

OPERAZIONI ed ELEMENTI di SIMMETRIA

Una **operazione di simmetria** è un'azione che lascia immutato l'oggetto a cui si applica. A una operazione di simmetria è associato uno o più elementi di simmetria. Le principali sono:

Identità: indicata con E , corrisponde a una operazione unitaria. L'elemento di simmetria può essere considerato la molecola stessa; questa operazione è caratteristica di tutte le molecole.

Rotazione n-aria: è l'operazione associata all'asse di rotazione n-ario.

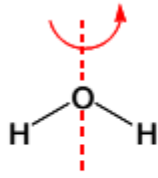
Riflessione: è l'operazione associata al piano di simmetria. Si indica con σ

Inversione: è l'operazione prodotta proiettando ciascun punto della molecola nella direzione opposta equidistante dal centro di inversione. Si indica con i

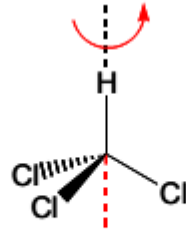
Rotazione impropria: operazione composta ottenuta in seguito a una rotazione n-aria seguita da una riflessione perpendicolare all'asse di rotazione. Si indica con S_n

Elemento	Operazione	Simbolo
Asse di rotazione semplice	Rotazione	C
Piano di riflessione	Riflessione	σ
Asse di roto-riflessione	Rotazione/Riflessione	S
Centro di inversione	Inversione	i

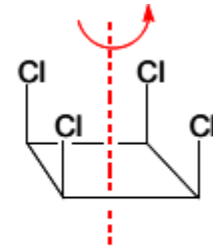
ESEMPI...



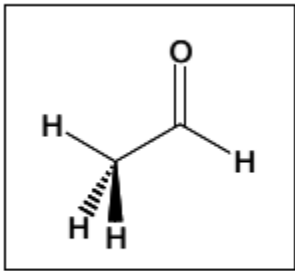
C₂



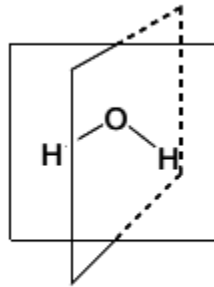
C₃



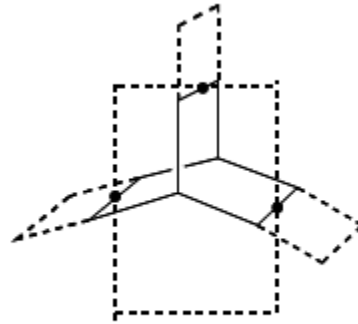
C₄



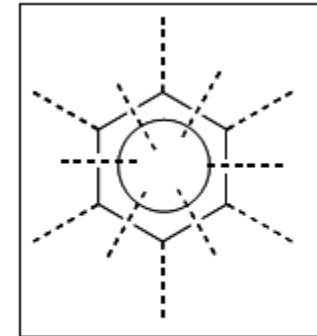
1σ



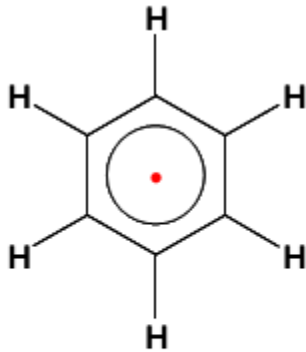
2σ



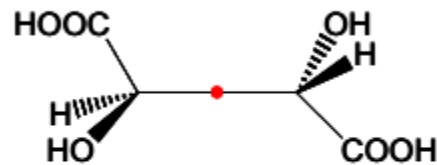
4σ



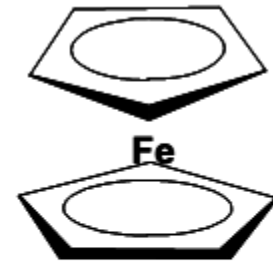
7σ



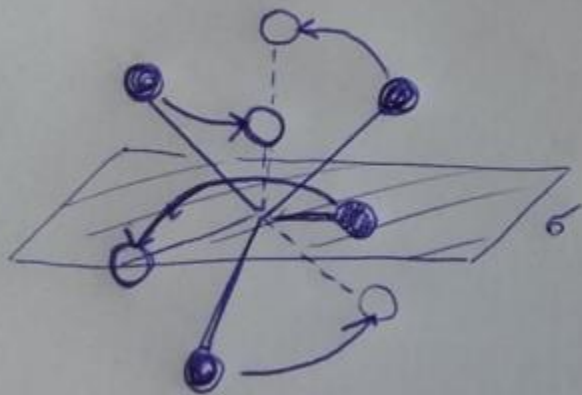
i nel vuoto



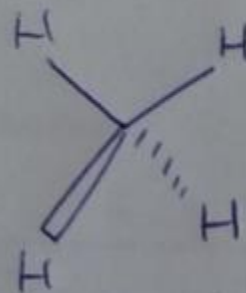
i su un legame



i su un atomo



S_4



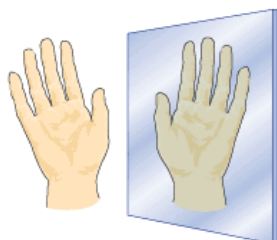
$\equiv CH_4$

CHIRALITA'

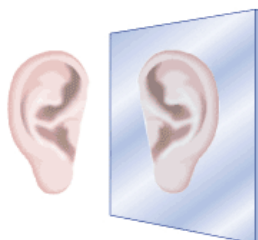
La **chiralità** (dal greco χείρ, "mano") è la proprietà di un oggetto rigido (o di una disposizione spaziale di punti o atomi) di essere non sovrapponibile alla sua immagine speculare.

E' detta **chirale** una molecola non sovrapponibile alla propria immagine speculare nelle tre dimensioni.

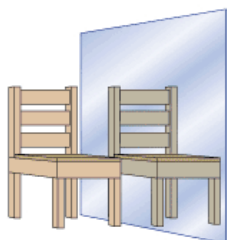
oggetti chirali



mano destra mano sinistra



oggetti achirali



◀ **Figura 5.1**

Usa uno specchio per verificare la chiralità. Un oggetto chirale non è lo stesso della sua immagine speculare – essi non sono sovrapponibili. Un oggetto achirale è uguale alla sua immagine speculare – essi sono sovrapponibili.

Una molecola è chirale se tra i suoi elementi di simmetria non vi è alcun **asse di rotazione improprio**

Al contrario, una molecola sovrapponibile alla propria immagine speculare (e che possiede un asse di rotazione improprio) nelle tre dimensioni è detta **achirale**

Due immagini speculari **NON** sovrapponibili sono chiamate **enantiomeri**

È frequentissimo commettere l'errore di descrivere la chiralità come proprietà puntuale: non esiste un atomo (o un punto) che sia chirale, bensì la chiralità è una proprietà appartenente alla molecola (o a un oggetto in generale). Ad esempio, citando un caso tipico in chimica organica, **un carbonio che porti quattro sostituenti diversi**, e faccia parte di una molecola chirale, è correttamente definibile come carbonio stereogenico (e NON chirale). In una molecola chirale tutti gli atomi che la costituiscono sono opportunamente definibili "chirotopici"

MOLECOLA ACHIRALE: NON DISTINGUIBILI LE IMMAGINI SPECULARI

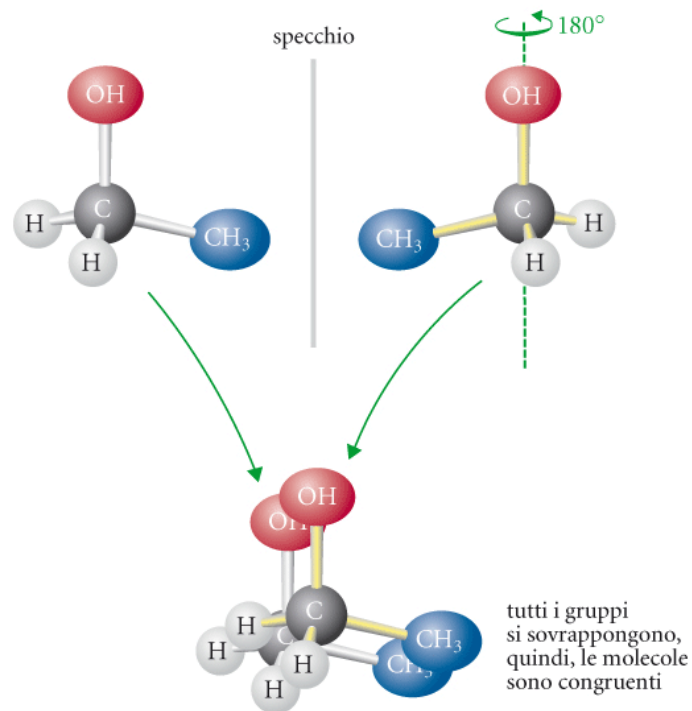


Figura 6.1 Confronto tra l'etanolo e la sua immagine speculare per stabilirne la congruenza. Un'immagine speculare è disegnata con i legami in giallo per distinguerla dall'altra. Sovrapponendo i carboni centrali, i gruppi CH_3 e gli OH delle due molecole, ne consegue che anche gli atomi di idrogeno si sovrappongono. Nota che questa sovrapposizione richiede la rotazione di una delle due molecole nello spazio.

