.**  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$   
 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$

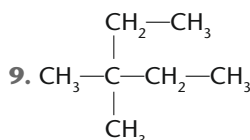
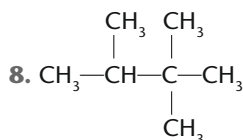
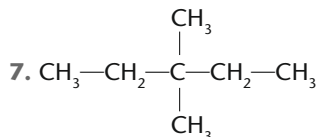
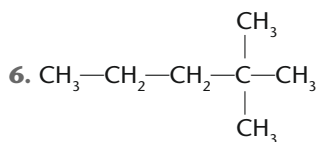


**24 a.** (5 isomeri)

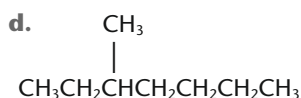
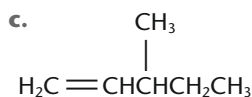
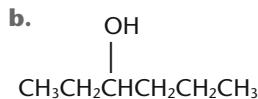
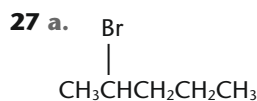
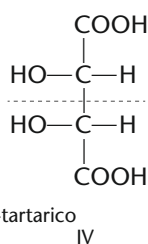
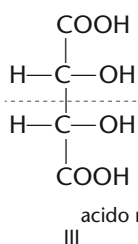
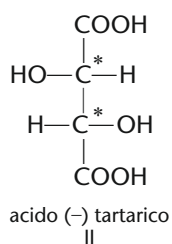
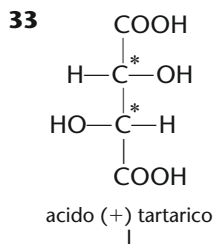
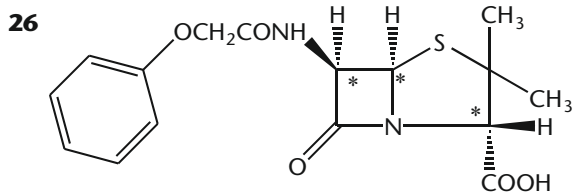
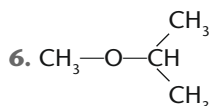
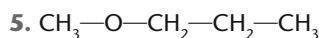
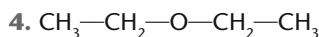
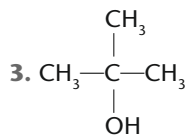
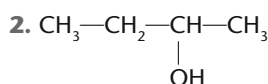
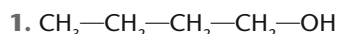


**b.** (9 isomeri)





25 (6 isomeri)



28  $c = \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ mL}} = 0,01 \text{ g/mL}$

$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c} = \frac{1,33}{2 \cdot 0,01} = 66,5^\circ$

29 Nelle forme meso che presenta, per esempio, l'acido tartarico esiste un piano di simmetria che permette di ruotare la molecola di 180° per ottenere la sua immagine speculare; in tal modo non viene rispettata la condizione di chiralità e la molecola è otticamente inattiva.

30 Si chiamano enantiomeri quegli stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare dell'altro, ma non sono sovrapponibili. I diastereoisomeri, invece, sono stereoisomeri che non sono immagini speculari l'uno dell'altro.

31 L'ordine di priorità CIP è riferito ai quattro sostituenti legati allo stereocentro e viene assegnato in base al numero atomico dell'atomo legato direttamente al centro stereogenico: all'atomo con numero atomico maggiore viene data priorità maggiore.

32 Nella convenzione relativa D,L le molecole vengono osservate nella loro struttura proiettata sul piano; invece, nella convenzione assoluta R,S, le molecole vengono osservate nella loro reale struttura tridimensionale.

**34** L-gliceraldeide o S-gliceraldeide; acido L-lattico o acido S-lattico; D-serina o R-serina.

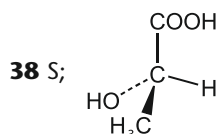
**35**  $-\text{Br} > -\text{CH}_2-\text{CH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$

**36 a.**  $-\text{NH}_2 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$

**b.**  $-\text{F} > -\text{OCH}_3 > -\text{OH} > -\text{CH}_2\text{OH}$

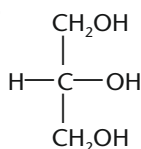
**c.**  $-\text{OCH}_3 > -\text{OH} > -\text{NHCH}_3 > -\text{CH}_2\text{NH}_2$

**37** Ha priorità più alta il gruppo vinile.

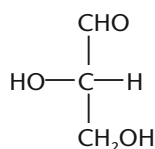


**39** No; sì; no; no; sì.

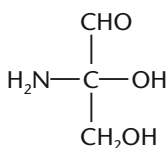
**40**



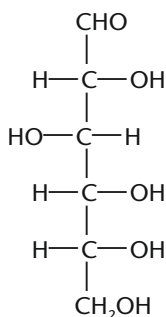
**a.** glicerolo



**b.** L-gliceraldeide



**c.** L-serina



**d.** D-glucosio

**41** Nessuna delle tre proiezioni di Fischer ha la stessa configurazione di A. Sono tutte proiezioni di Fischer dell'enantiomero di A.