MOLECOLA CHIRALE: DISTINGUIBILI LE IMMAGINI SPECULARI

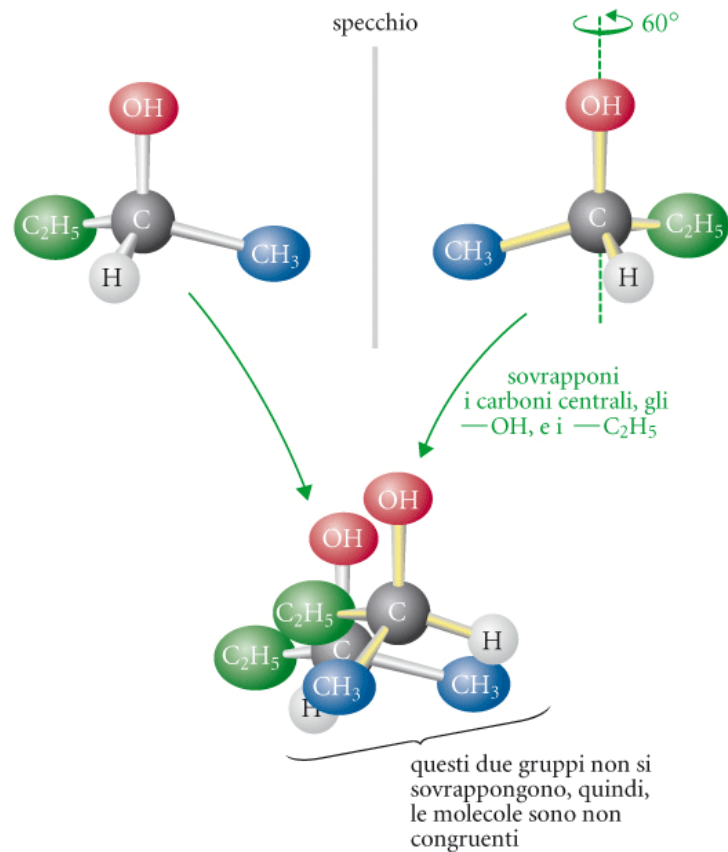
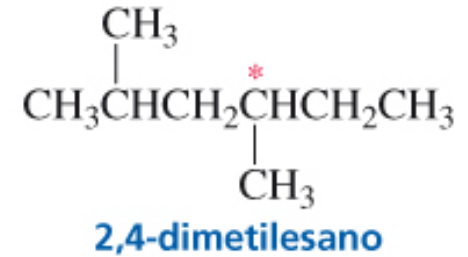
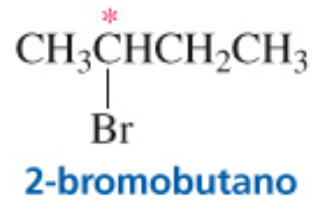
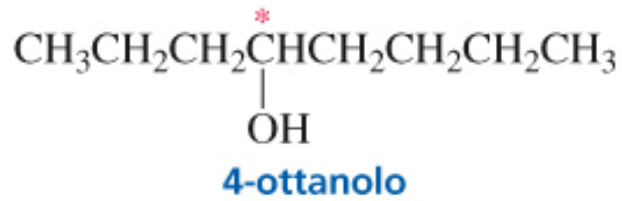
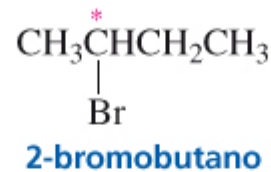


Figura 6.2 Confronto tra il 2-butanolo e la sua immagine speculare per stabilirne la congruenza. Come in Fig. 6.1, i legami di un'immagine speculare sono gialli. Quando il carbonio centrale e due qualsiasi dei gruppi a esso legati (in questa figura OH e C₂H₅) vengono sovrapposti, i rimanenti gruppi *non* si sovrappongono.

STEREOCENTRI AL CARBONIO



Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES



i due stereoisomeri del 2-bromobutano
enantiomeri

ENANTIOMERI e DIASTEREOISOMERI

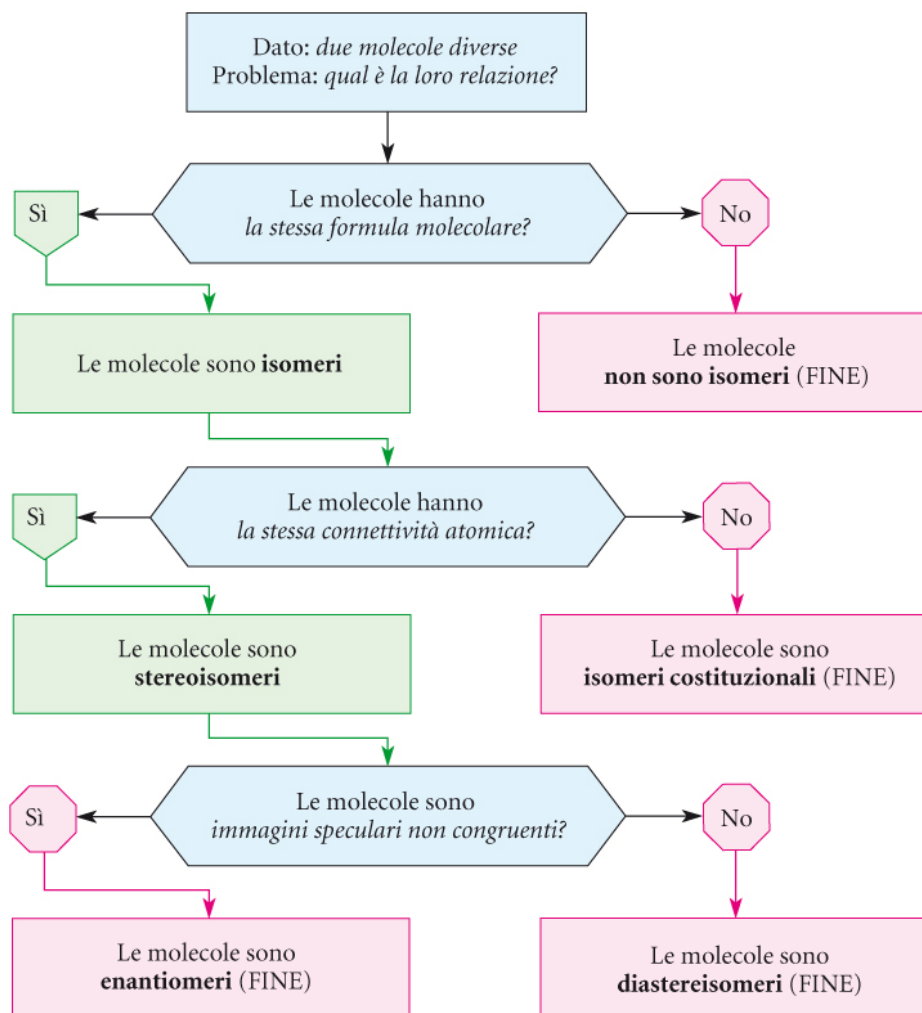


Figura 6.11 Metodo sistematico per analizzare la relazione tra due molecole non identiche. Data una coppia di molecole, spostati dall'alto dello schema verso il basso, ponendoti ciascuna domanda nell'ordine e seguendo le diramazioni appropriate. Quando giungi a una casella rossa con la scritta "FINE", la relazione isomerica è determinata.

IN CHE TERMINI DIFFERISCONO DUE ENANTIOMERI???

Tutte le proprietà chimico-fisiche sono uguali TRANNE nel caso in cui la proprietà in questione derivi da una interazione con un «oggetto» chirale.

SONO UGUALI per 2 enantiomeri le seguenti proprietà (ne citiamo solo alcune):
p.f.; p.eb, reattività in genere, solubilità in solventi achirali , ecc...

Due enantiomeri **DIFFERISCONO** per :

- 1) Interazione con la luce polarizzata linearmente (POTERE OTTICO ROTATORIO)
- 2) Interazione con solventi chirali (SOLUBILITA' in SOLVENTI CHIRALI)
- 3) Reattività o interazioni con substrati chirali (REAZIONI o INTERAZIONI ENANTIOSELETTIVE)

Una miscela 50:50 di due enantiomeri si chiama **RACEMO**

POTERE OTTICO ROTATORIO

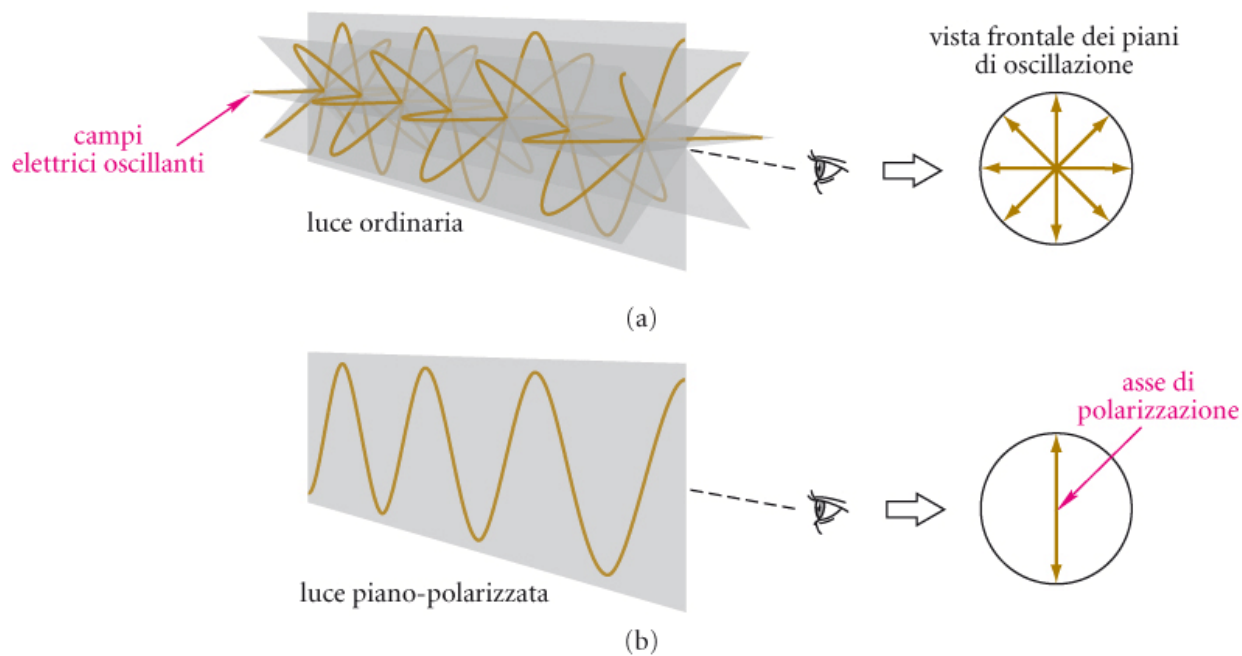
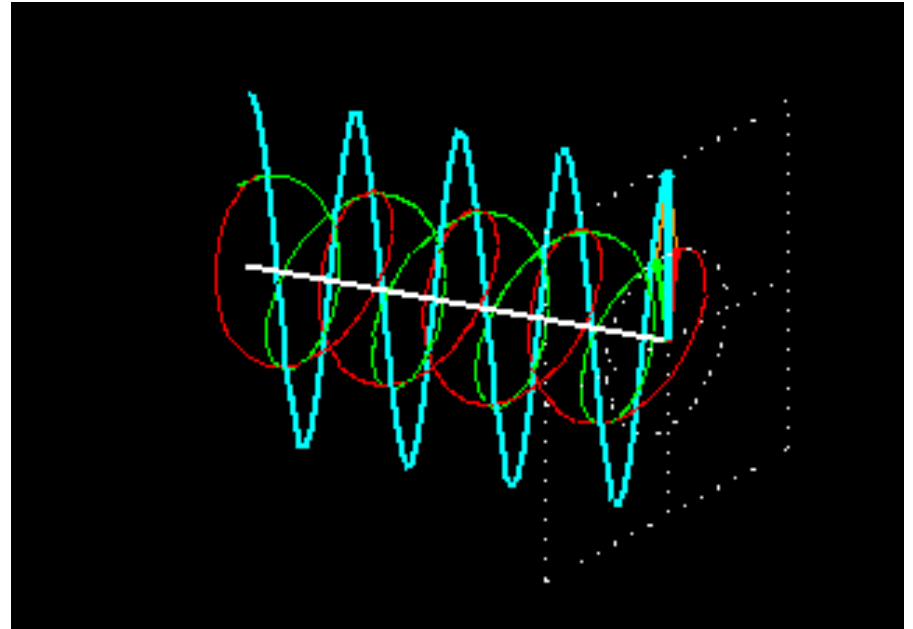
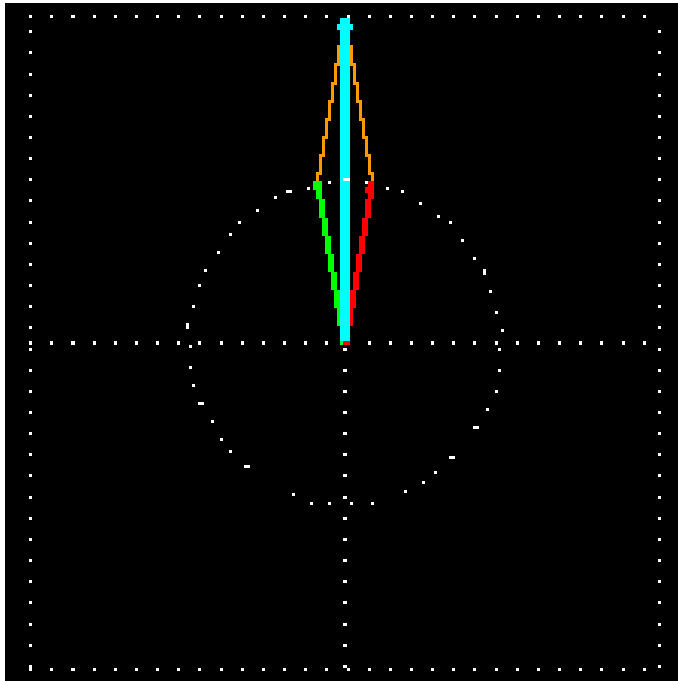


Figura 6.6 (a) La luce ordinaria ha campi elettrici oscillanti in tutti i possibili piani. (Sono mostrati solo quattro di questi piani.) (b) Nella luce piano-polarizzata il campo elettrico oscillante è confinato in un solo piano, che definisce l'asse di polarizzazione.

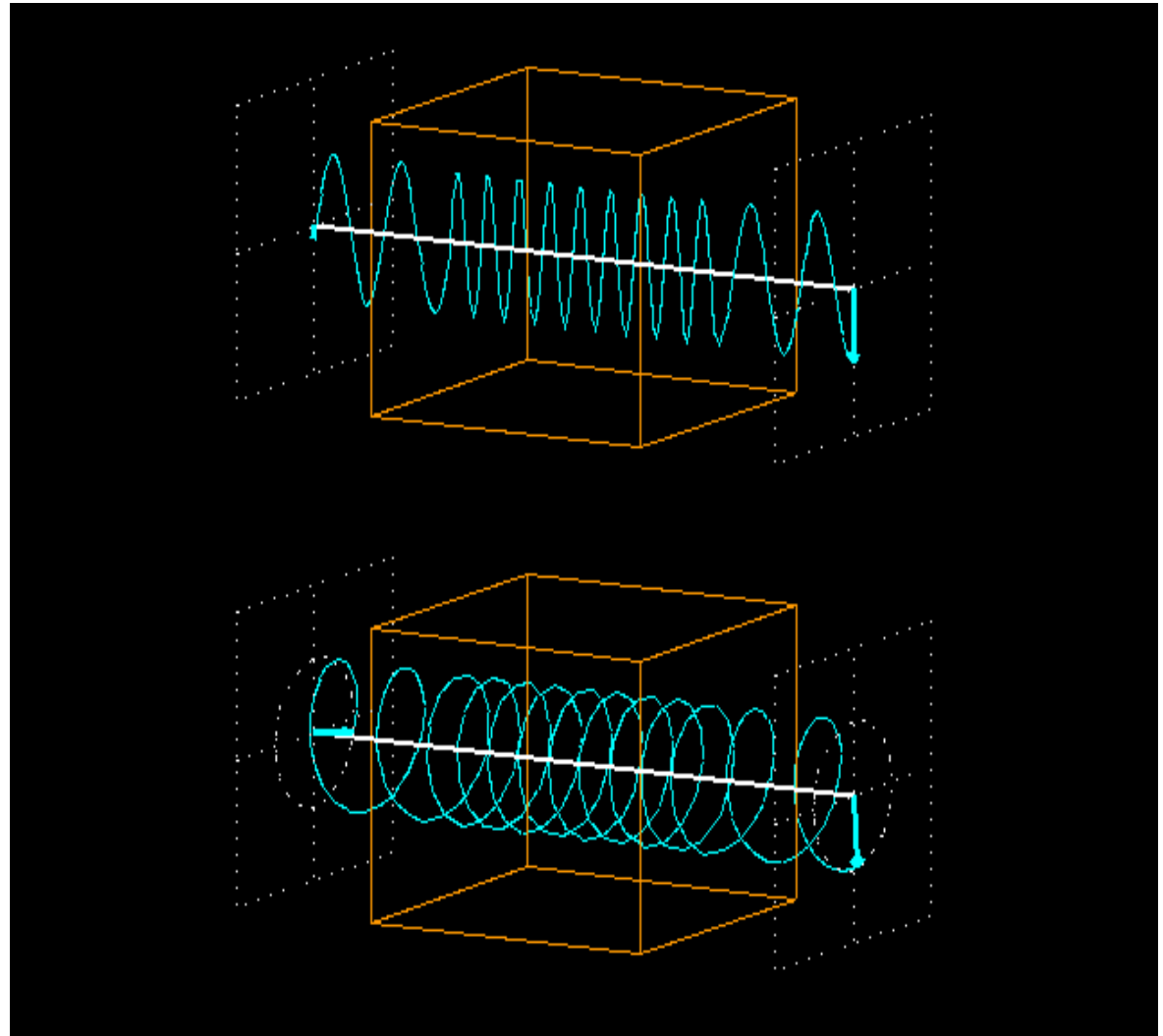
Una radiazione polarizzata linearmente va vista come la somma di due onde polarizzate circolarmente, una sinistrorsa e una destrorsa.