**42 a.** Se un fascio di luce attraversa un materiale cosiddetto polarizzante, la luce trasmessa vibra in un solo piano, quello parallelo alla direzione di polarizzazione. Si ottiene così un raggio di luce polarizzata che oscilla in un unico piano di vibrazione.

**b.** Il potere rotatorio è l'entità della rotazione del piano della luce polarizzata.

**c.** L'attività ottica è la proprietà di una molecola di ruotare di un certo angolo il piano dove vibra un fascio di luce linearmente polarizzato.

**43 a.** Le proiezioni di Fischer stabiliscono delle convenzioni che permettono di rappresentare la struttura tridimensionale di una molecola nelle due dimensioni in modo inequivocabile.

**b.** Gli enantiomeri sono due stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare dell'altro, ma non sono sovrapponibili.

**c.** I diastereoisomeri sono stereoisomeri che non sono immagini speculari l'uno dell'altro.

**44 a.** La convenzione Fischer-Rosanoff prende come molecola di riferimento la gliceraldeide e la rappresenta in base alle proiezioni di Fischer. Lo stereodescrittore D viene assegnato alla configurazione in cui il gruppo  $-\text{OH}$  del centro stereogenico è a destra, mentre L viene assegnato a quella con il gruppo  $-\text{OH}$  a sinistra.

**b.** La convenzione assoluta R,S di Cahn, Ingold e Prelog considera la molecola nella sua reale struttura tridimensionale e si basa sull'ordine di priorità CIP. Rispetto alla gliceraldeide, in base alla priorità CIP, si ha per primo il gruppo  $-\text{OH}$ , per secondo il gruppo  $-\text{CHO}$ , per terzo il gruppo  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , infine  $-\text{H}$ . Si orienta la molecola in modo che il sostituito a priorità CIP minore sia dalla parte opposta rispetto all'osservatore; gli altri tre sostituenti sono rivolti verso l'osservatore. Considerando questi tre sostituenti, se per procedere dal sostituito a priorità maggiore fino a quello a priorità minore si gira in senso orario, si assegna allo stereocentro la configurazione R (rectus); altrimenti, se si ruota in senso antiorario, gli si assegna la configurazione S (sinister).

**c.** Quando ci si riferisce alla simmetria di una molecola, si devono considerare gli elementi di simmetria, fra cui si distinguono quelli di primo e di secondo ordine. L'elemento di simmetria di primo ordine è la presenza di un asse di rotazione. Gli elementi di simmetria di secondo ordine sono il piano di simmetria, il centro di simmetria e l'asse di roto-riflessione. Se non è rispettato neanche l'elemento di simmetria di primo ordine, la molecola è asimmetrica: una molecola asimmetrica è chirale.

**d.** Nell'isomeria strutturale gli isomeri sono composti dagli stessi atomi, ma differiscono per il rapporto che essi hanno tra loro all'interno della molecola e quindi per la struttura. Si distinguono l'isomeria strutturale di catena, l'isomeria strutturale di posizione e l'isomeria strutturale funzionale. La stereoisomeria, invece, si riferisce a molecole che, pur mantenendo lo stesso rapporto tra gli atomi all'interno della molecola, differiscono tra loro per la diversa disposizione degli atomi o dei gruppi di atomi nello spazio. Si distinguono la stereoisomeria conformazionale e la stereoisomeria configurazionale, la quale a sua volta è suddivisa in isomeria cis/trans, detta anche isomeria geometrica, ed enantiomeria, detta anche stereoisomeria ottica.

**45 a.** Esistono molti casi in cui la convenzione relativa  $D,L$  non può essere applicata: per esempio, quello in cui la molecola non ha un'estremità più ossidata dell'altra nella catena carboniosa e non può essere orientata in modo inequivocabile, per cui non ha senso definire gruppi disposti a destra o a sinistra. In tali casi si ricorre alla convenzione assoluta  $R,S$  che può essere applicata a ogni stereoisomero ma, nel caso di composti organici come amminoacidi e monosaccaridi, si preferisce la convenzione  $D,L$  per la sua maggiore semplicità.

**b.** La convenzione relativa  $D,L$  viene preferibilmente utilizzata in campo biochimico in composti organici come gli amminoacidi e i monosaccaridi. Negli amminoacidi, scritta la molecola in base alla convenzione Fischer-Rosanoff, si guarda la posizione del gruppo  $-NH_2$  rispetto alla

catena verticale di atomi di carbonio; si prende come riferimento la serina, data la sua somiglianza con l'aldeide glicerica. Per quanto riguarda i monosaccaridi, che invece presentano più di uno stereocentro, il modo più rigoroso di assegnare uno stereodescrittore sarebbe quello di indicare la configurazione di ogni atomo di carbonio in base alla convenzione assoluta  $R,S$ .