Luce polarizzata in un mezzo rifrangente

Luce piano-polarizzata in un mezzo in grado di rallentarla. La luce che ne risulterà ha la stessa frequenza di quella incidente ma varierà nella lunghezza d'onda ($\lambda v=c$)

Stesso discorso per la luce circolarmente-polarizzata



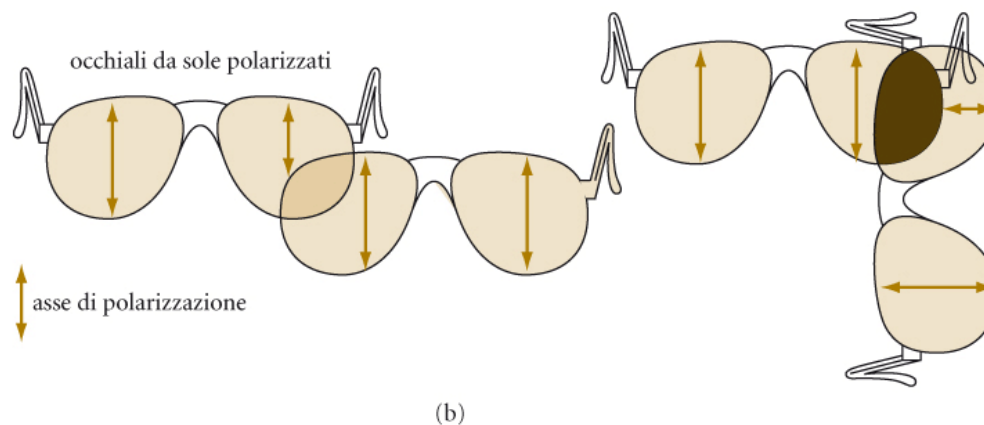
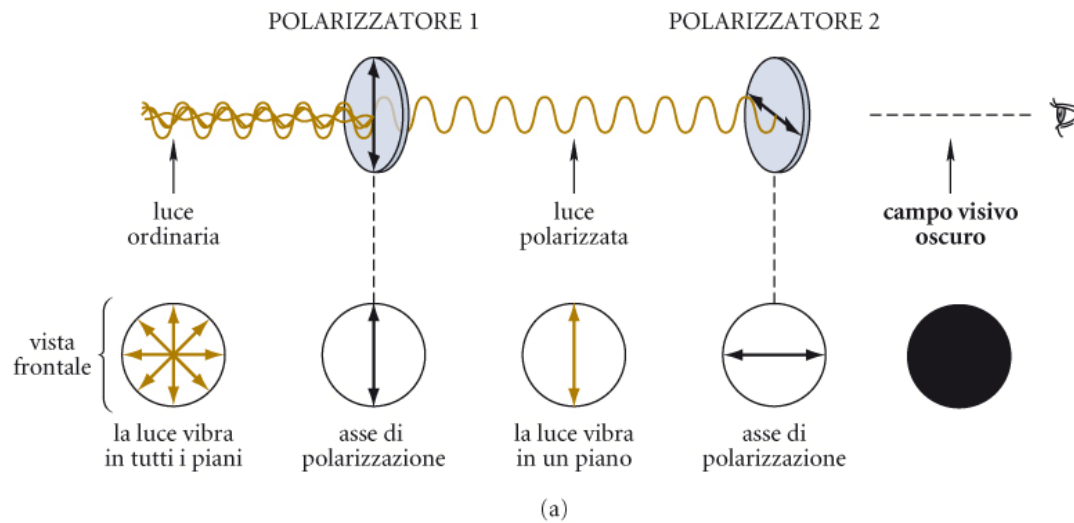


Figura 6.7 (a) Se gli assi di polarizzazione dei due polarizzatori sono perpendicolari, nessuna luce passa attraverso il secondo polarizzatore. (b) Lo stesso fenomeno può essere osservato usando due occhiali da sole polarizzati (lenti polaroid).

POTERE OTTICO ROTATORIO: IL POLARIMETRO

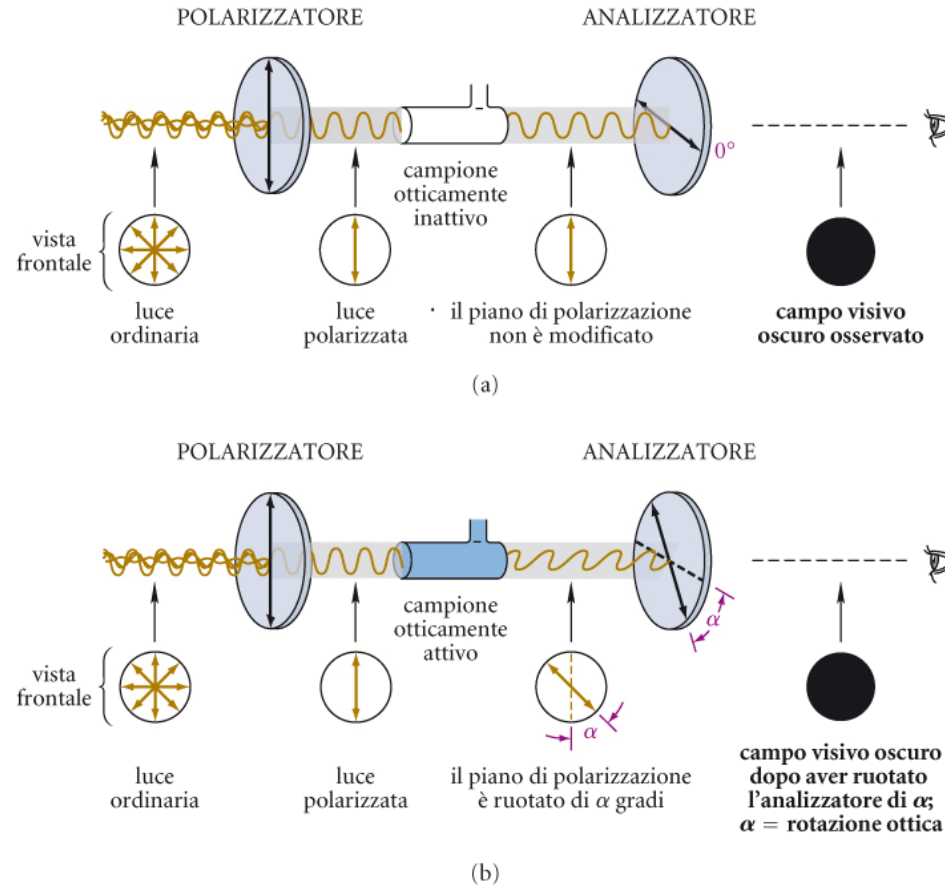
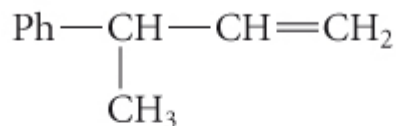


Figura 6.8 Determinazione della rotazione ottica in un semplice polarimetro. (a) Inizialmente, viene stabilita la condizione di riferimento di rotazione zero, corrispondente al campo visivo oscuro. (b) Successivamente, la luce polarizzata viene fatta passare attraverso un campione otticamente attivo, con una rotazione osservata α . L'analizzatore viene ruotato per stabilire nuovamente la condizione di campo visivo oscuro. La rotazione ottica α può essere letta sulla scala calibrata dell'analizzatore.

Sostanza otticamente attiva **rallenta selettivamente** una delle due componenti della luce polarizzata circolarmente

POTERE OTTICO ROTATORIO SPECIFICO

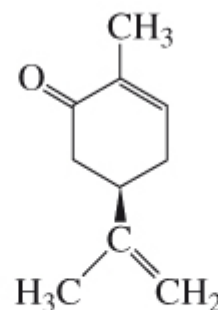
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$



l'enantiomero *R* ha $[\alpha]_D^{22} = -6.39$ gradi mL g⁻¹ dm⁻¹

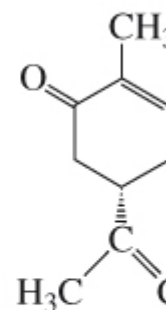


Loudon
Chimica Organica
Edises



(R)-(-)-carvone
olio di menta

$$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = -62.5$$

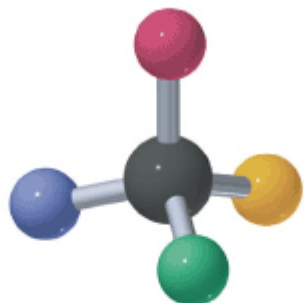


(S)-(+)-carvone
olio di semi di cumino

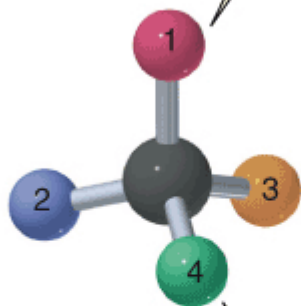
$$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = +62.5$$

N.B. Come sono i poteri ottici specifici per 2 enantiomeri? E per un **RACEMO**??? E per una molecola **ACHIRALE**???

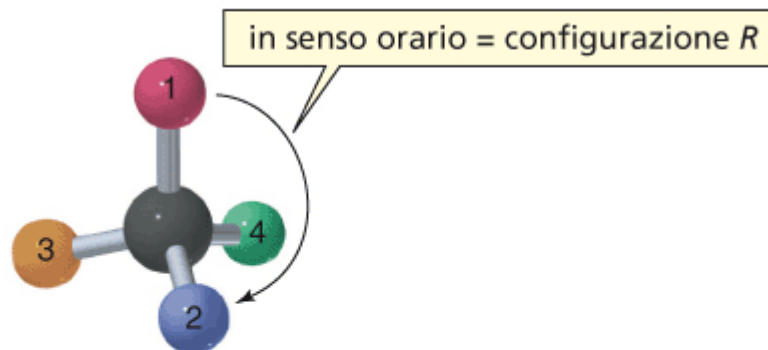
NOMENCLATURA DI CAHN-INGOLD-PRELOG (C-I-P)



questo ha la priorità maggiore



questo ha la priorità minore



Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES

**PRIORITA' DEFINITA IN BASE AL NUMERO ATOMICO dell'ATOMO in questione.
Si procede fino alla prima differenza!**

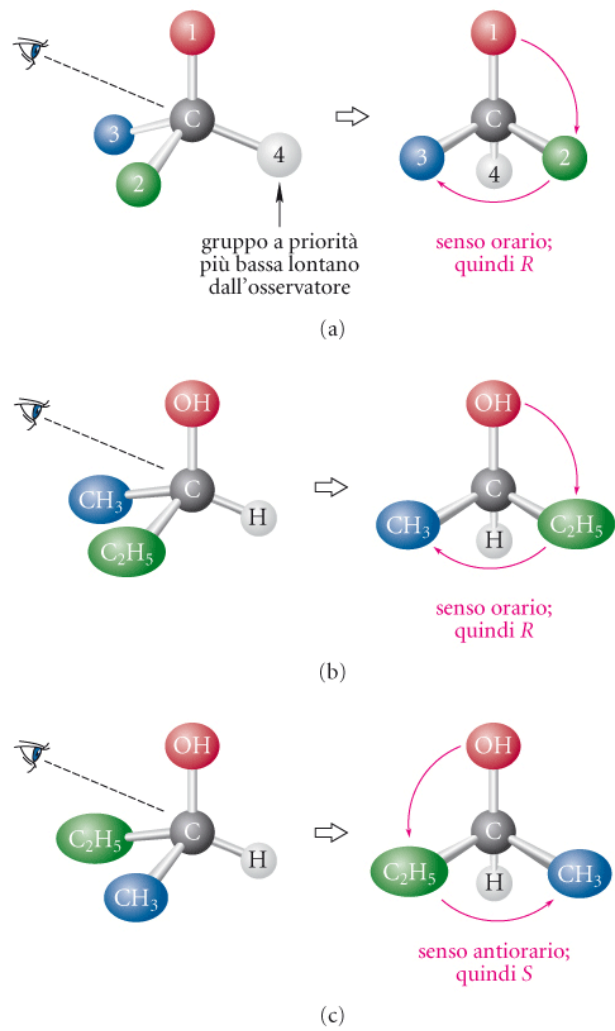
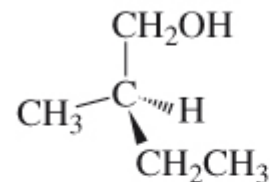
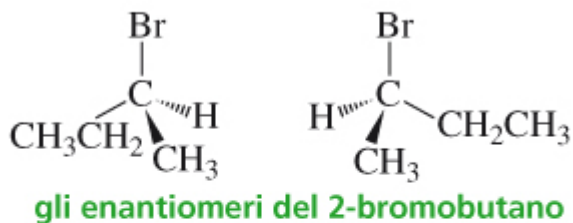


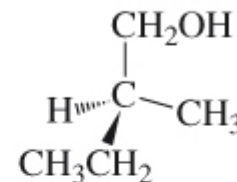
Figura 6.5 Utilizzo del sistema di Cahn-Ingold-Prelog per indicare la stereochimica di (a) un generico atomo di carbonio asimmetrico, (b) (*R*)-2-butanolo, (c) (*S*)-2-butanolo. La direzione dell'osservazione in ogni parte è indicata da un occhio e a destra è illustrato cosa vede l'osservatore. La priorità 1 è la più alta e la priorità 4 è la più bassa.

Esercizi di attribuzione...



(R)-2-metil-1-butano

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = +5.75$$

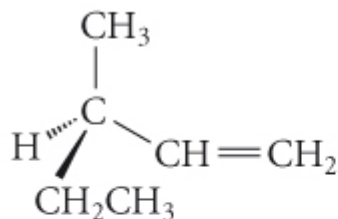


(S)-2-metil-1-butano

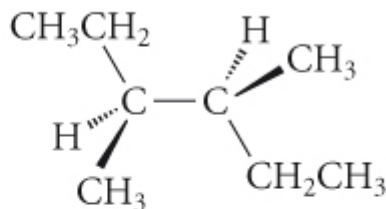
$$[\alpha]_{\text{D}}^{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = -5.75$$



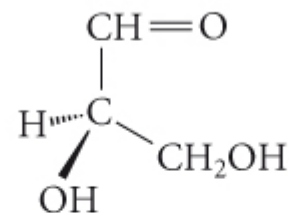
Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES



(R)-3-metil-1-pentene



(3S,4S)-3,4-dimetilesano



(R)-(+)-gliceraldeide

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.5 \text{ gradi mL g}^{-1} \text{ dm}^{-1}$$



Loudon
Chimica Organica
EdiSES



Loudon
Chimica Organica
EdiSES

ATTENZIONE! Nessun legame tra segno del potere ottico rotatorio e nomenclatura C-I-P

Esercizi di attribuzione: complichiamo il sistema

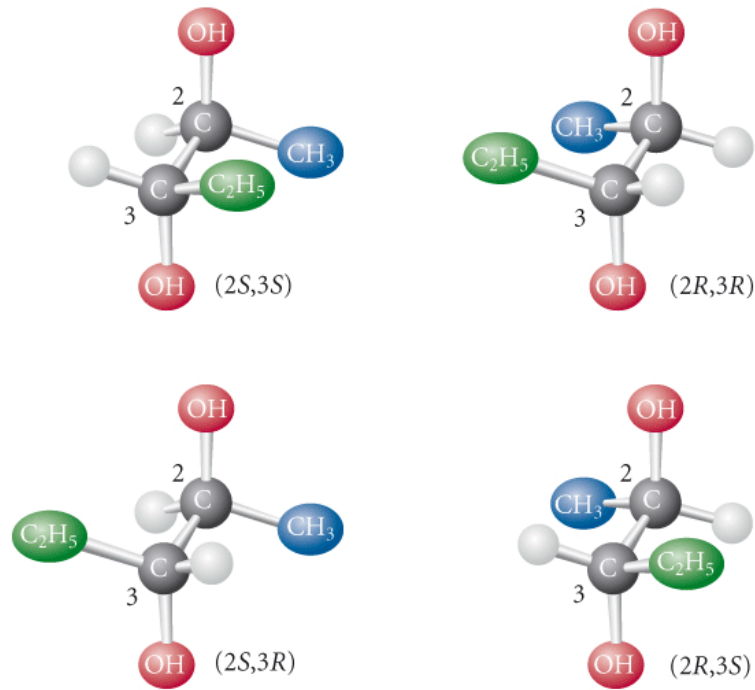
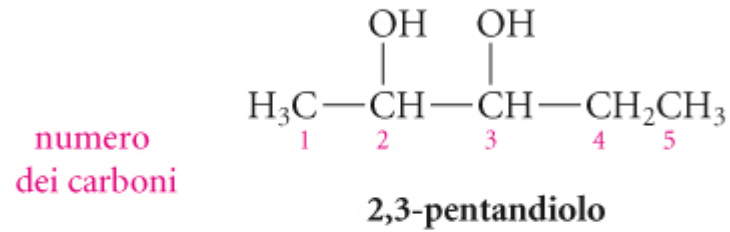


Figura 6.9 Stereoisomeri del 2,3-pentandiolo. In ciascun modello, gli atomi piccoli, non marcati, sono idrogeni. Questa illustrazione usa una particolare conformazione di ciascuno stereoisomero, ma l'analisi nel testo è ugualmente valida per ogni altra conformazione.