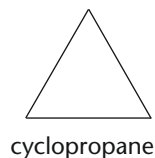
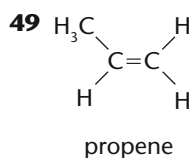
**c.** Un *centro chirale* è un atomo che è legato a quattro sostituenti diversi tra loro; viene definito centro stereogenico o stereocentro. L'*attività ottica* è una proprietà fisica che permette di distinguere due enantiomeri tra loro e consiste nella proprietà di una molecola di ruotare in un certo angolo il piano dove vibra un fascio di luce linearmente polarizzato. Una *forma meso* è una molecola che presenta un piano di simmetria.

### ✚ TEST YOURSELF

**46 D**

**47** Enantiomers are stereoisomers which are mirror images of each other but they are not superimposable upon one another. Diastereomers are stereoisomers which are not superimposable and also are not mirror images of each other.

**48** Epimers are stereoisomers which differ in configuration of only one stereogenic centre.



### VERSO L'UNIVERSITÀ

**50 A**

**51 C**

### VERSO L'ESAME

#### DEFINISCI

**53 a.** Uno *stereocentro* è rappresentato da un atomo di carbonio con ibridazione  $sp^3$ , in cui i quattro sostituenti legati a esso sono tutti diversi tra loro.

**b.** Gli *enantiomeri* sono due stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare dell'altro, ma non sono sovrapponibili.

**c.** Se un fascio di luce attraversa un materiale cosiddetto polarizzante, la luce trasmessa vibra in un solo piano, quello parallelo alla direzione di polarizzazione. Si ottiene così un raggio di *luce polarizzata* che oscilla in un unico piano di vibrazione.

**d.** L'entità della rotazione del piano della luce polarizzata è detta potere rotatorio e si definisce *potere rotatorio specifico* la rotazione osservata con un campione di concentrazione di 1 g/mL, con un cammino ottico di 1 dm, alla temperatura di 20 °C, utilizzando una luce con lunghezza d'onda di circa 589 nm.

**e.** I *diastereoisomeri* sono stereoisomeri che non sono immagini speculari l'uno dell'altro.

**f.** Una *molecola chirale* è una molecola asimmetrica in cui non viene rispettato neanche l'elemento di simmetria di primo ordine.

#### OSSERVA E CLASSIFICA

**54** Coltello e forchetta non sono l'uno l'immagine speculare dell'altro; le altre coppie sono immagini speculari ma la saliera e la pepiera e le lenti a contatto destra e sinistra sono sovrapponibili, per cui sono oggetti chirali solo gli occhi, le ali di farfalla e il paio di scarpe.

#### ANALIZZA E IPOTIZZA

**55** Miscela:

**a.** 50% A + 50% B: nessuna attività ottica (racemo);

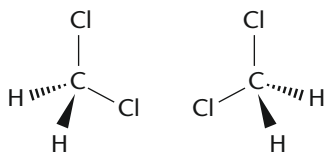
**b.** 25% A + 75% B: levogira;

**c.** 25% B + 75% A: destrogira.

### SPIEGA

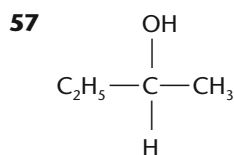
**56 a.** Le molecole A e B sembrano isomeri perché i due atomi di cloro (o i due atomi di idrogeno) in A sono orientati in direzioni opposte e formano un angolo di  $180^\circ$ , mentre in B formano un angolo di  $90^\circ$ .

**b.** In realtà il cloruro di metilene è un'unica molecola a geometria tetraedrica in cui l'atomo di carbonio è centrale e i due atomi di cloro e i due atomi di idrogeno sono disposti ai vertici del tetraedro, come nella molecola di metano.



**c.** Come si può notare, le due molecole non presentano enantiomeria, poiché sono immagini speculari sovrapponibili.

### IPOTIZZA E RAPPRESENTA



Il 2-butanolo è otticamente attivo perché presenta uno stereocentro in cui l'atomo di carbonio è legato a quattro sostituenti diversi e quindi è chirale.

### ANALIZZA E DEDUCI

**58 a.** Considerando l'ordine di priorità CIP si ha:  $-\text{CO}_2\text{H} > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ , per cui si tratta dell'enantiomero *S*.

**b.** Semplicemente osservando una struttura disegnata su un foglio, non è possibile prevedere se ruoterà il piano della luce polarizzata verso destra o sinistra; la proprietà può essere determinata solo per via sperimentale.

### SPIEGA

**59 a.** La notazione *L* deriva dalla convenzione *D,L*, relativa, in cui lo stereodescrittore *L* viene assegnato alla formula di proiezione dell'acido lattico che presenta l'ossidrile a sinistra. La notazione *S* deriva dalla convenzione assoluta *R,S*; in cui si assegna allo stereocentro la configurazione *S* perché, in base all'ordine di priorità CIP, si ruota in senso antiorario.

**b.** È preferibile utilizzare la convenzione assoluta, poiché nella convenzione relativa *D,L* le molecole vengono osservate nella loro struttura proiettata su un piano, invece nella convenzione assoluta *R,S* le molecole vengono osservate nella loro reale struttura tridimensionale.