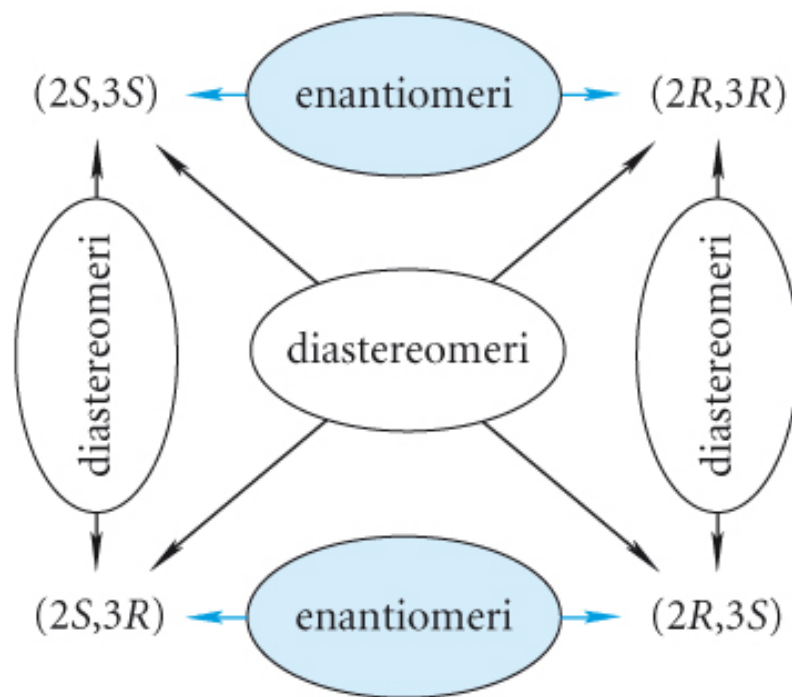
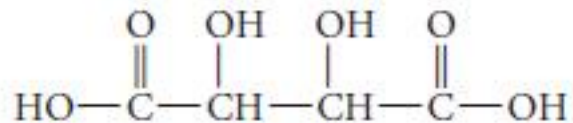


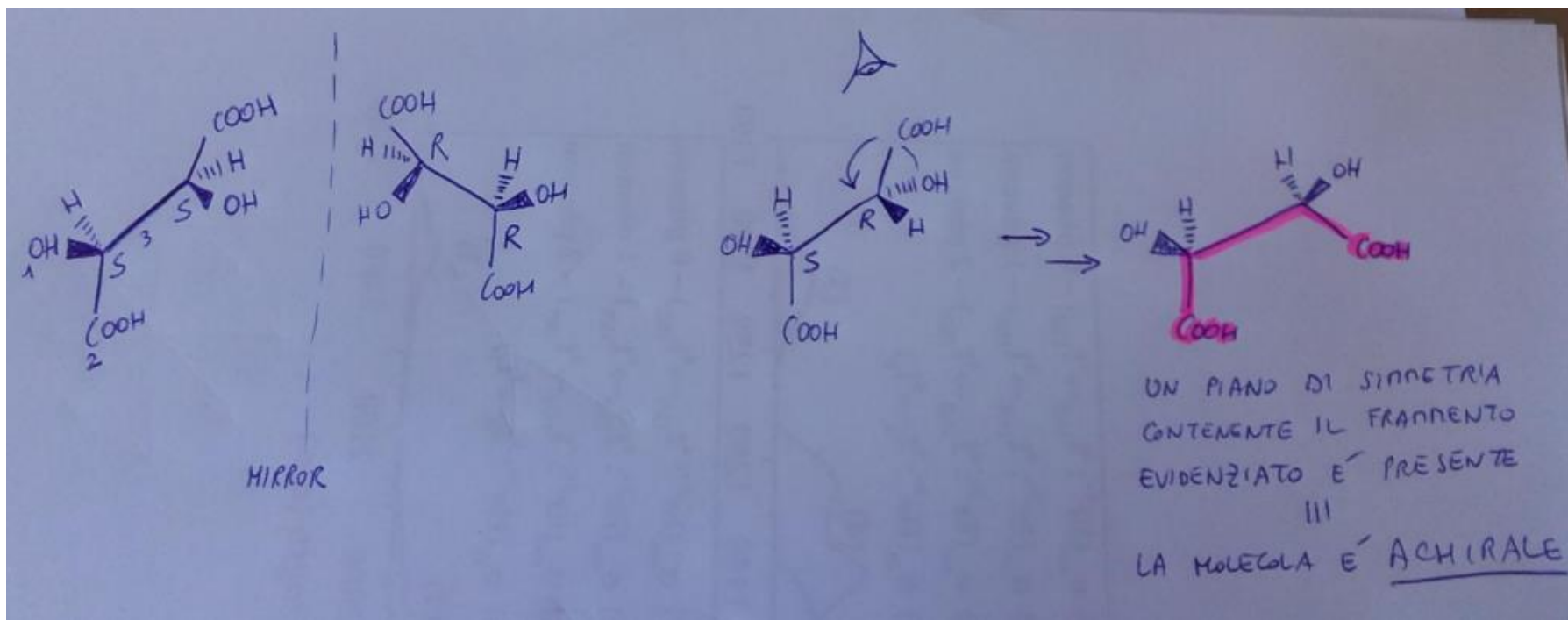
Figura 6.10 Relazioni tra gli stereoisomeri del 2,3-pentandiolo. La coppia di stereoisomeri alle estremità di ciascuna freccia a doppia punta ha la relazione indicata all'interno della freccia. Nota che gli enantiomeri hanno configurazioni diverse a entrambi i carboni asimmetrici.

! GENERALMENTE (ma non sempre) dati n stereocentri, 2^n è il numero di stereoisomeri attesi!

STEREISOMERO *meso*



acido tartarico



SOLO 3 stereoisomeri!

Nello stereoisomero meso la molecola contiene un piano di simmetria interno (o un asse improprio di rotazione) , risultando otticamente inattivo.

Lo stereoisomero meso si trova nelle molecole con 2 o più stereocentri che hanno gli stessi sostituenti.

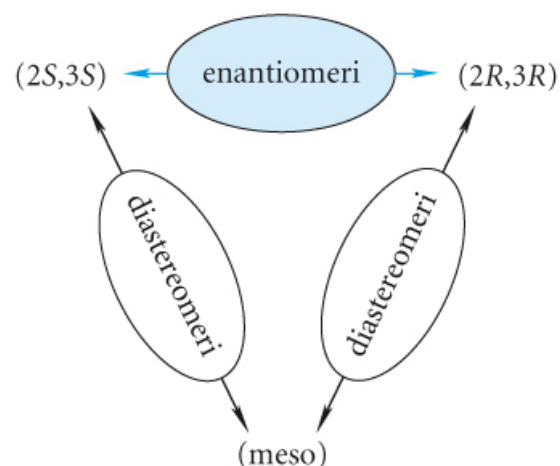
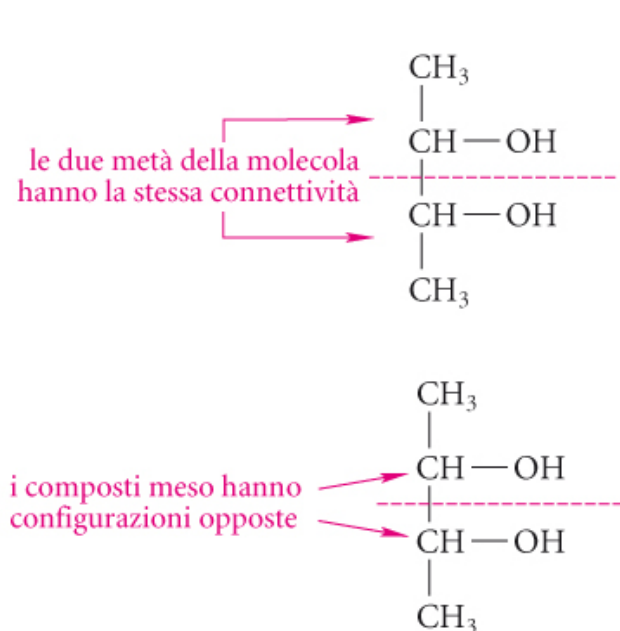


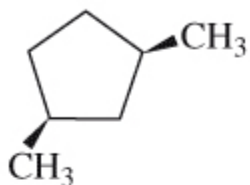
Figura 6.13 Relazioni tra gli stereoisomeri del 2,3-butandiolo. Ogni coppia di composti alle estremità opposte della freccia a doppia punta ha la relazione indicata all'interno della freccia. Lo stereoisomero meso è achirale e, quindi, non ha un enantiomero.

Tabella 5.2 Proprietà fisiche degli stereoisomeri dell'acido tartarico

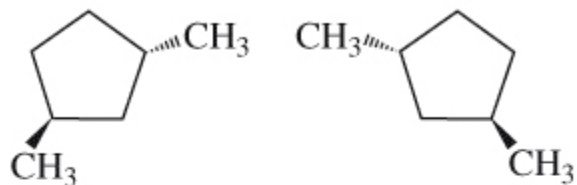
	Punto di fusione, °C	Rotazione specifica	Solubilità, g/100 g H₂O a 15 °C
(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-(+)-acido tartarico	171	+11.98	139
(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-(–)-acido tartarico	171	–11.98	139
(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-acido tartarico (meso)	146	0	125
(±)-acido tartarico	206	0	139



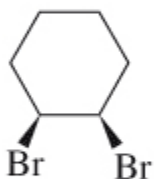
Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES



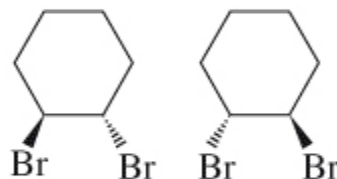
cis-1,3-dimetilciclopentano
un composto meso



trans-1,3-dimetilciclopentano
una coppia di enantiomeri



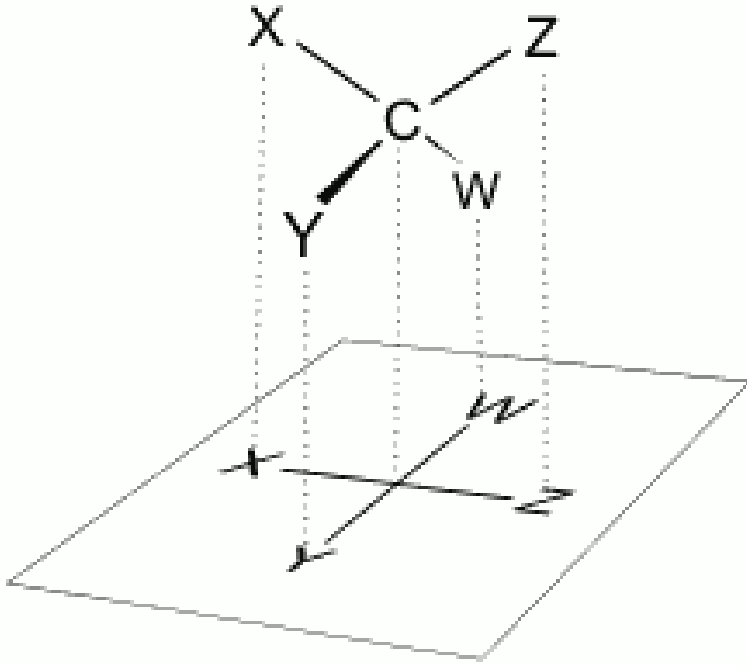
cis-1,2-dibromocicloesano
un composto meso



trans-1,2-dibromocicloesano
una coppia di enantiomeri

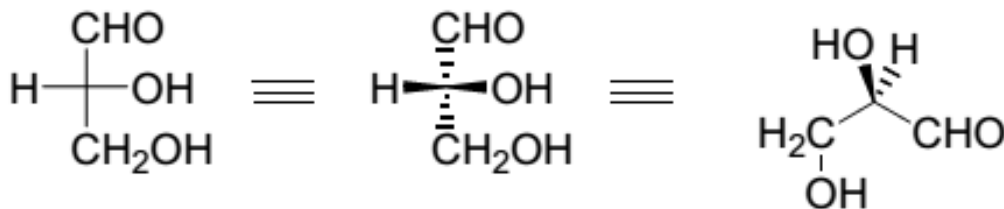


PROIEZIONI di FISHER



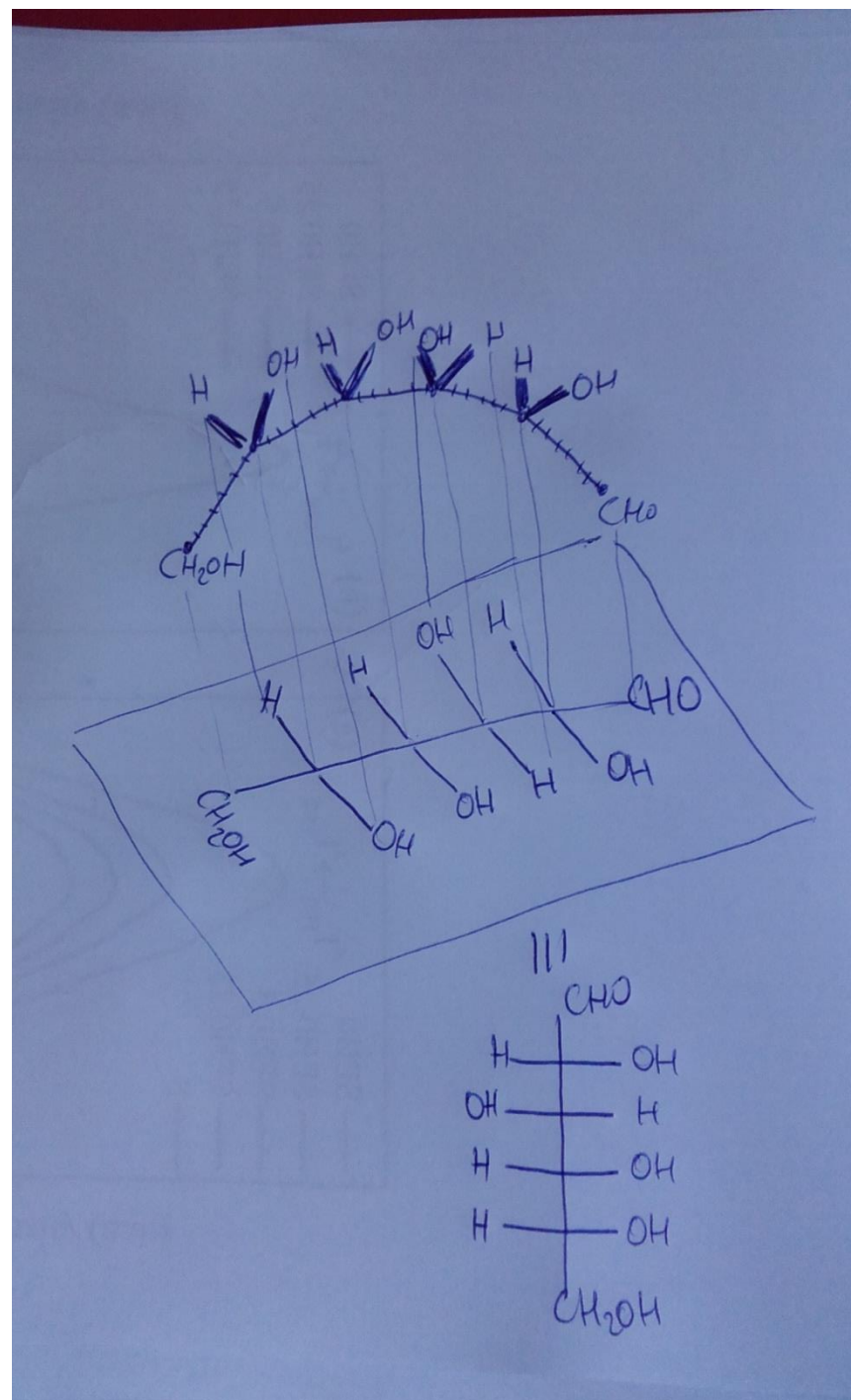
Hermann Emil Fischer
(Nobel per la Chimica
1902)

Saranno utilissime per la descrizione degli stereoisomeri dei carboidrati e degli amminoacidi

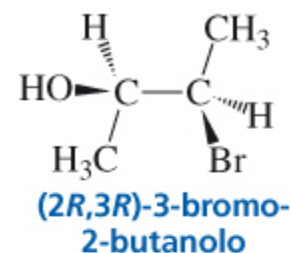
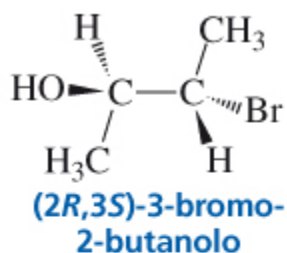
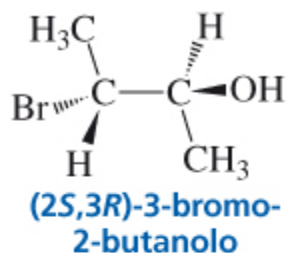


(+)-D-GLICERALDEIDE

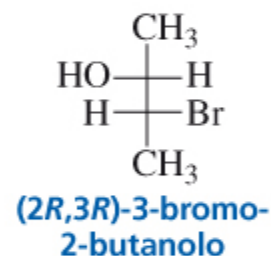
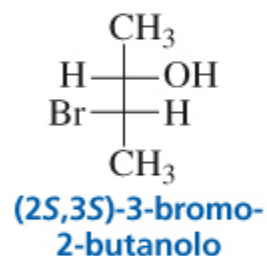
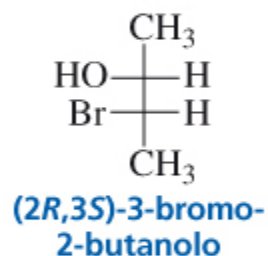
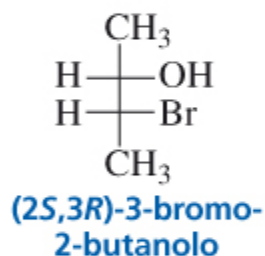
Nelle formule di proiezione di Fischer: la catena carboniosa viene disposta sul braccio verticale (lontano dall'osservatore) ed il carbonio a più alto stato di ossidazione viene posto in alto.



D-Glucosio



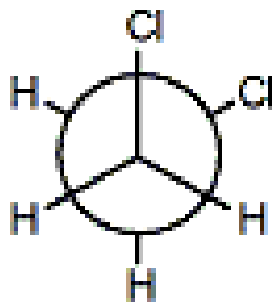
formule prospettiche degli stereoisomeri del 3-bromo-2-butano



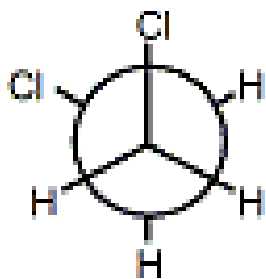
proiezioni di Fischer degli stereoisomeri del 3-bromo-2-butano



ENANTIOMERI CONFORMAZIONALI e CONFIGURAZIONALI

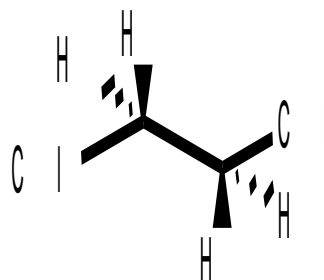


1a



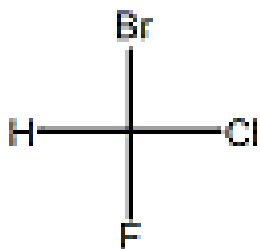
1b

...si interconvertono per?

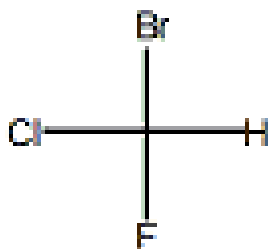


1,2-Dicloro Etano

Adiacenza gruppi più ingombranti stericamente = *gauche*

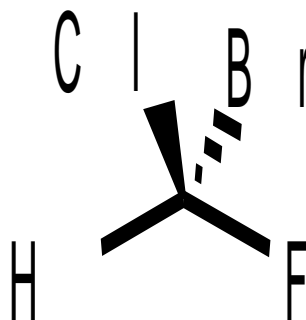


2a



2b

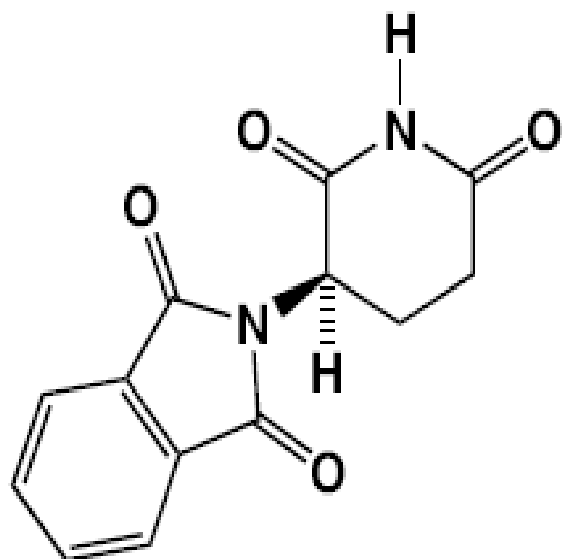
...si interconvertono per?



Bromo, cloro, fluoro metano

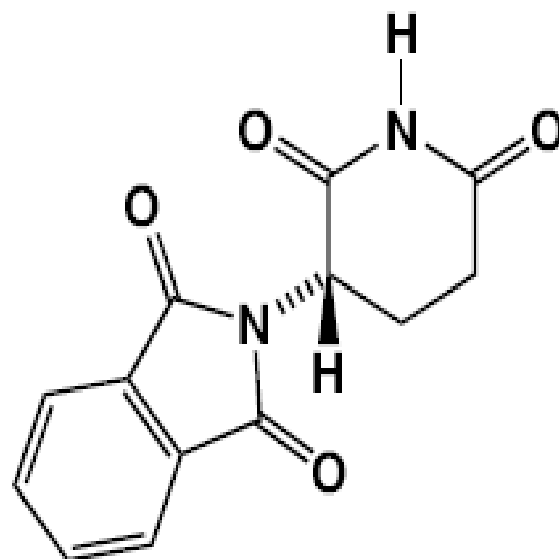
FARMACI CHIRALI

Quando un farmaco è chirale, i suoi due enantiomeri possono avere attività molto differente. Pertanto, non solo devono essere messi in commercio in forma **enantiomericamente pura**, ma si deve evitare la presenza anche di solo tracce dell'enantiomero indesiderato.



(R)-(+) Talidomide

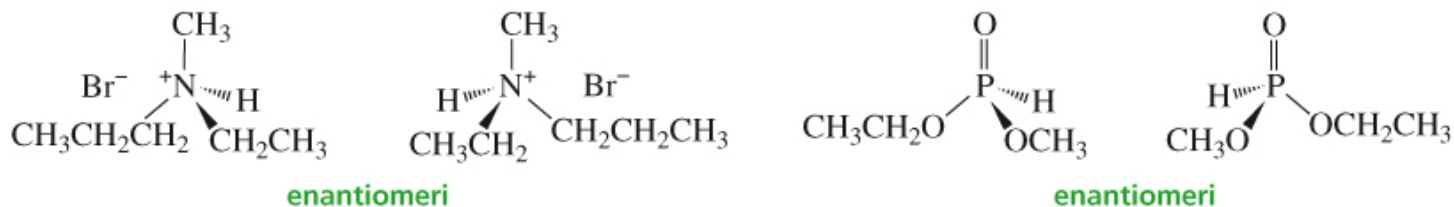
(ha proprietà sedative e anti-nausea
con pochi effetti collaterali)



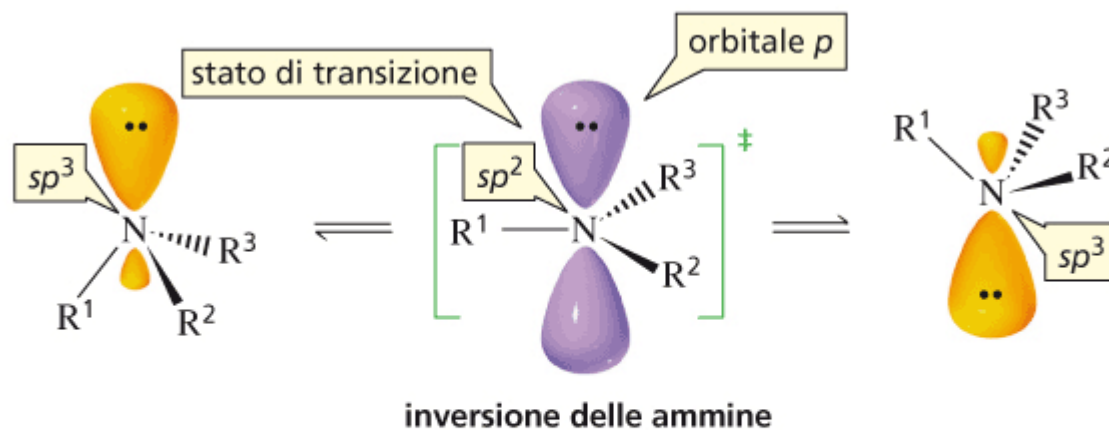
(S)-(-) Talidomide

(è un potente teratogeno se
preso nei primi tre mesi
di gravidanza)

N e P come CENTRI STEREOGENICI



Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES



Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES