

ISOMERIA

- **Isomeri costituzionali**
- **Stereoisomeri**
- **Nomenclatura**
- **Importanza biologica della chiralità**

ISOMERI

Si definiscono isomeri

composti con **identica formula molecolare**, ma **diversa struttura** (concatenazione degli atomi) o **diversa configurazione // conformazione** (disposizione degli atomi nello spazio)

N.B.

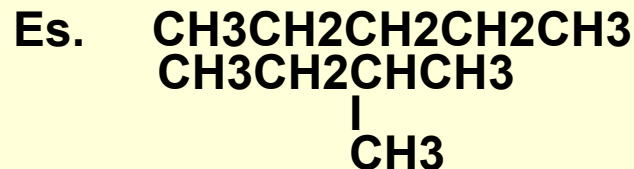
- formula molecolare: *quali e quanti atomi sono presenti nella molecola*
- formula di struttura: *in che modo questi atomi sono reciprocamente disposti*

Gli isomeri hanno quindi stesso peso molecolare, ma diverse caratteristiche chimico-fisiche

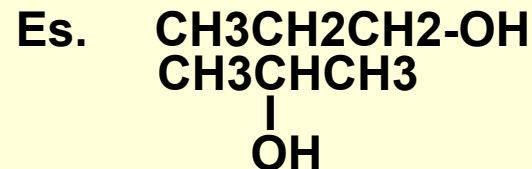
COSTITUZIONALE:

Se gli isomeri differiscono per l'ordine con cui sono legati i loro atomi

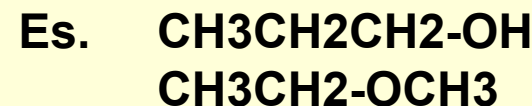
Di catena



Di posizione



Di funzione



ISOMERIA:

è il fenomeno per cui composti che hanno la stessa formula molecolare sono diversi

STEREoisomeria:

gli isomeri hanno la stessa costituzione ma differiscono per la disposizione degli atomi nello spazio

CONFORMAZIONALE:

gli isomeri sono convertibili l'uno nell'altro per semplice rotazione attorno a un legame

CONFIGURAZIONALE:

gli isomeri sono convertibili l'uno nell'altro per rottura e ricostruzione di un legame

DIAStereomeri

ENANTIOMERI

Isomeri costituzionali

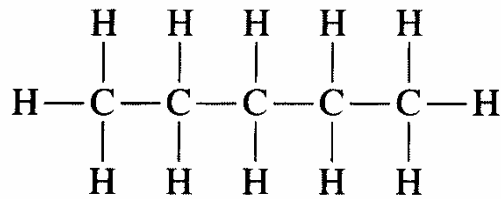
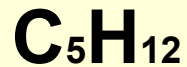
identica formula molecolare ma diversa
struttura

- Isomeri di **catena**
- Isomeri di **posizione**
- Isomeri di **funzione**

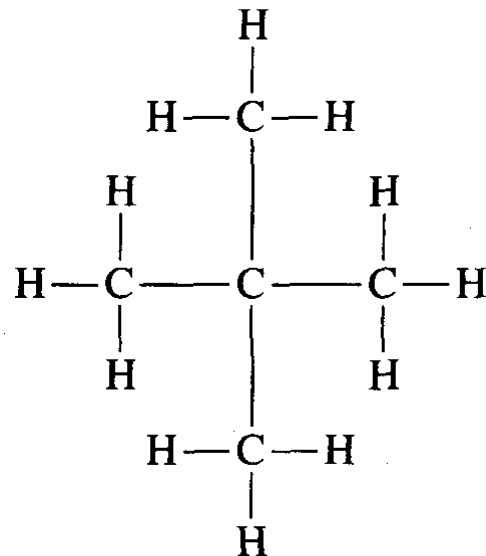
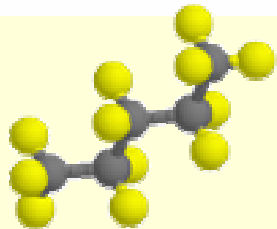
Isomeri costituzionali

identica formula molecolare ma diversa struttura

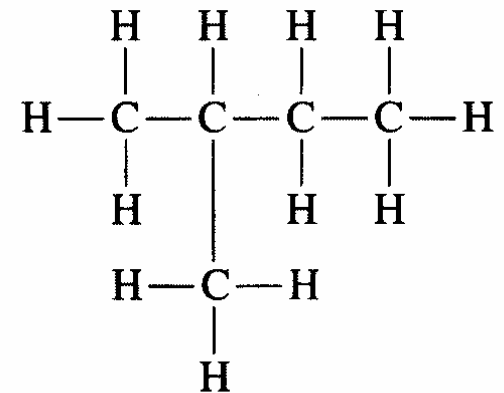
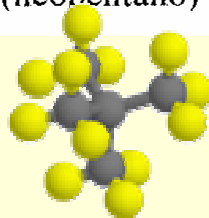
- Isomeri di **catena**



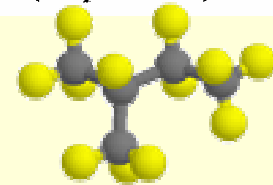
pentano, p.e. 36 °C



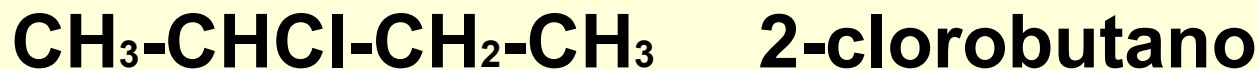
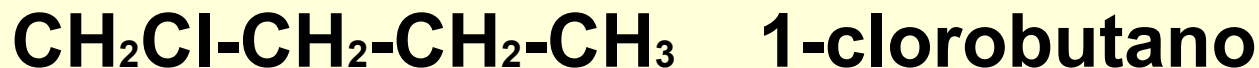
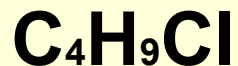
2,2-dimetilpropano, p.e. 10 °C
(neopentano)



2-metilbutano, p.e. 28 °C
(isopentano)

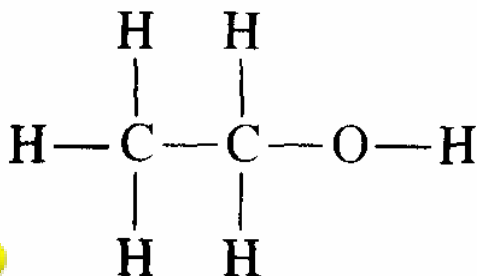
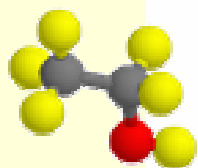


- Isomeri di **posizione**



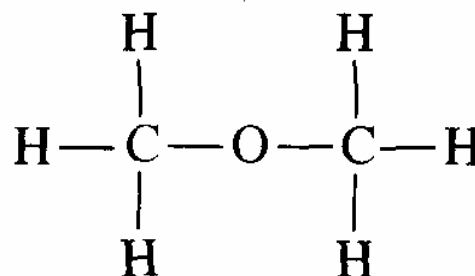
Proprietà fisiche
di alcuni
alcani isomeri:

- Isomeri di **funzione**

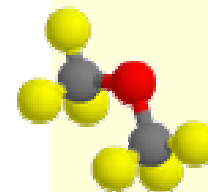


etanolo
(alcol etilico)
p.e. 78,5 °C

e



metossimetano
(dimetil etere)
p.e. -23,6 °C



Proprietà fisiche dell'alcol
etilico e del metil etere:

STEREOISOMERI

**identica formula molecolare,
diversa configurazione / conformazione**

- **Isomeri CONFORMAZIONALI**
- **Isomeri CONFIGURAZIONALI**

Stereoisomeri

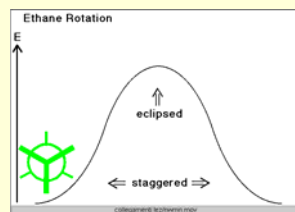
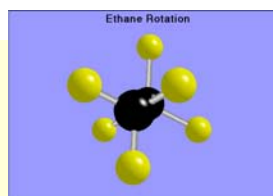
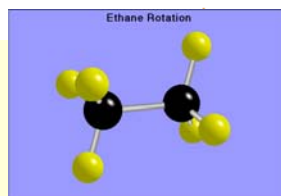
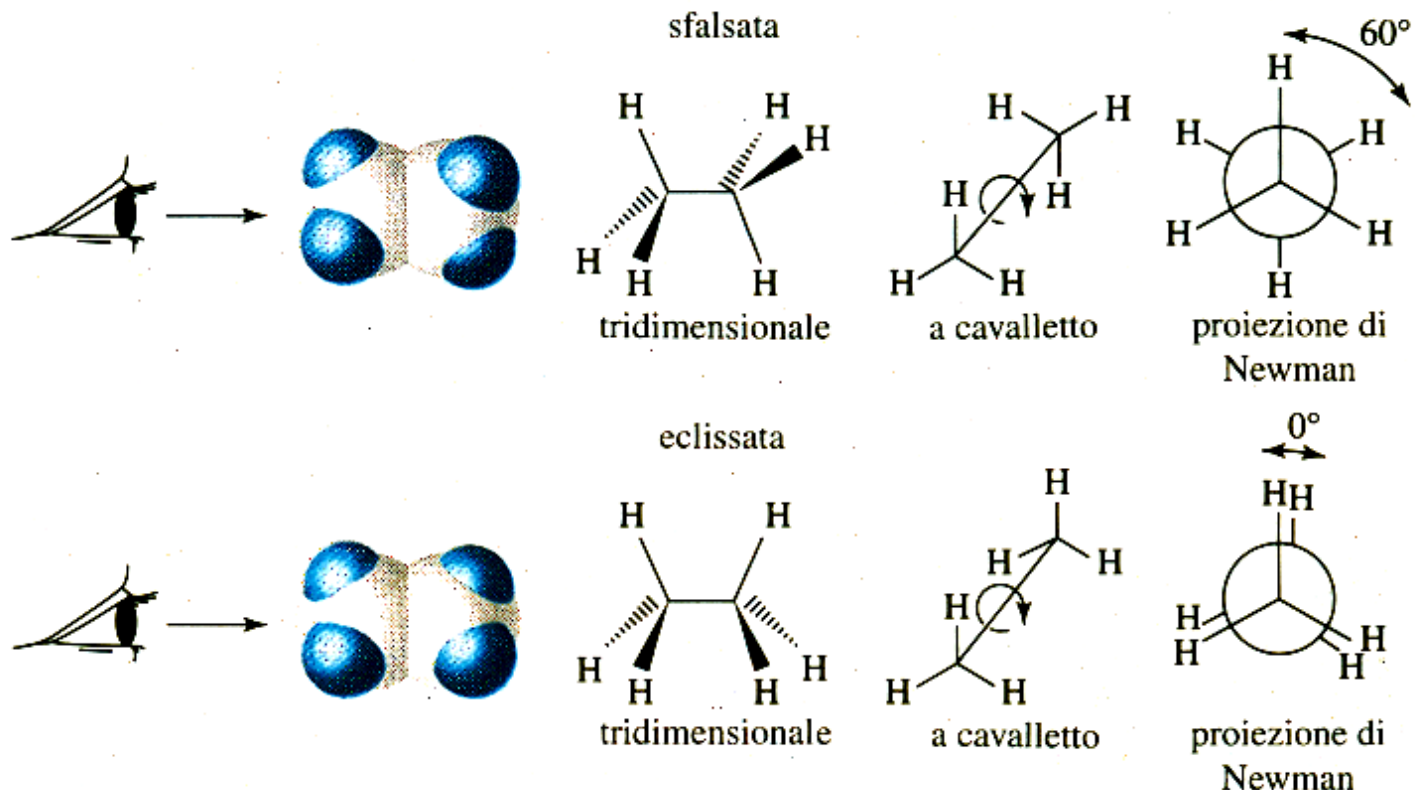
composti con atomi reciprocamente legati nello stesso ordine e sequenza ma **DISPOSTI NELLO SPAZIO** in modo diverso

- **Isomeri CONFORMAZIONALI**

derivano dalla diversa disposizione degli atomi nello spazio correlata alla **possibilità di rotazione** intorno al legame semplice C-C

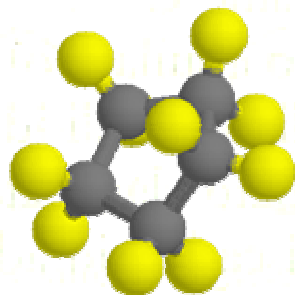
possono **interconvertire senza rottura di legami** (con poca energia; temperatura ambiente); non sono fisicamente separabili

Isomeri conformazionali dell'ETANO

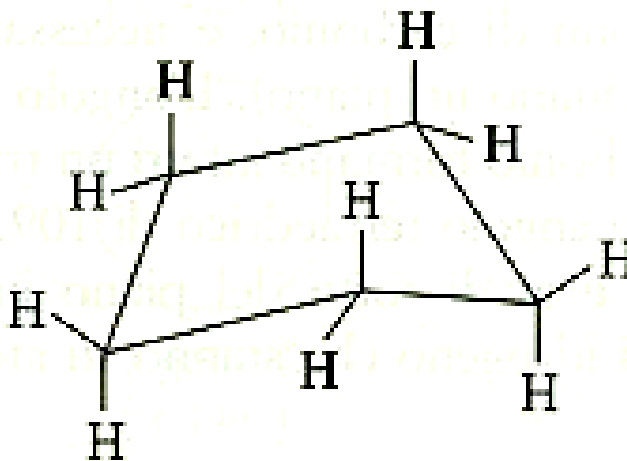


Analisi conformazionale

CONFORMAZIONI DEL CICLOPENTANO E DEL CICLOESANO



angolo C — C — C nella
molecola piana
angolo osservato
sperimentalmente



ciclopentano
108°
105°

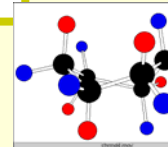
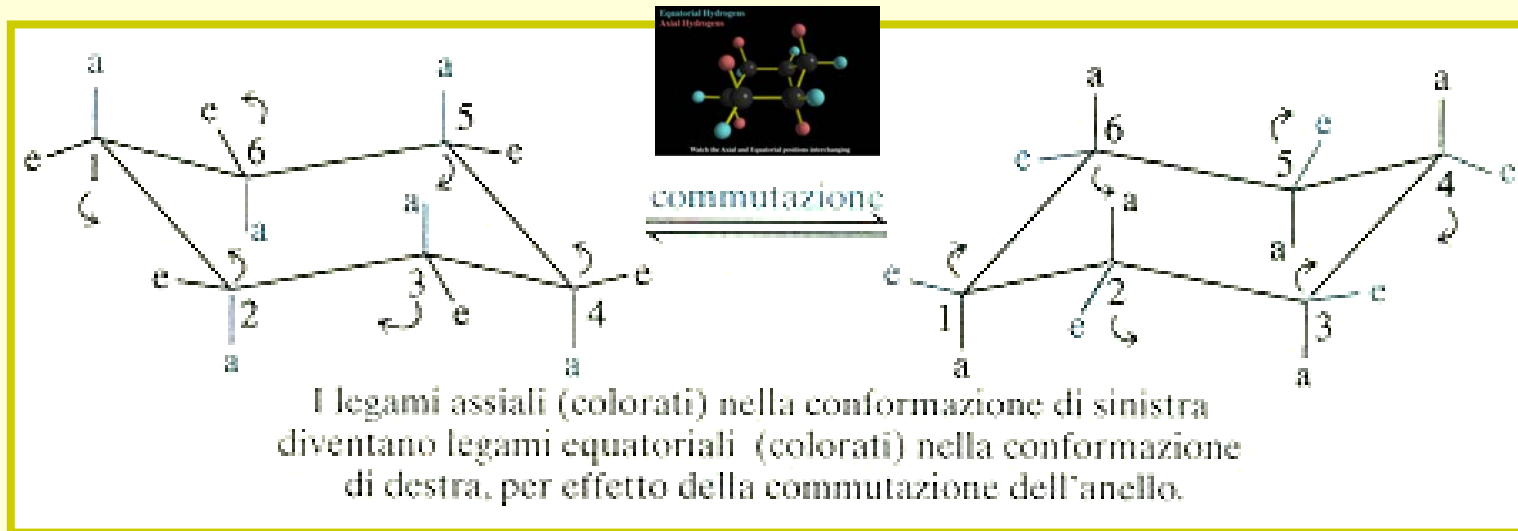
I **CICLOALCANI** CON PIÙ DI TRE ATOMI DI CARBONIO
NON SONO MAI PLANARI ED HANNO CONFORMAZIONI RIPIEGATE
COMPLESSIVAMENTE PIÙ STABILI.

IL CASO DEL CICLOESANO

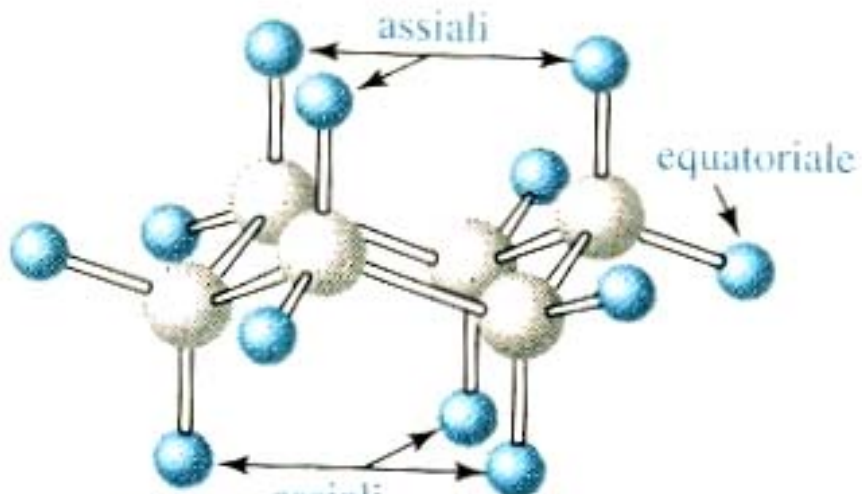
LA TENSIONE ANGOLARE IMPEDISCE A QUESTA MOLECOLA DI ESSERE PIANA.

LA CONFORMAZIONE FAVORITA È QUELLA **A SEDIA** IN CUI TUTTI GLI ANGOLI C-C-C SONO DI $109,5^\circ$

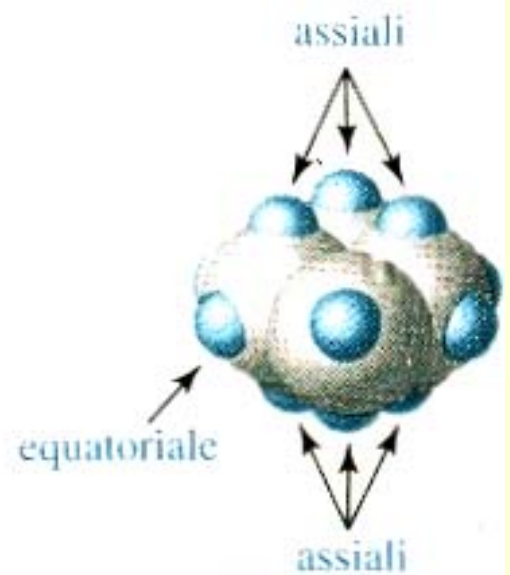
TUTTI GLI ATOMI DI IDROGENO CHE SI TROVANO SU ATOMI DI CARBONIO ADIACENTI SONO PERFETTAMENTE SFALSATI.



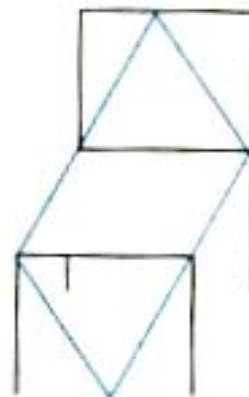
Cicloesano



modello a stecche e sfere

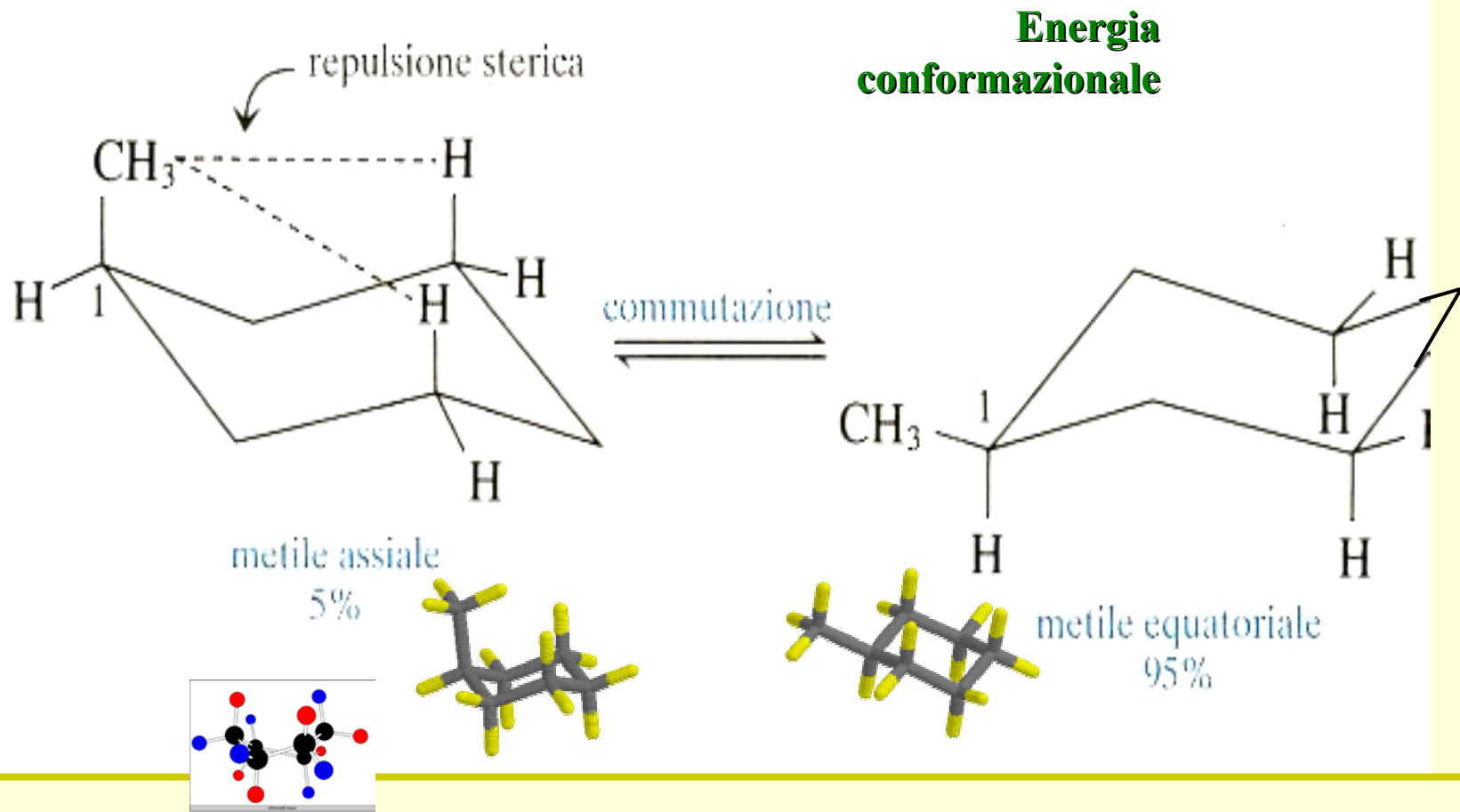


modello a spazio pieno



struttura a sedia

REPULSIONE STERICA NEL METILCICLOESANO



Possibilità di movimento dell'anello

Stereoisomeri

composti con atomi reciprocamente legati nello stesso ordine e sequenza ma DISPOSTI NELLO SPAZIO in modo diverso

•Isomeri CONFIGURAZIONALI

si interconvertono solo per rottura e riformazione di legami covalenti.

Sono fisicamente separabili.

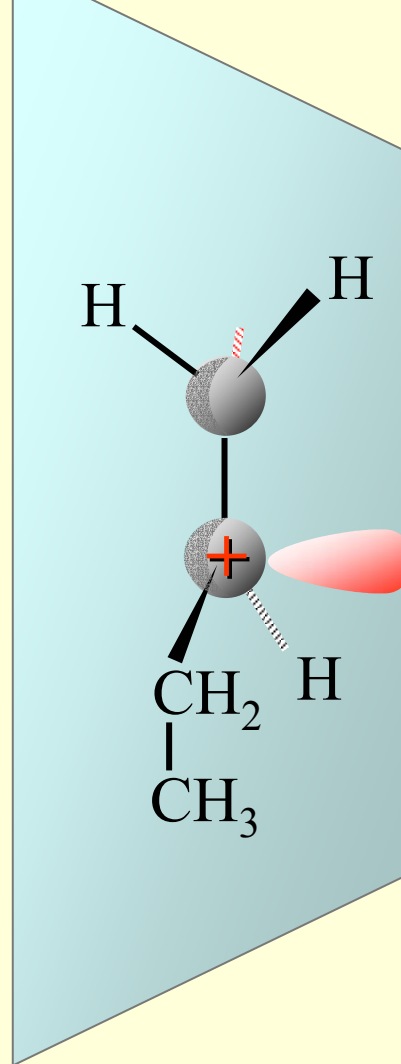
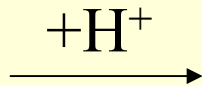
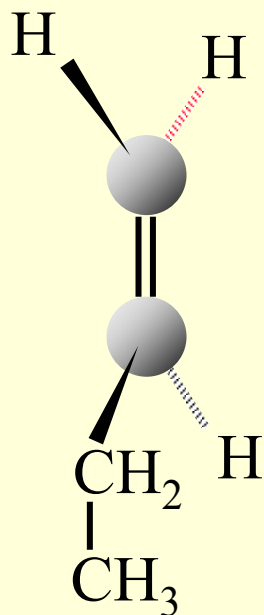
Enantiomeri

**presenza nella molecola di un atomo CHIRALE
sono immagini speculari non sovrapponibili**

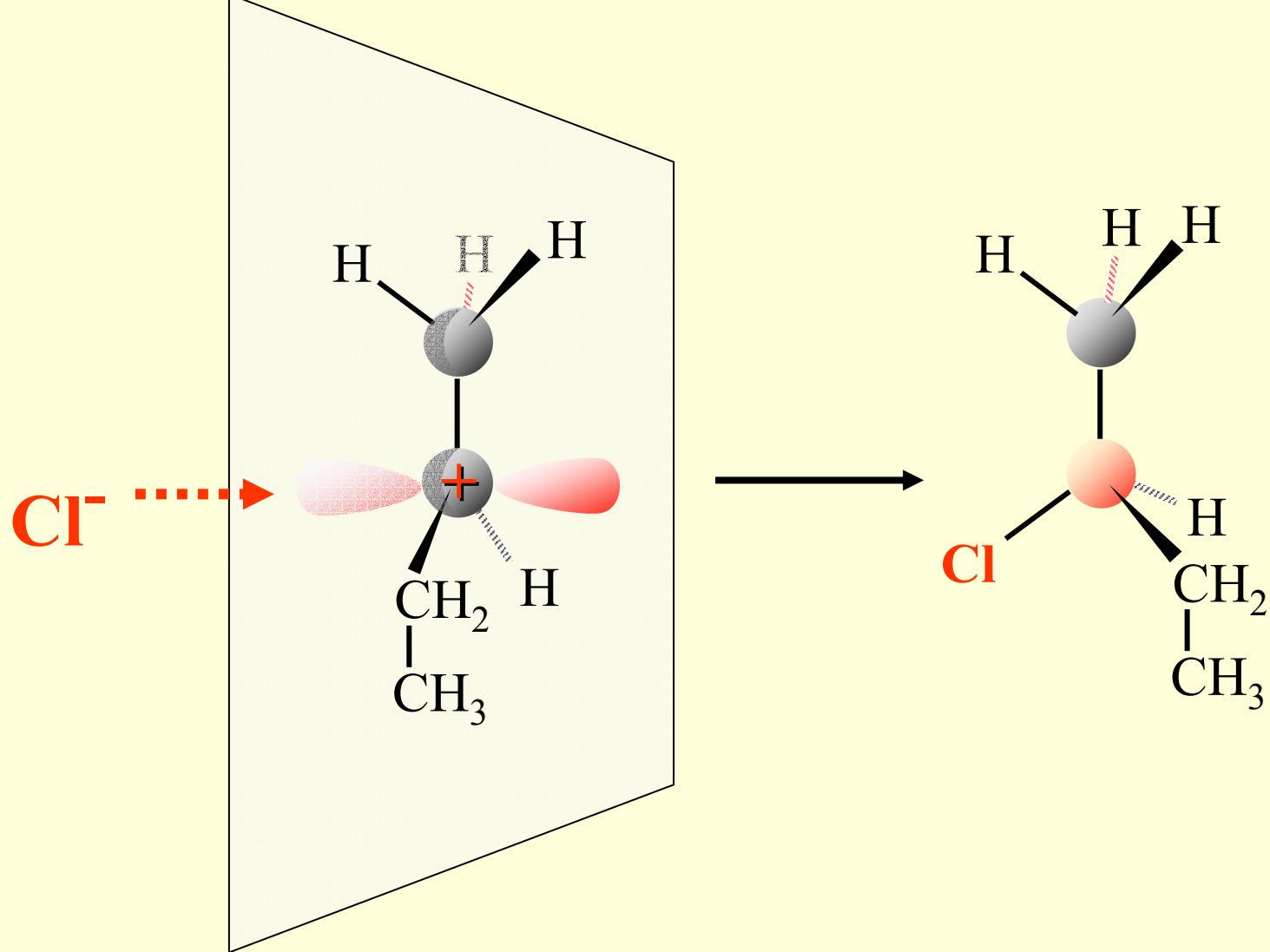
Diastereomeri

non sono immagini speculari

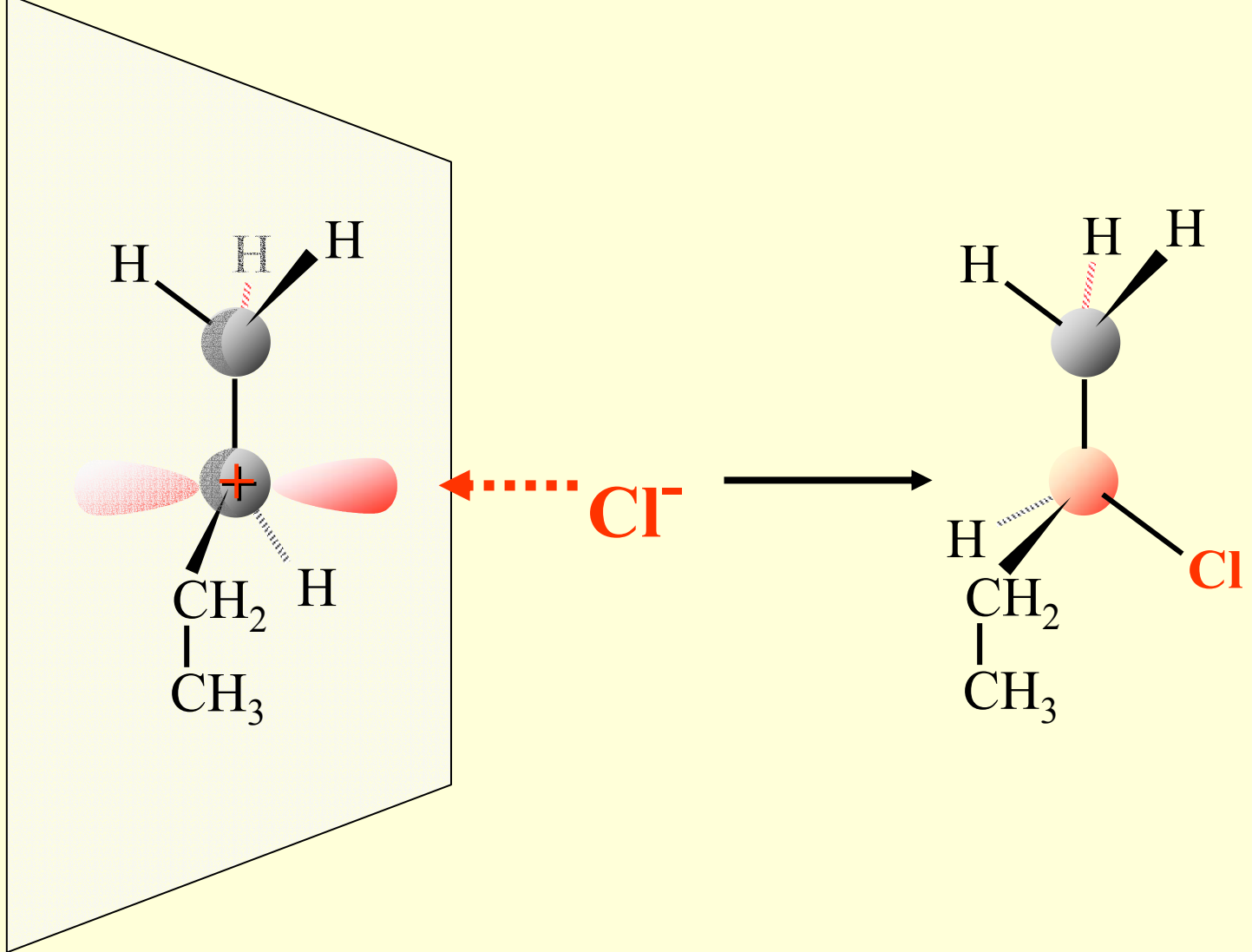
**Addizione di HCl all'1-butene
(reagente asimmetrico e alchene asimmetrico)**



Nella prima tappa della reazione si ha un attacco elettrofilo di un protone sull'orbitale π .

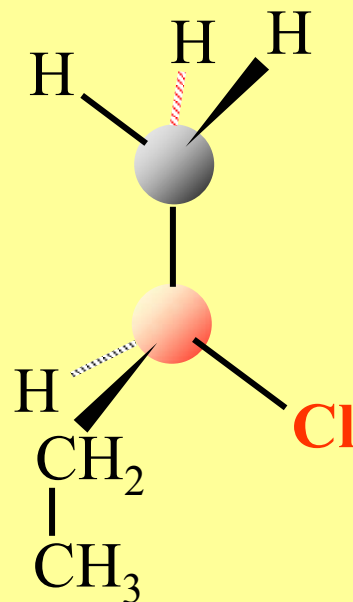
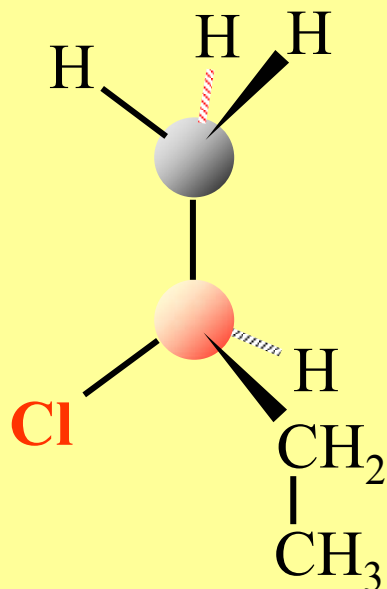


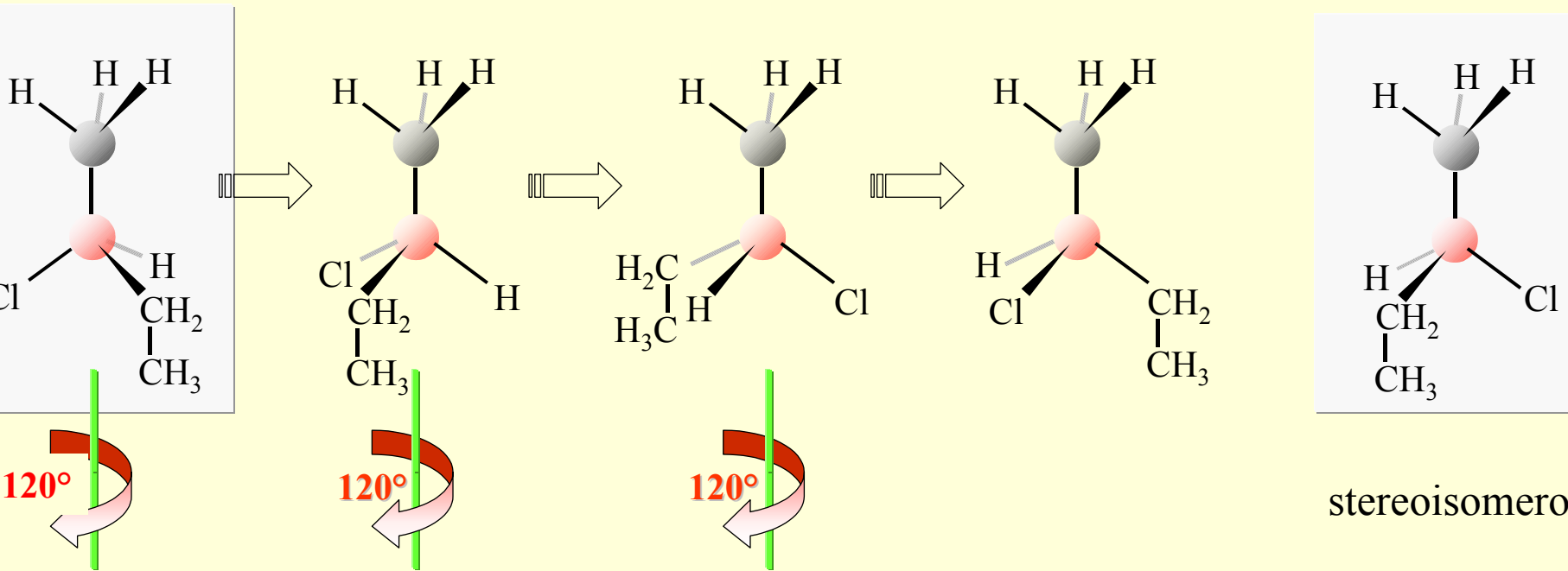
Il carbocatione che si forma può essere attaccato dallo ione cloruro da
un lato del piano di ibridazione sp^2 del carbonio 2 ...



... oppure dall'altro lato.

**Nella stessa reazione si possono quindi formare
due prodotti ...**

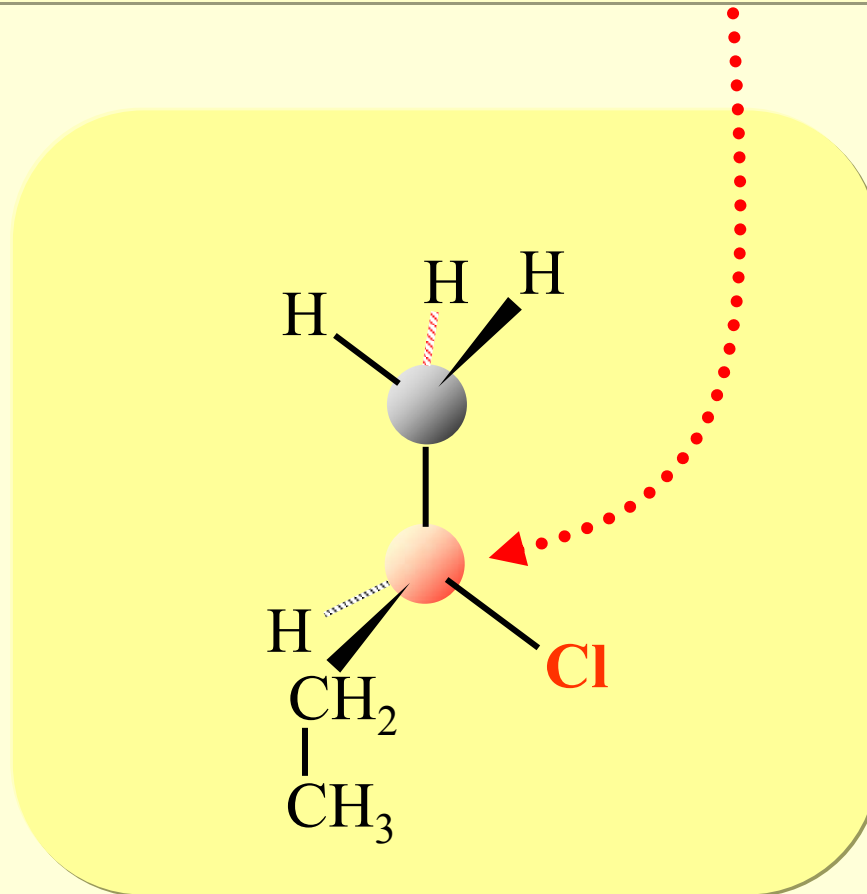




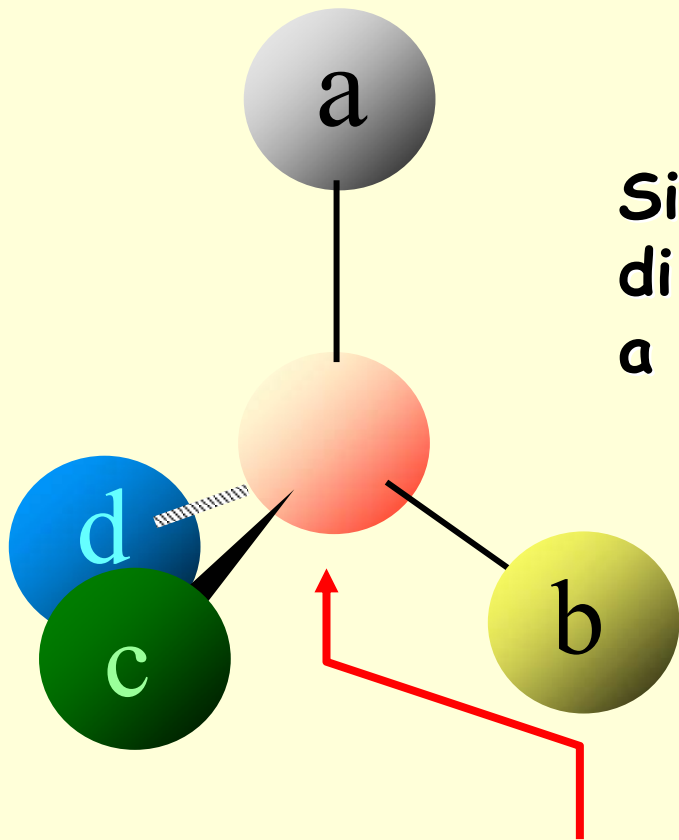
conformazioni diverse dello stereoisomero a

I due diversi 2-clorobutani prodotti di reazione sono uno immagine speculare dell'altro (sono enantiomeri)

In ciascuna delle due forme di
2-clorobutano è contenuto
un atomo di carbonio asimmetrico.



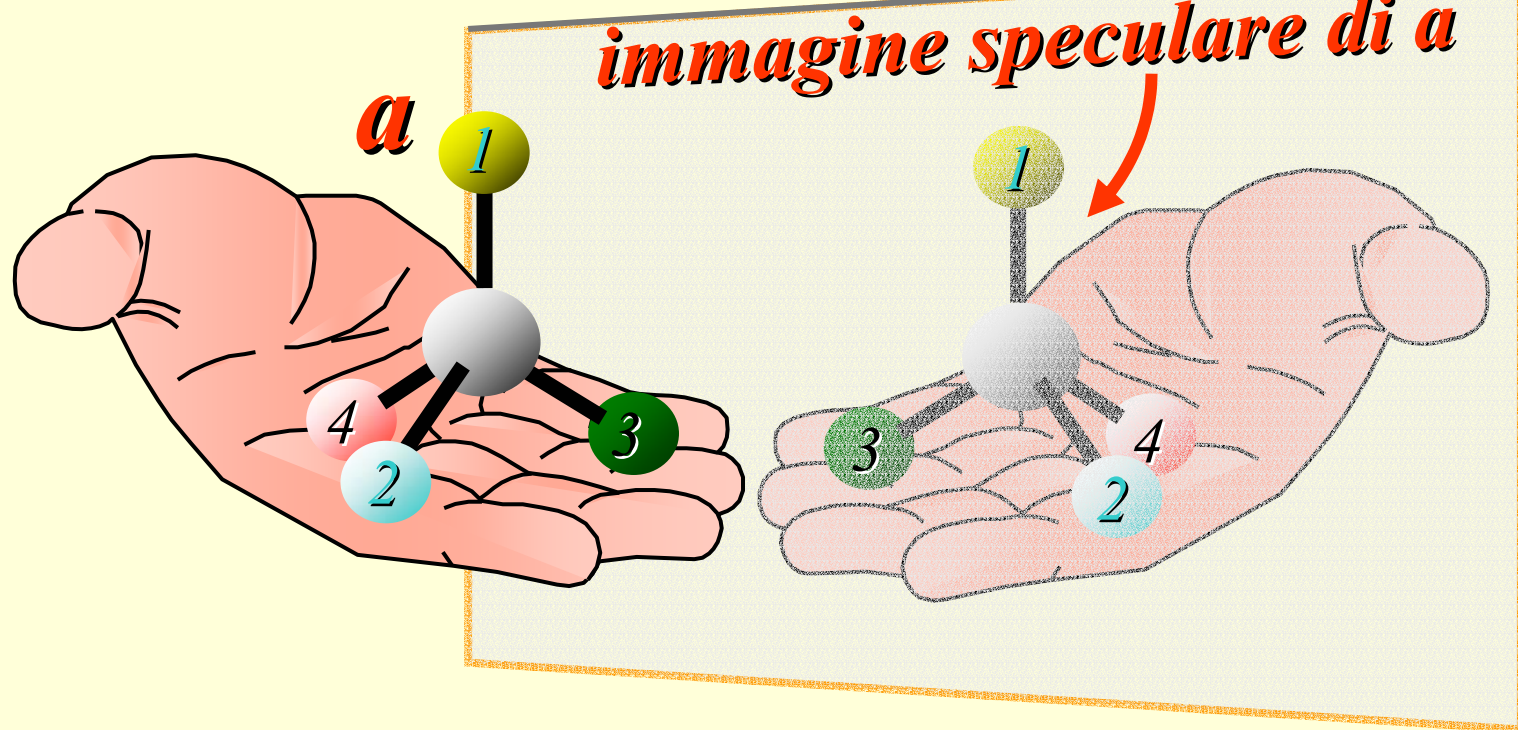
Cos'è un carbonio asimmetrico ?



Si definisce asimmetrico un atomo di Carbonio ibridato sp^3 e legato a quattro sostituenti diversi

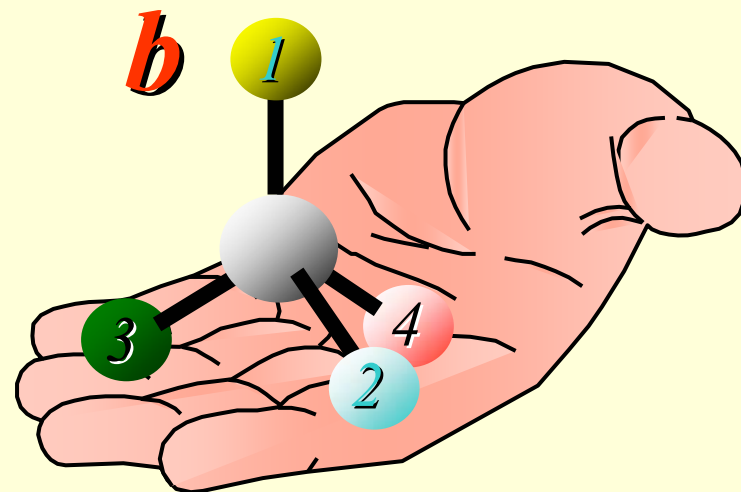
questo è un carbonio asimmetrico

un carbonio asimmetrico è un carbonio chirale !



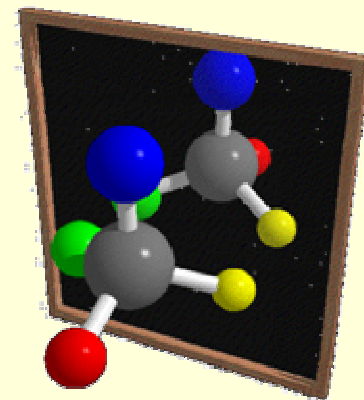
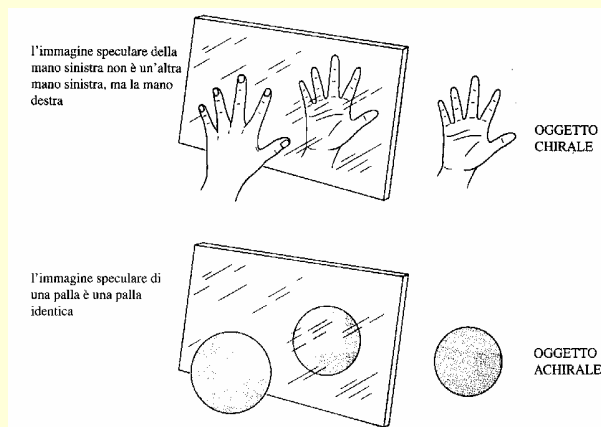
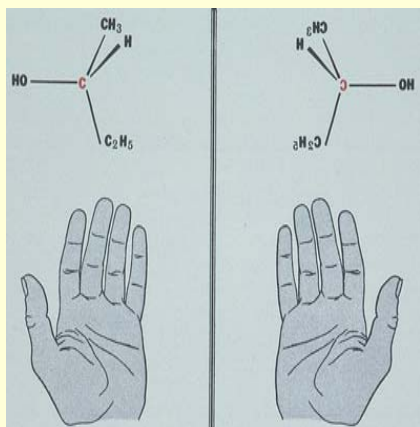
La molecola *b* è sovrapponibile alla immagine speculare della molecola *a*.

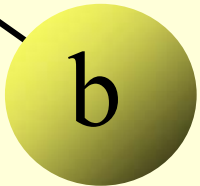
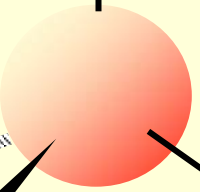
Chiralità



CHIRALITA'

si definisce “chirale” una struttura o una molecola
“che assomiglia ad una mano”
la sua IMMAGINE SPECULARE NON E' IDENTICA,
NON E' SOVRAPPONIBILE

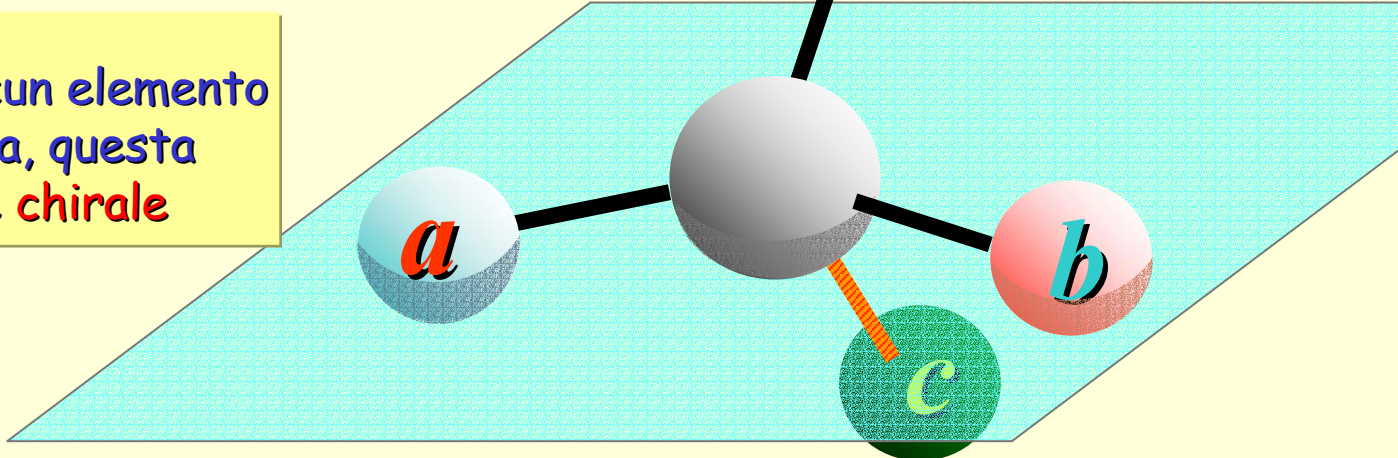
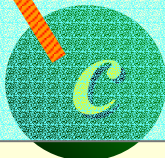
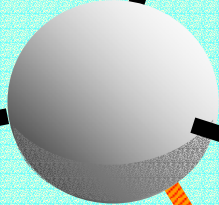
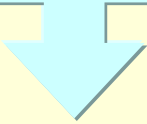




Non avendo alcun elemento di simmetria, questa molecola è **chirale**

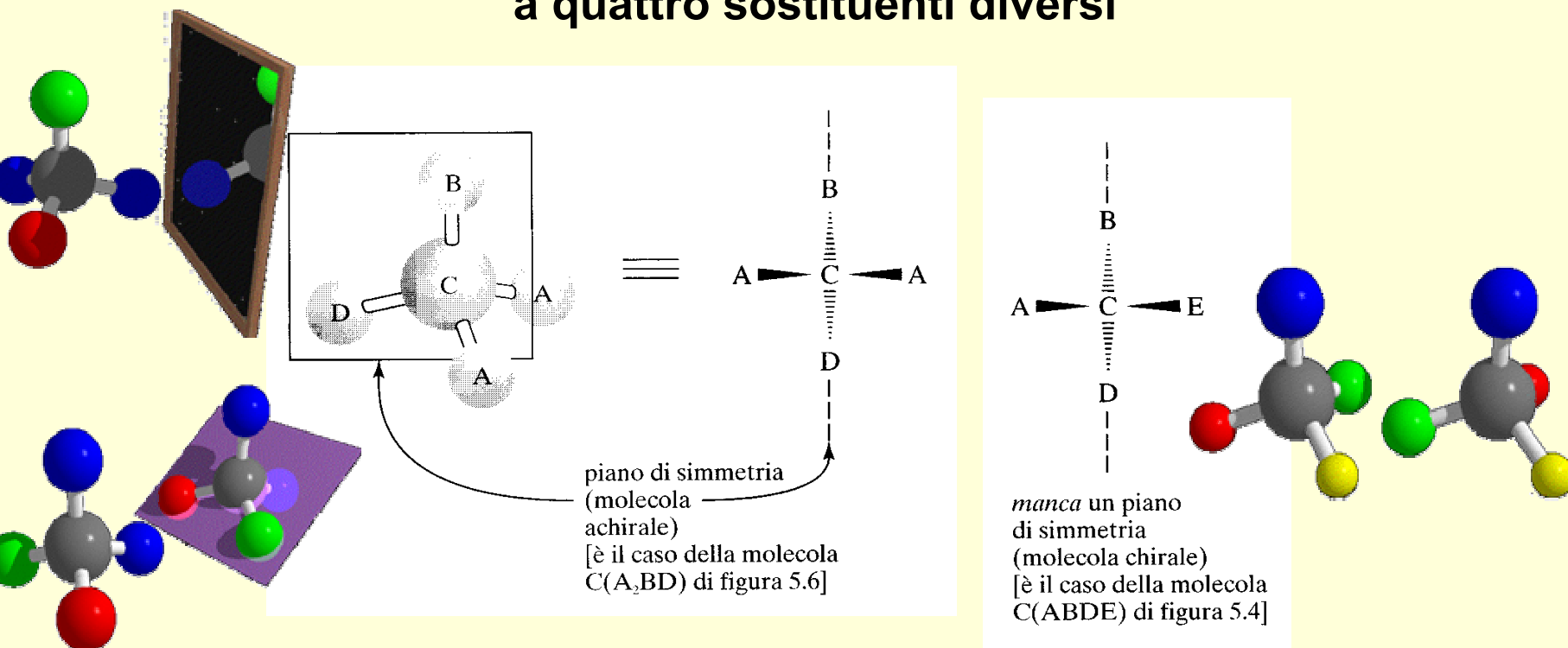


Avendo un piano di simmetria, questa molecola è **achirale**



Le molecole chirali NON presentano PIANI DI SIMMETRIA (un piano di simmetria divide la molecola in due parti uguali)

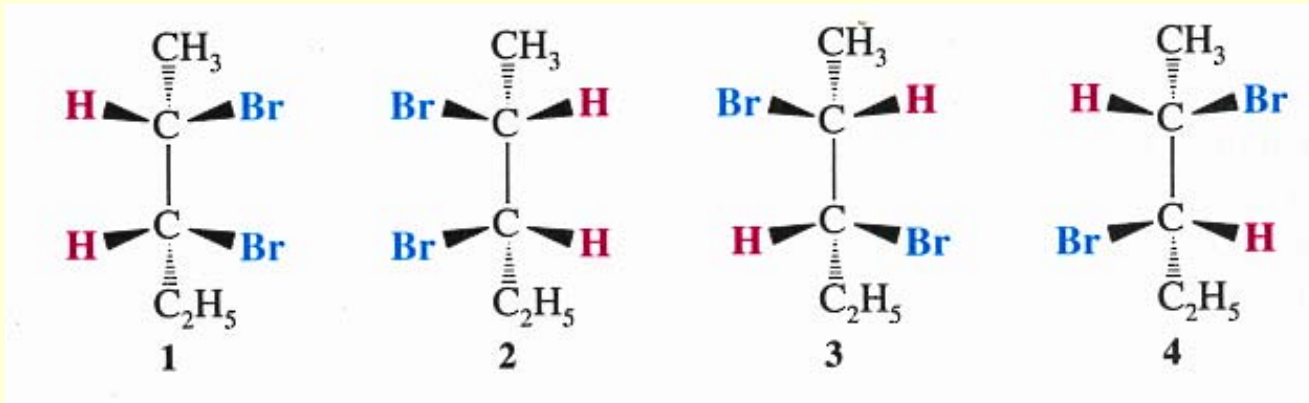
contengono almeno un **ATOMO CHIRALE** o **ASIMMETRICO**, ovvero legato a quattro sostituenti diversi



Una molecola con un atomo asimmetrico esiste sotto forma di due **STEREoisomeri**,
che formano una **COPPIA DI ENANTIOMERI**.

ENANTIOMERI E DIASTEREOMERI

Molecole che contengono più atomi chirali, esistono sotto forma di diversi stereoisomeri, fino al numero massimo di 2^n , dove n indica il numero di atomi chirali.



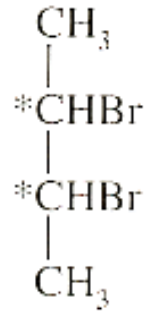
2,3-dibromopentano

1-2, 3-4 coppie di enantiomeri, differiscono per la disposizione dei gruppi legati al centro chirale. Questa disposizione dei gruppi è detta configurazione del centro chirale.

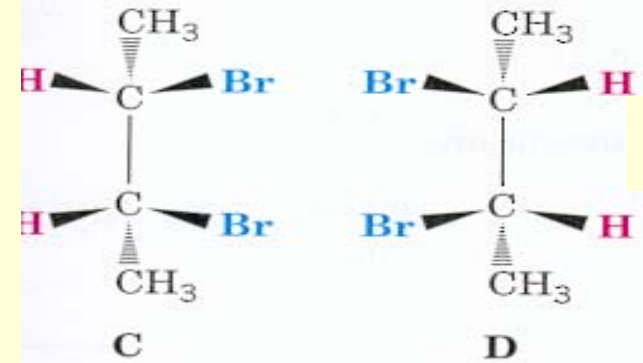
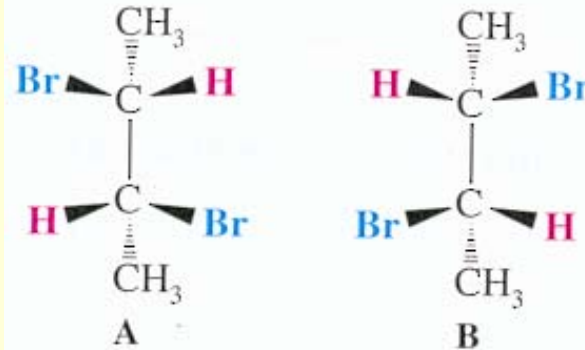
Gli ENANTIOMERI sono isomeri configurazionali e hanno configurazioni opposte

1-4, 1-3, 2-3, 2-4, coppie di DIASTEREOMERI

Forme meso

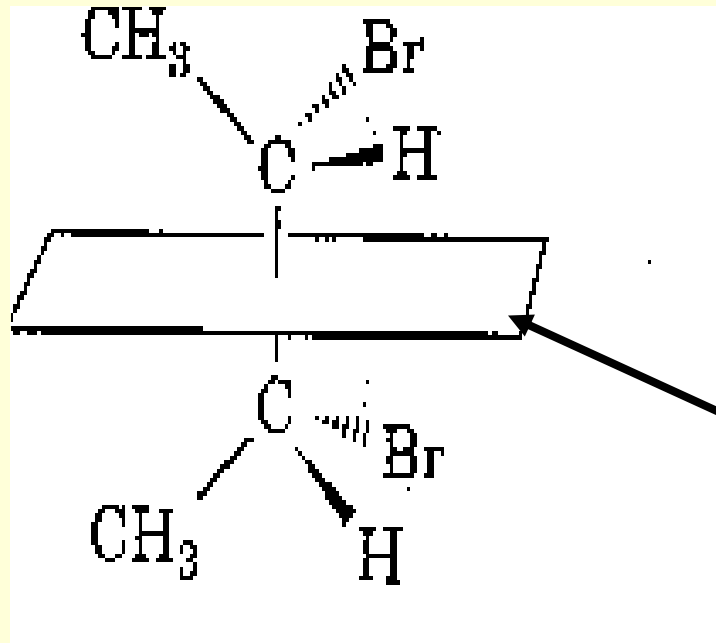


2,3-Dibromobutane



A,B coppia di enantiomeri

C, D sono sovrapponibili
tramite una rotazione di
 180° sul piano equatoriale
sono due diverse
orientazioni dello stessa
molecola



Piano di simmetria

Proprietà fisiche degli enantiomeri

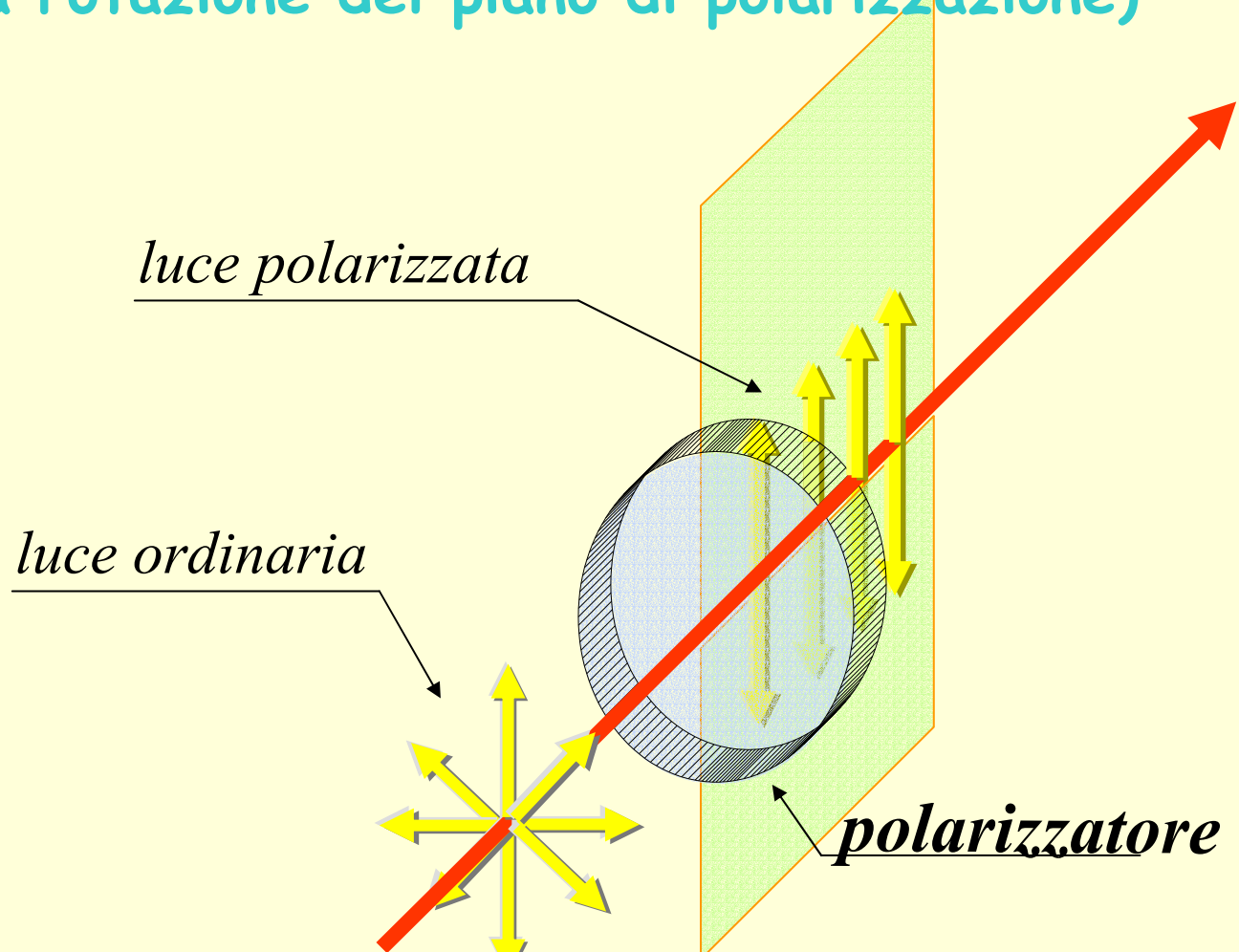
Gli enantiomeri hanno

proprietà fisiche identiche (p.ebollizione, p.fusione, solubilità), tranne il senso di rotazione (+) o (-) del **piano della luce polarizzata.**

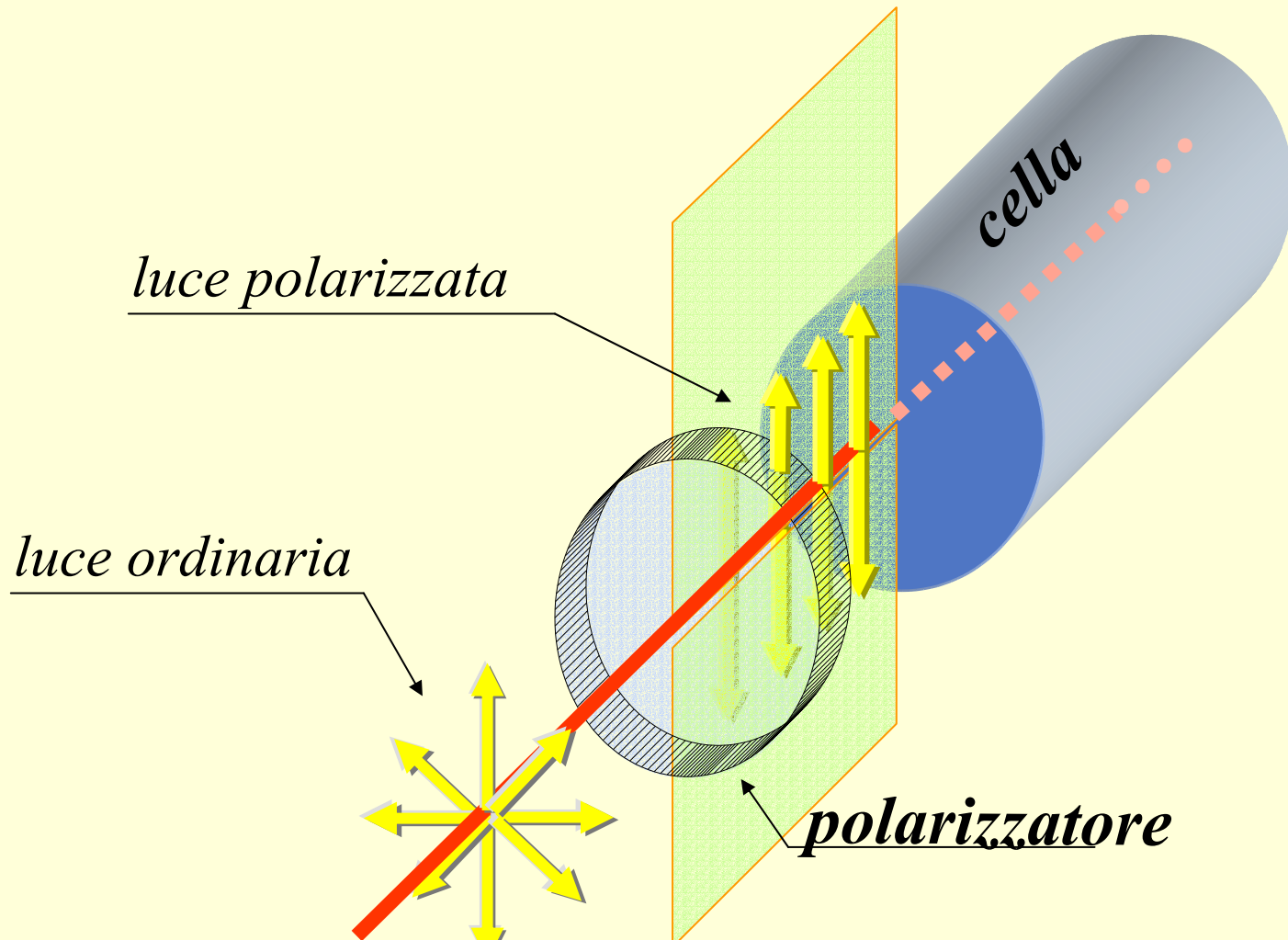
proprietà chimiche identiche, con l'esclusione della interazione con reattivi otticamente attivi.

LUCE POLARIZZATA

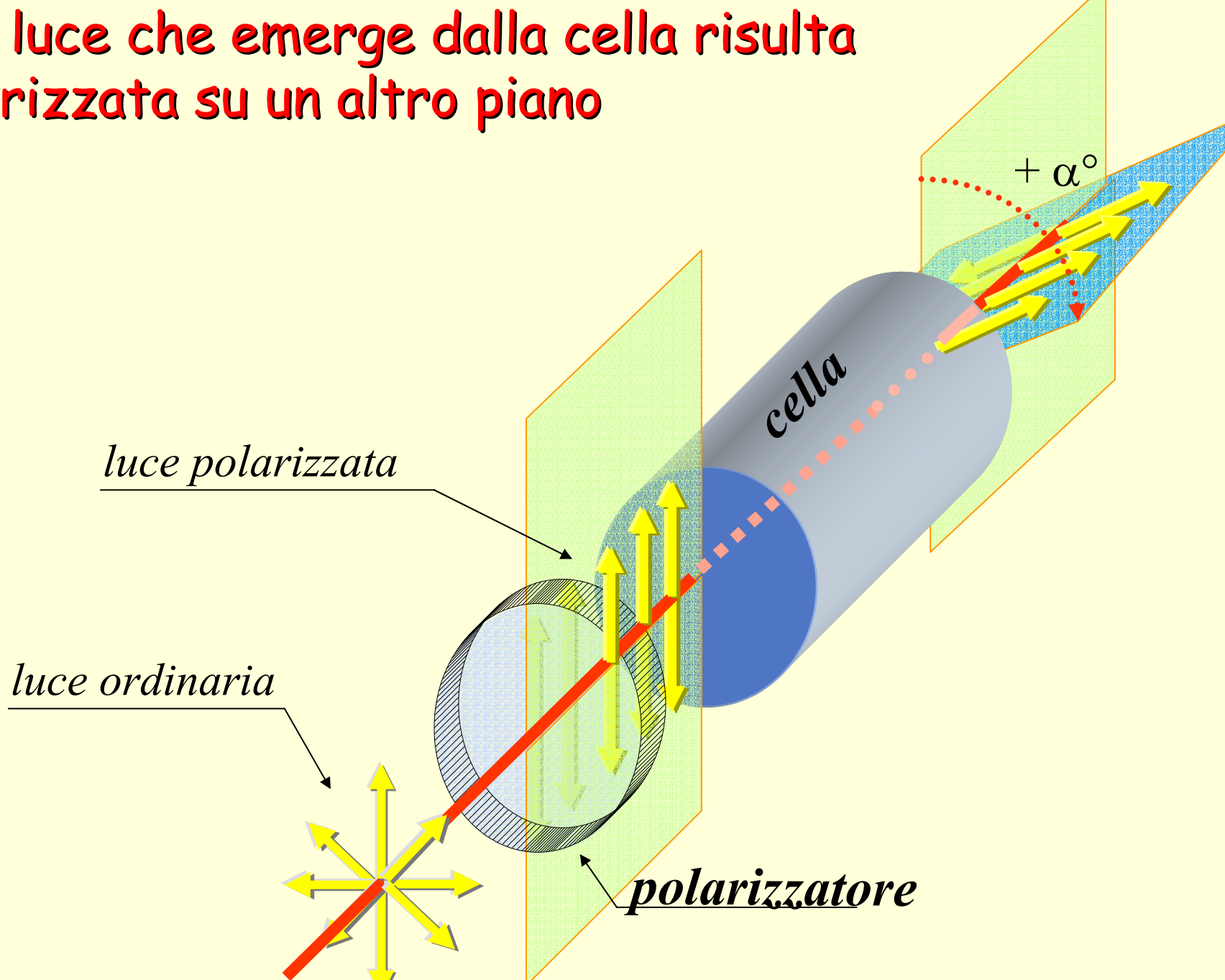
Le molecole chirali sono otticamente attive
(un raggio di luce polarizzata che le attraversa subisce
una rotazione del piano di polarizzazione)



Se la luce polarizzata viene fatta passare attraverso una cella contenente un composto chirale



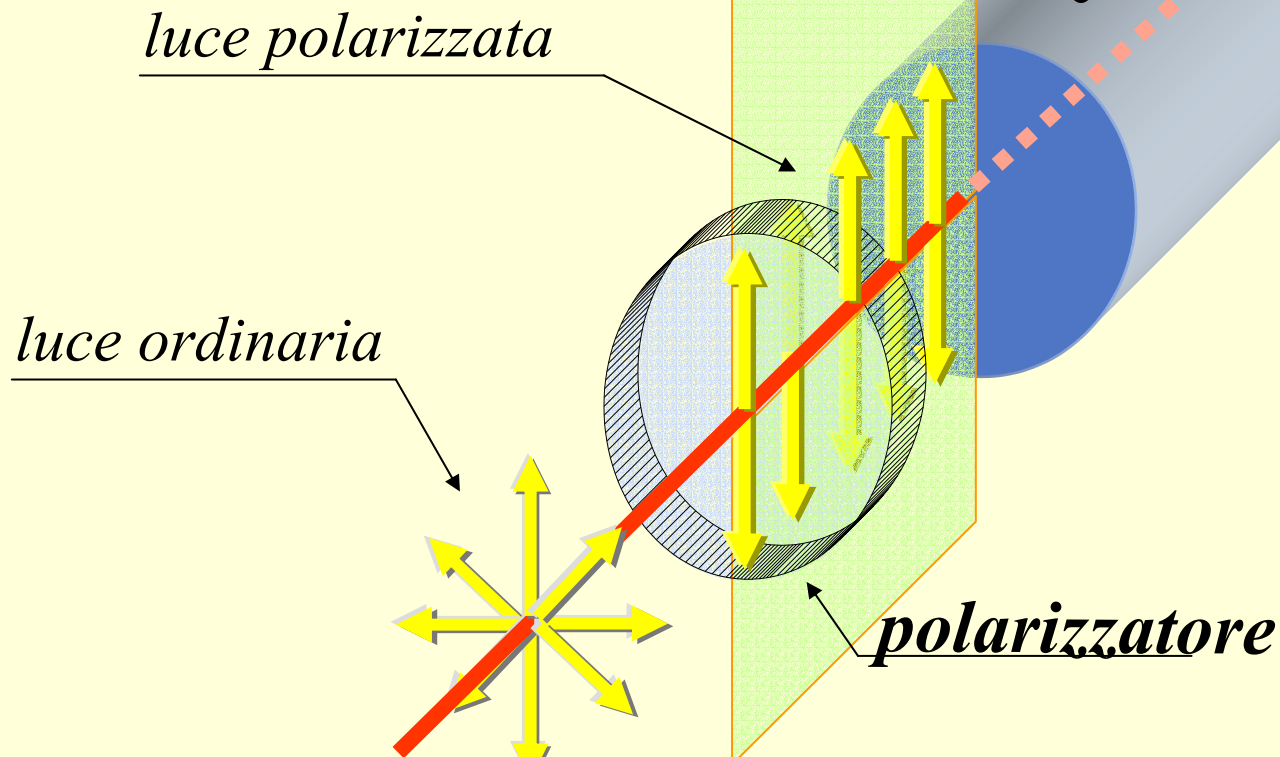
... la luce che emerge dalla cella risulta polarizzata su un altro piano



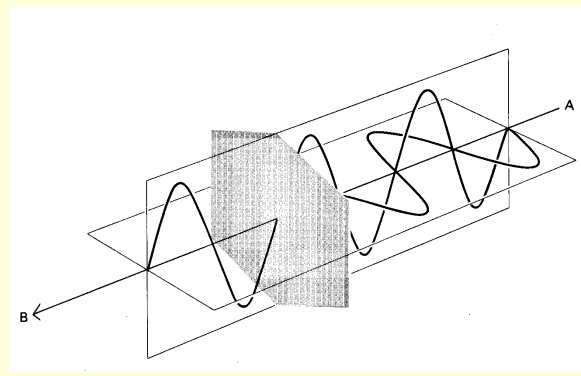
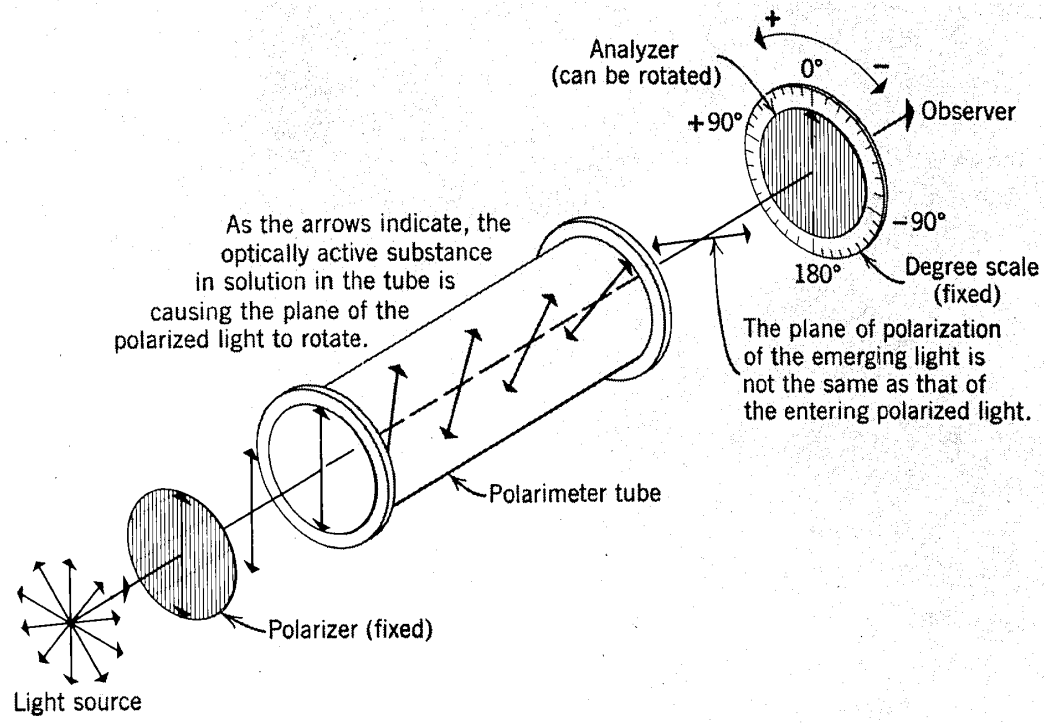
Potere rotatorio specifico

$$[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

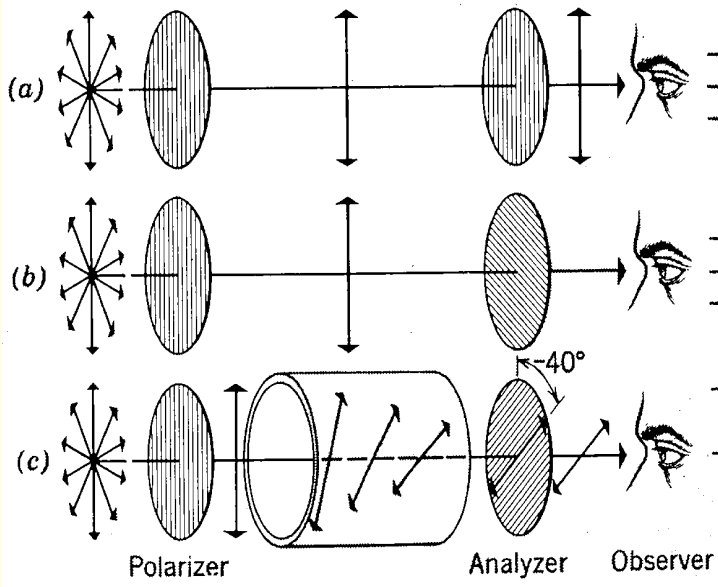
l è espresso in dm , c è espresso in g/cm^3



ANALISI DELL'ATTIVITÀ OTTICA DI UNA SOSTANZA



Luce polarizzata



- **A) Polarizzatore e analizzatore sono paralleli**
Non è presente alcuna sostanza otticamente attiva
La luce polarizzata passa attraverso l'analizzatore
- **B) Polarizzatore e analizzatore sono ortogonali**
Non è presente alcuna sostanza otticamente attiva
La luce polarizzata non emerge dall'analizzatore
- **C) Una sostanza otticamente attiva è presente tra polarizzatore e analizzatore**
L'analizzatore è stato ruotato 40° a sinistra per permettere l'emissione di luce polarizzata. LA sostanza è LEVOGIRANTE

Attività ottica degli enantiomeri

- Quando un raggio di luce polarizzata attraversa un enantiomero, il piano della luce ruota .
- L'enantiomero opposto ruota il piano della luce polarizzata di un identico valore, ma in senso opposto.
- Soluzioni equimolari di enantiomeri hanno **POTERE ROTATORIO SPECIFICO** uguale, ma di senso opposto (uno sarà levogiro, l'altro destrogiro)

$$\text{rotazione specifica} = [\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \times c} \text{ (solvente)}$$

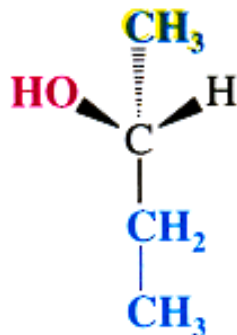
c = concentrazione soluzione g/ml

l = lunghezza del tubo (dm)

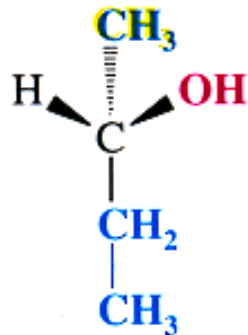
t = temperatura

λ = lunghezza d'onda

Attività ottica degli enantiomeri - esempi

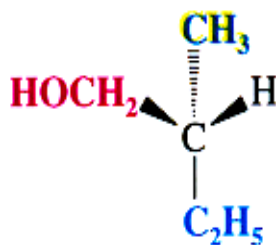


(*R*)-2-Butanol
 $[\alpha]_D^{25} = -13.52^\circ$



(*S*)-2-Butanol
 $[\alpha]_D^{25} = +13.52^\circ$

Non esiste alcuna ovvia correlazione tra la configurazione degli enantiomeri e il senso in cui ruotano il piano della luce polarizzata

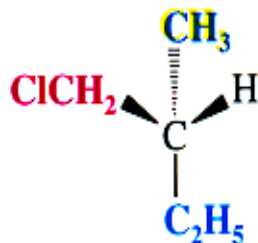


(*R*)-(+)-2-Methyl-1-butanol
 $[\alpha]_D^{25} = +5.756^\circ$



(*S*)-(-)-2-Methyl-1-butanol
 $[\alpha]_D^{25} = -5.756^\circ$

Miscugli equimolari di due enantiomeri, (racemi) non ruotano il piano della luce polarizzata.



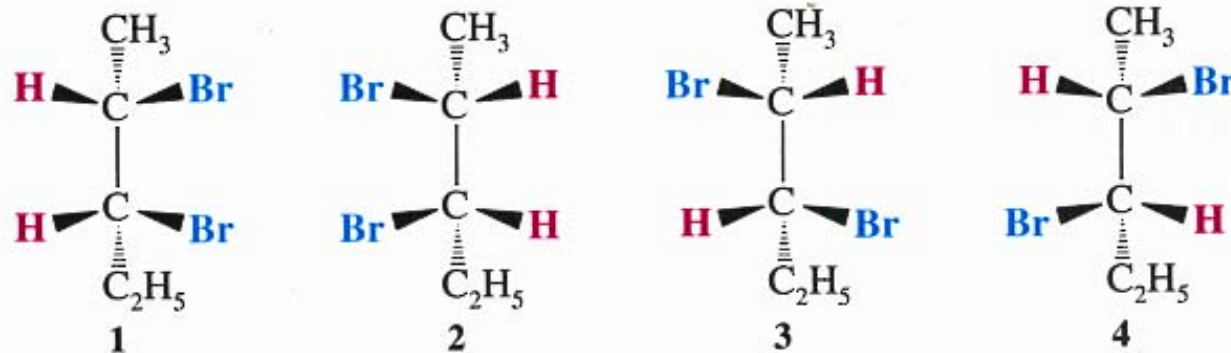
(*R*)-(-)-1-Chloro-2-methylbutane
 $[\alpha]_D^{25} = -1.64^\circ$



(*S*)-(+)-1-Chloro-2-methylbutane
 $[\alpha]_D^{25} = +1.64^\circ$

Diastereomeri

Stereoisomeri che non sono immagini speculari



1-2, 3-4 coppie di enantiomeri

1-4, 1-3, 2-3, 2-4
coppie di diastereomeri

Nomenclatura

Gli enantiomeri sono isomeri configurazionali e hanno configurazioni opposte.

E' importante, in riferimento ad un particolare enantiomero, poterne indicare la configurazione senza doverne ogni volta scrivere la struttura. Esistono convenzioni che lo consentono

- **sistema R-S o di CahnIngold-Prelog (CIP)**
- **Sistema D,L**

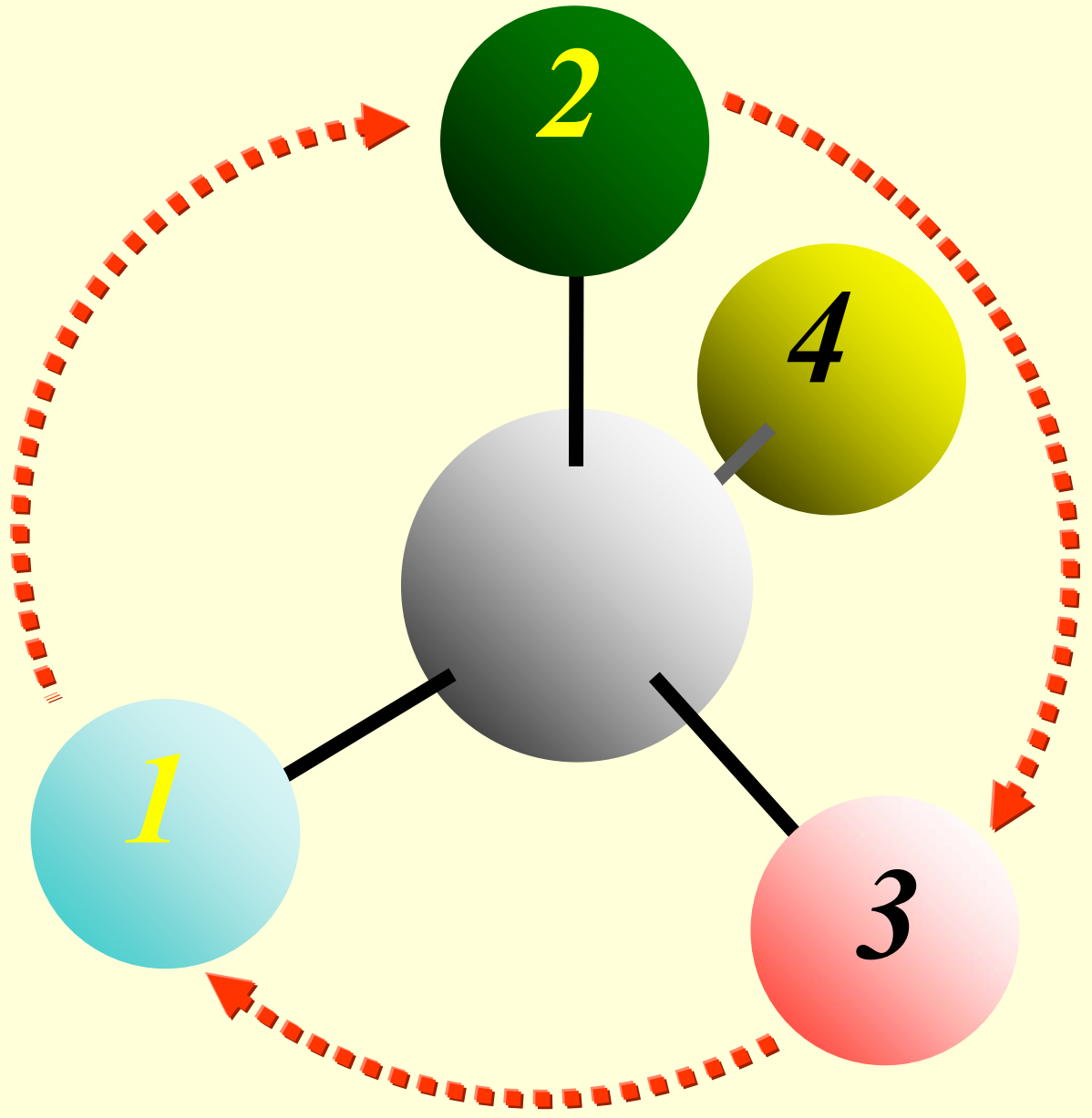
Convenzione di Cahn-Ingold-Prelog: regole di priorità

1. La priorità maggiore spetta all'atomo direttamente legato al carbonio asimmetrico che ha numero atomico maggiore.

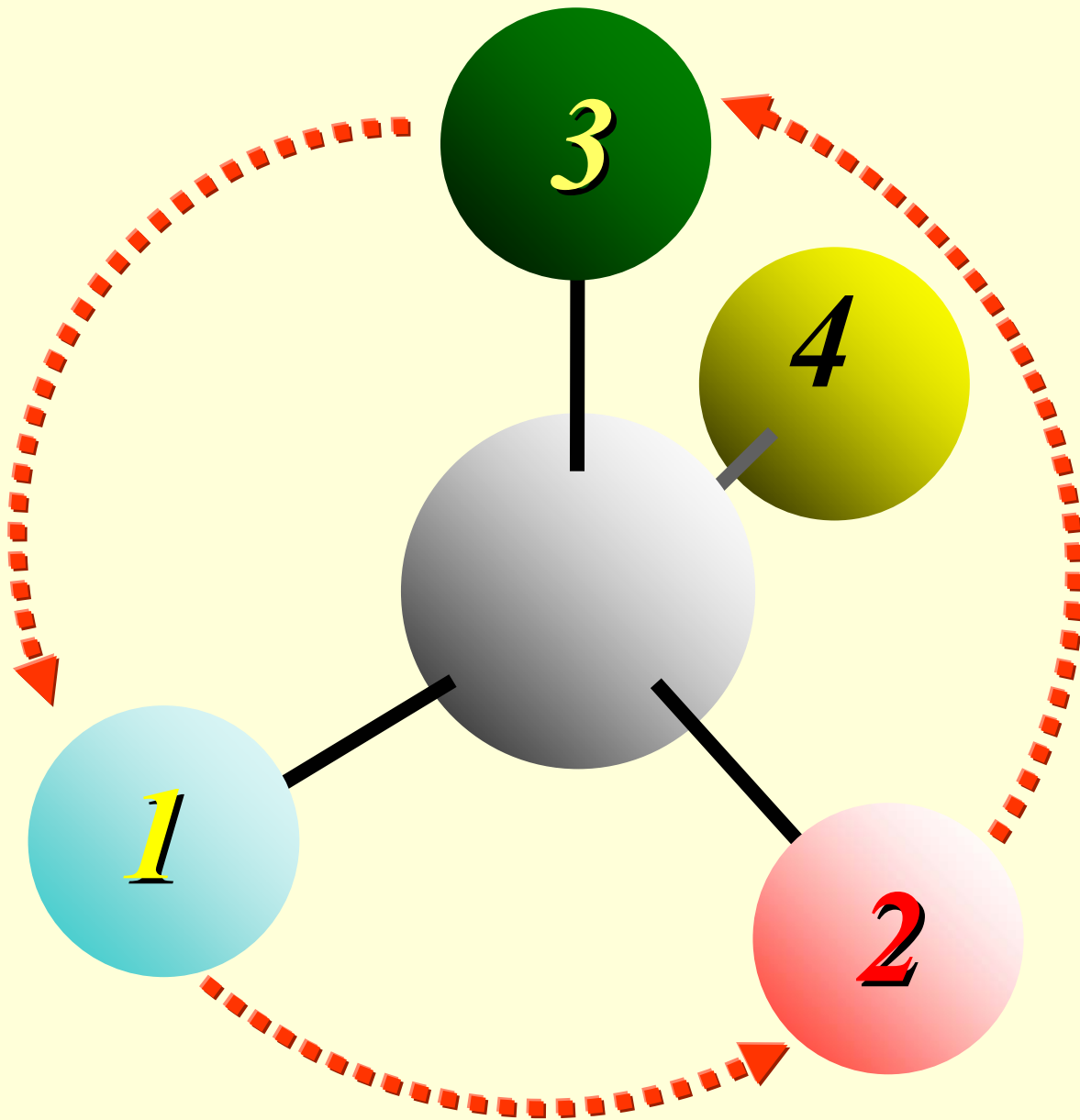
2. Se due o più atomi legati al carbonio sono uguali, ha maggiore priorità fra questi l'atomo legato ad atomi a maggiore numero atomico.

3. Un doppio legame $C=C$ è considerato equivalente a due legami $C-C$, un doppio legame $C=O$ a due legami $C-O$, etc.

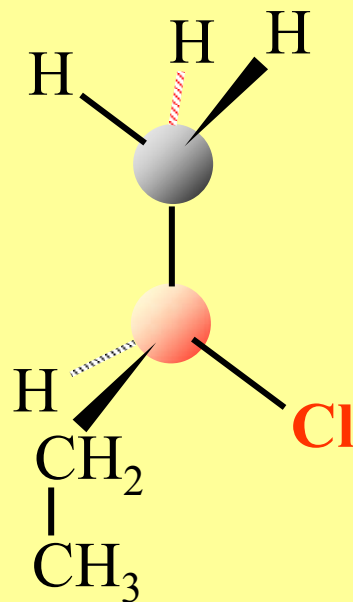
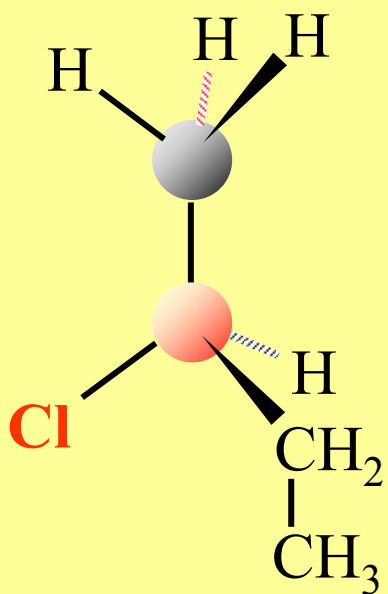
R



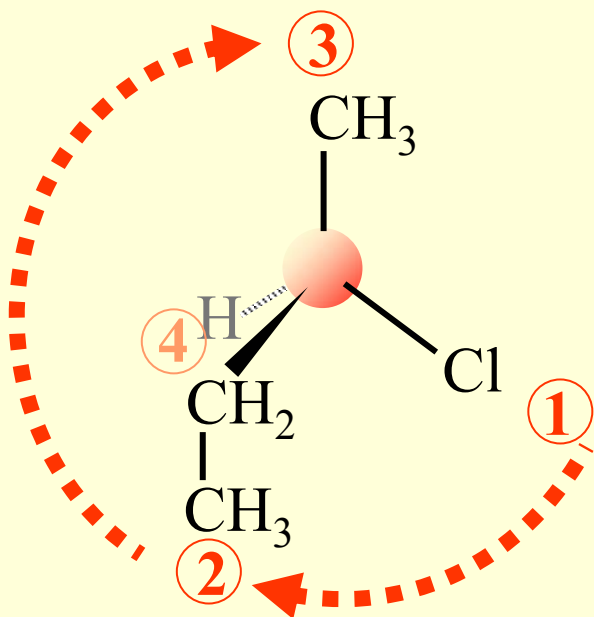
S



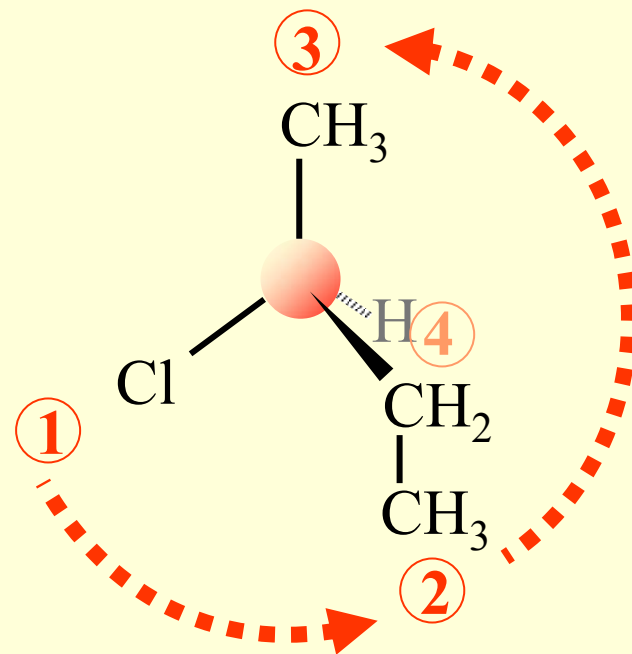
Occorre attribuire un nome convenzionale a ciascuno dei due 2-clorobutani



2-clorobutani

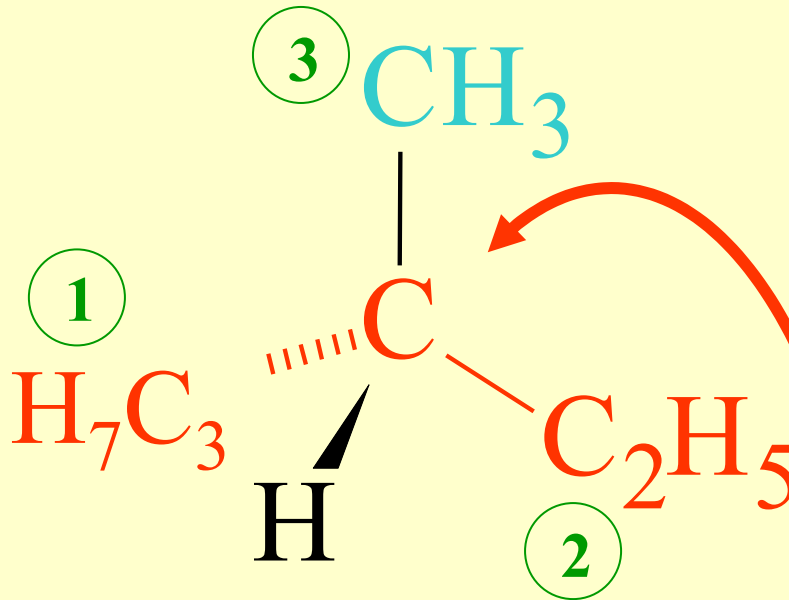


(R)-2-clorobutano



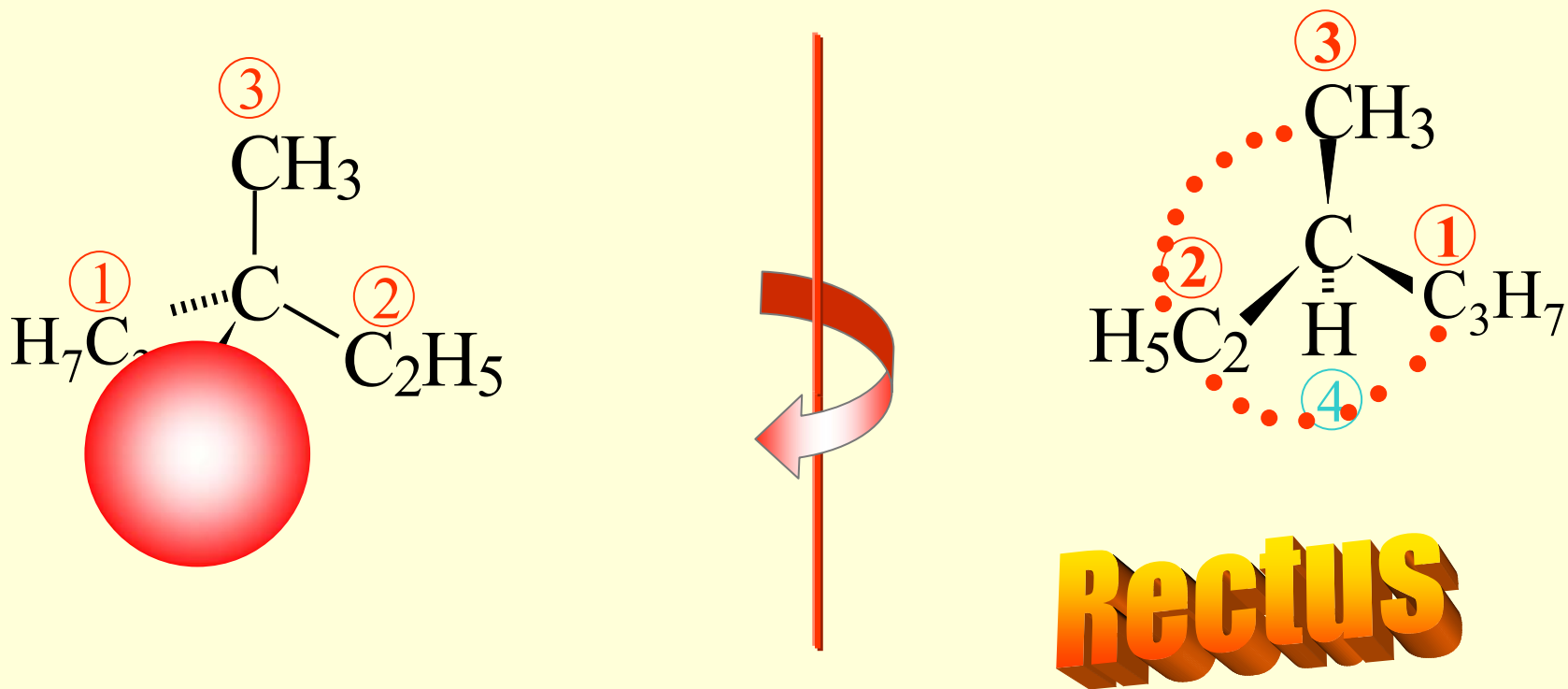
(S)-2-clorobutano

3-S-metilesano



R O S ?

Questa è la catena lineare più lunga



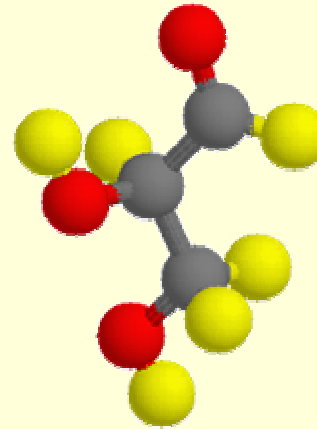
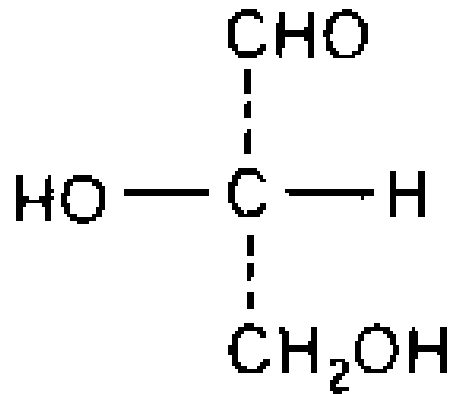
3-R-metilesano

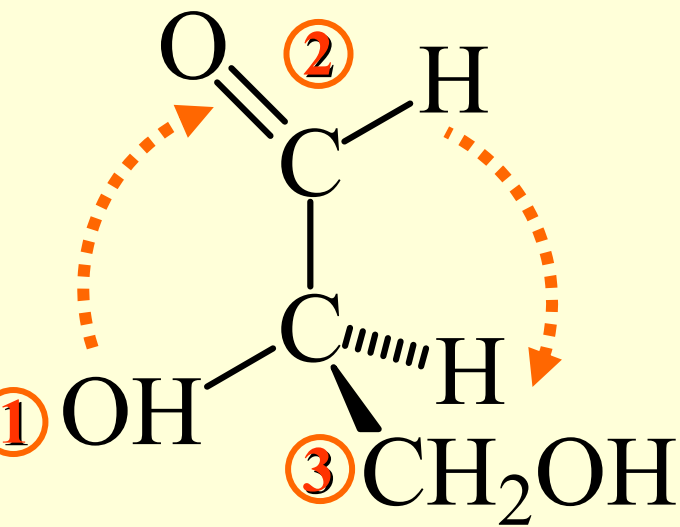
Nomenclatura, Sistema D,L

Convenzione di Fischer

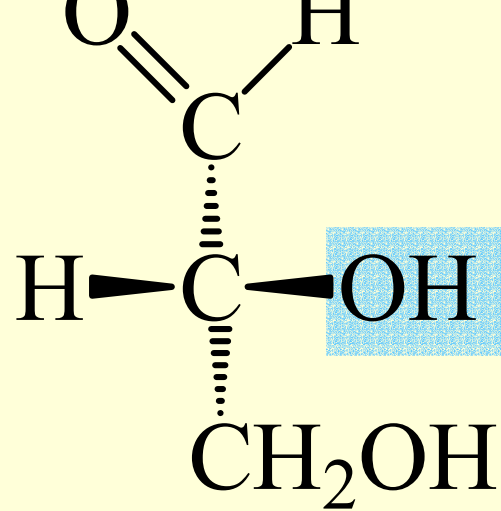
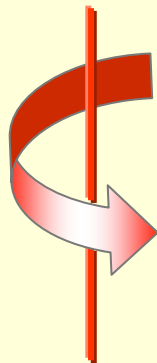
Il sistema D, L (tuttora in uso, specie per i carboidrati e gli aminoacidi naturali) assegna arbitrariamente la configurazione dell'atomo chirale di un determinato composto e a questo riferisce la configurazione di tutti gli altri atomi asimmetrici.

Il composto di riferimento è l'aldeide (+) glicerica, il più semplice dei monosaccaridi naturali

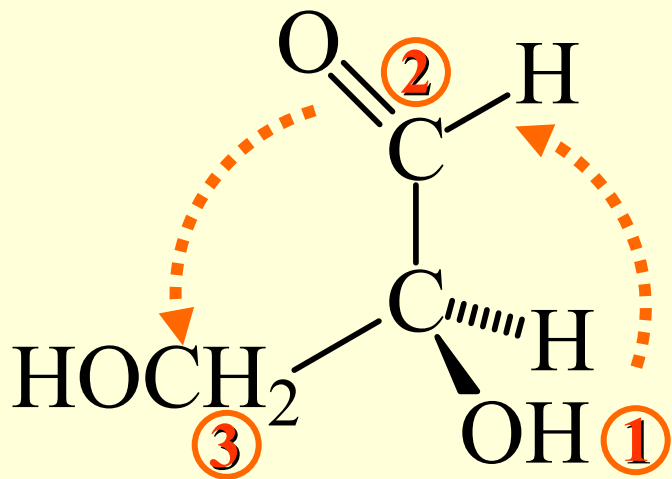




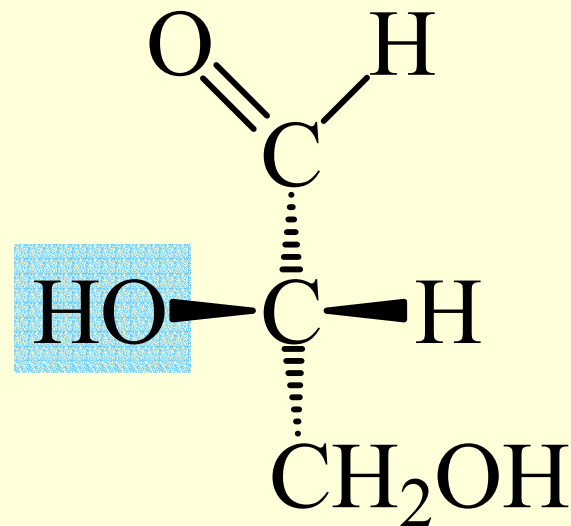
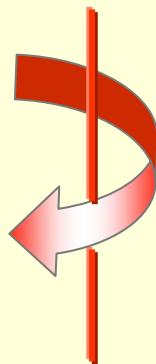
(2R)-2,3-dihydroxypropanal



D-glyceraldehyde



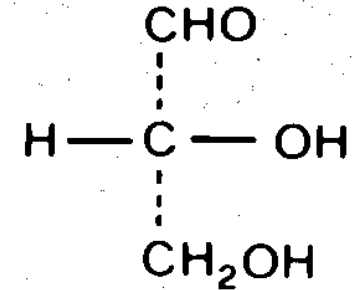
(2S)-2,3-dihydroxypropanal



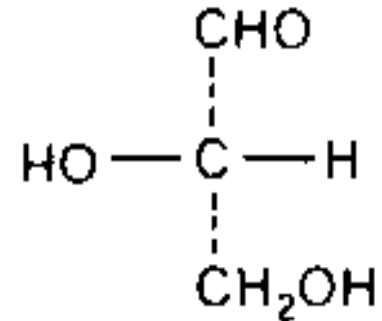
L-glyceraldehyde

Nomenclatura, Sistema D,L

Ponendo arbitrariamente in alto il gruppo aldeidico (CHO) corrispondente all'atomo di carbonio con numero di ossidazione più elevato e a destra rispetto all'osservatore il gruppo ossidrilico, si assegna arbitrariamente la configurazione D. Esso è perciò denominato aldeide D (+)-glicerica. L'enantiomero opposto è lo stereoisomero L, denominato aldeide L(-)-glicerica.

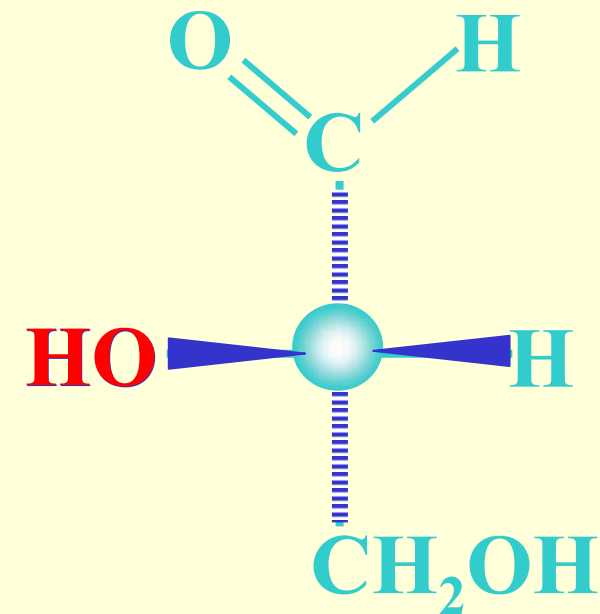
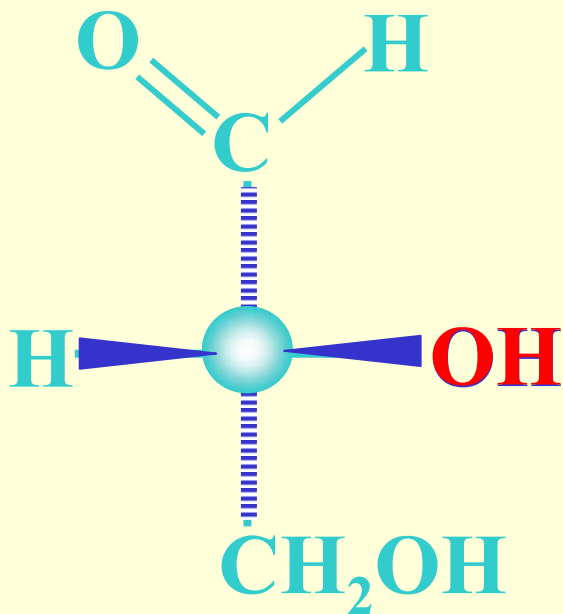


aldeide D (+)-glicerica



aldeide L (-)-glicerica

Tutte le sostanze, che per sostituzione di uno o più gruppi si possono ricondurre all'aldeide D(+)-glicerica o alla L(-)-glicerica, si dicono appartenenti rispettivamente alla serie D e L.

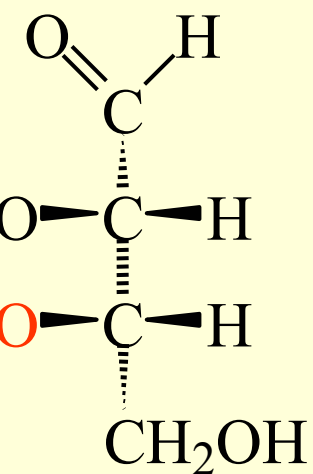


Le lettere D e L si riferiscono solo alla configurazione del carbonio asimmetrico

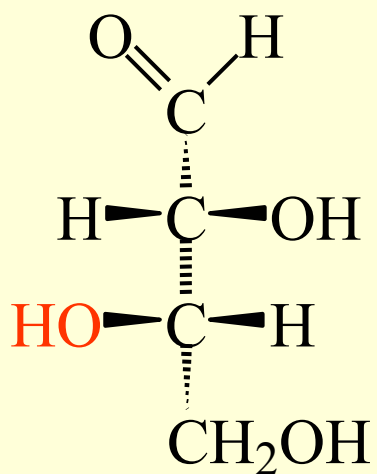
D-(+)-gliceraldeide

L-(-)-gliceraldeide

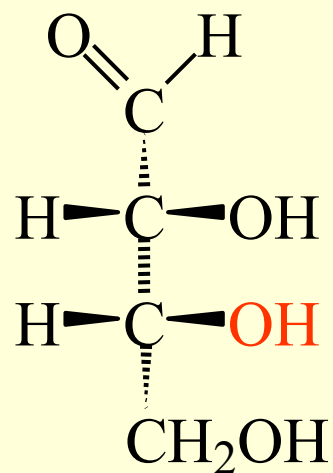
I simboli (+) e (-) si riferiscono solo al potere rotatorio della molecola



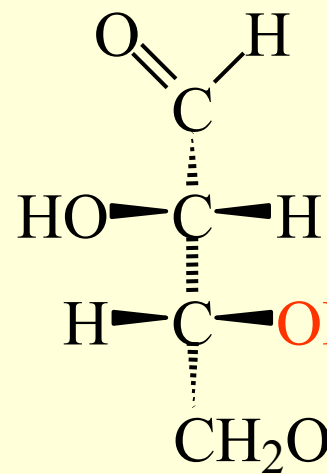
L-eritrosio



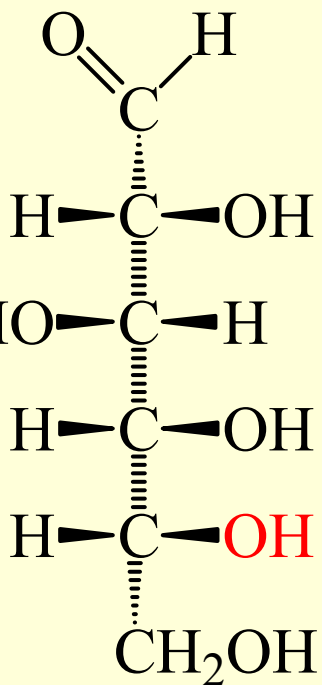
L-treosio



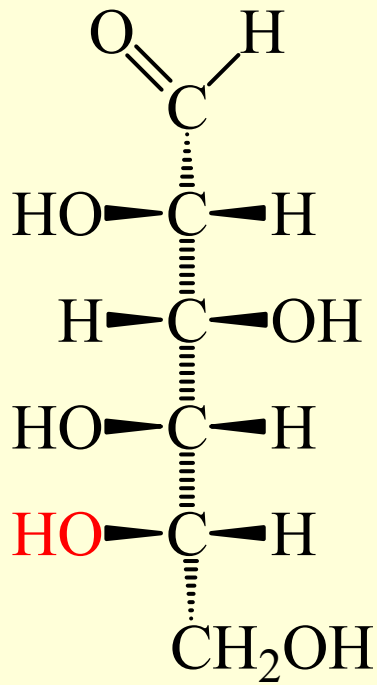
D-eritrosio



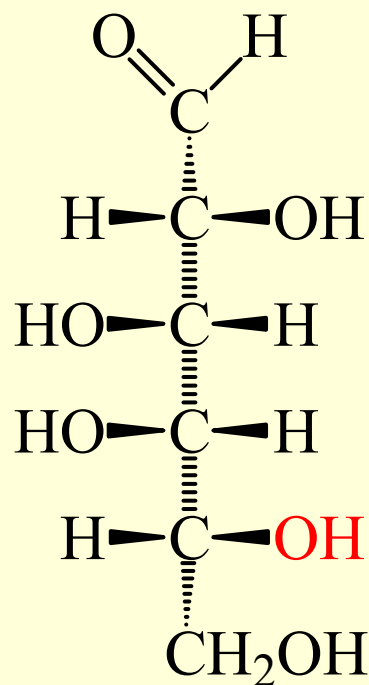
D-treosio



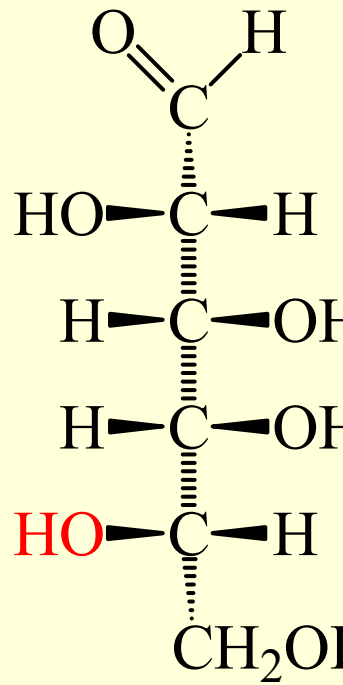
D-glucosio



L-glucosio

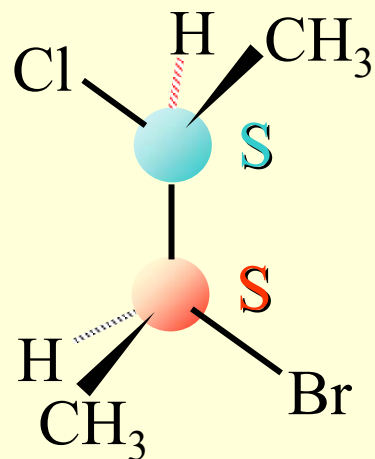
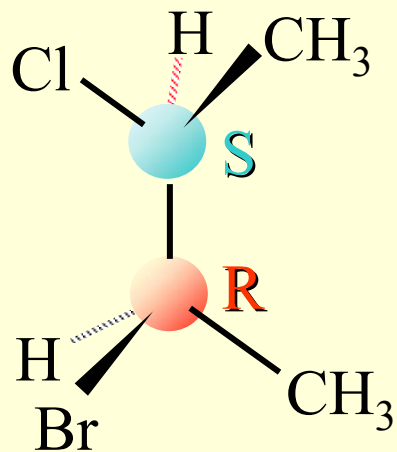


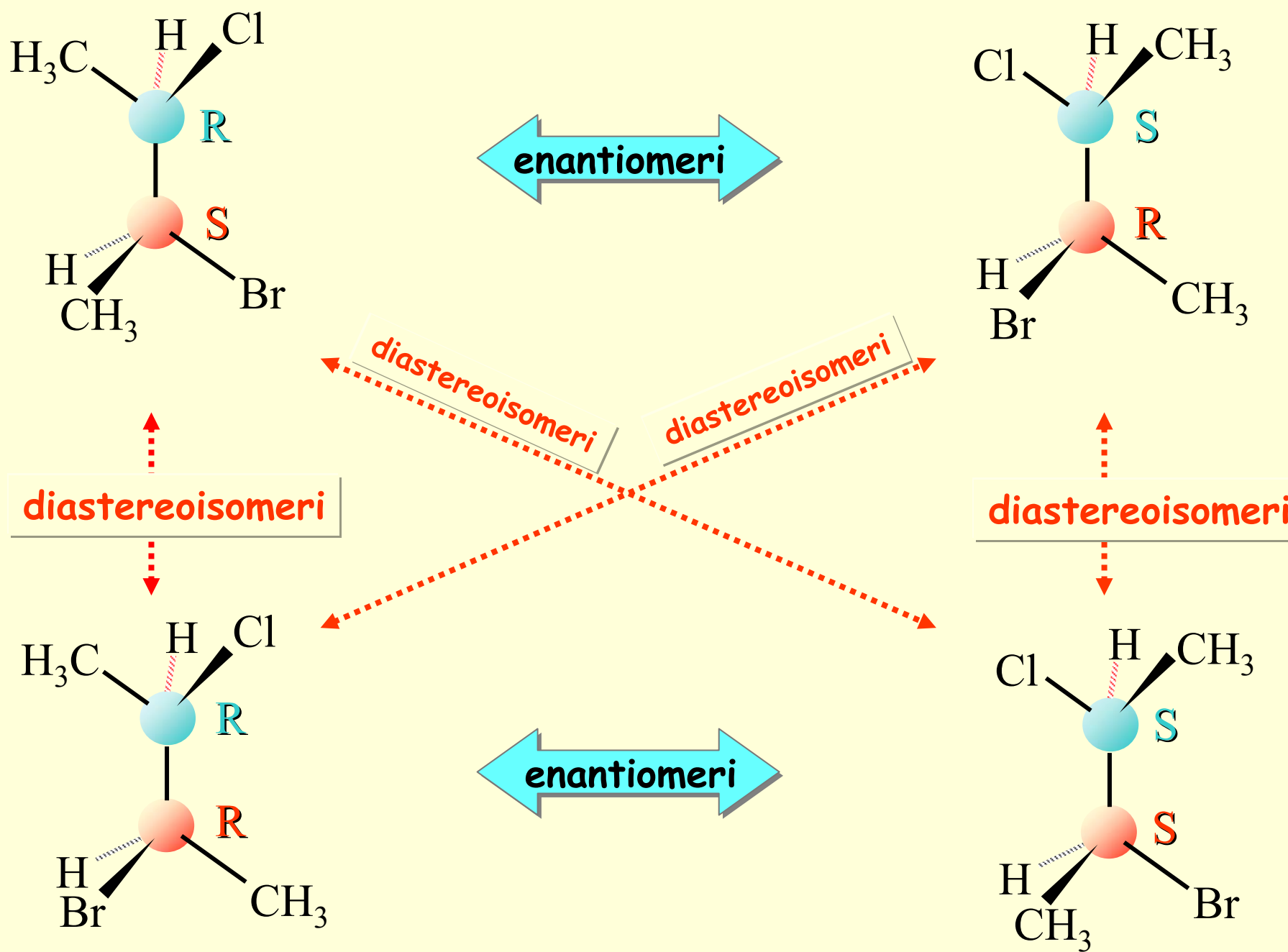
D-galattosio

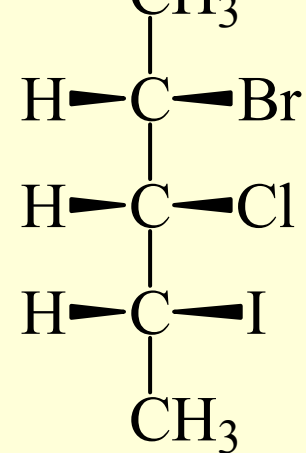


L-galattosio

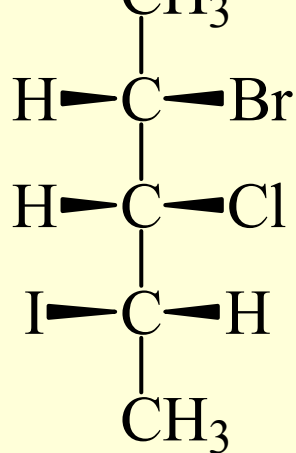
**Differendo per la configurazione assoluta di un solo carbonio
asimmetrico, i due composti sono definiti diastereoisomeri.**



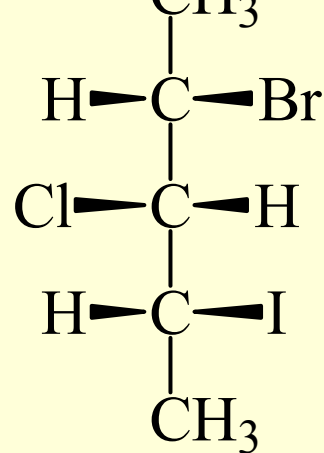




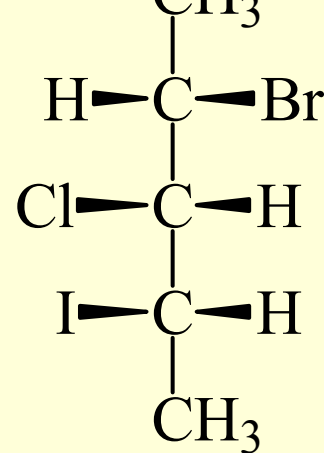
(2S,3S,4R)



(2S,3S,4S)

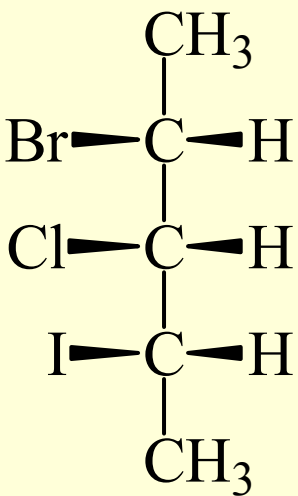


(2S,3R,4R)

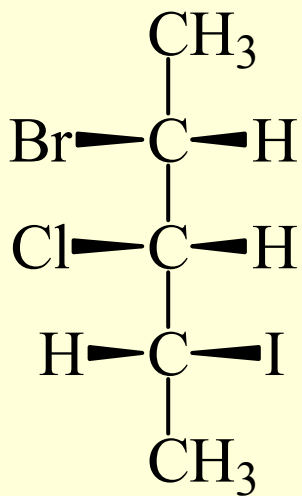


(2S,3R,4S)

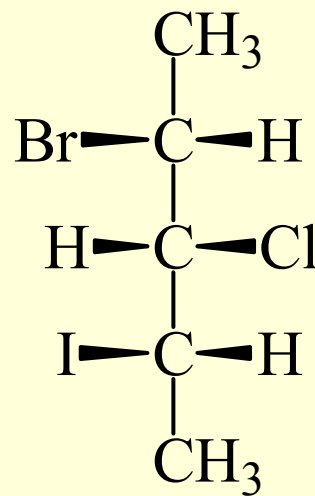
Stereoisomeri del 2-bromo-3-cloro-4-iodiopentano



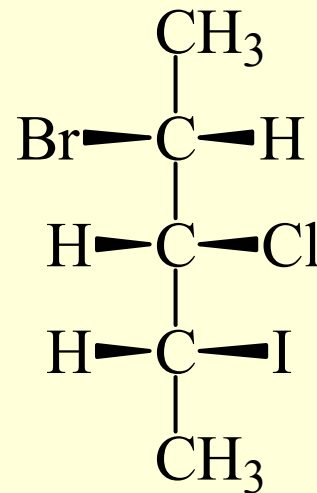
(2R,3R,4S)



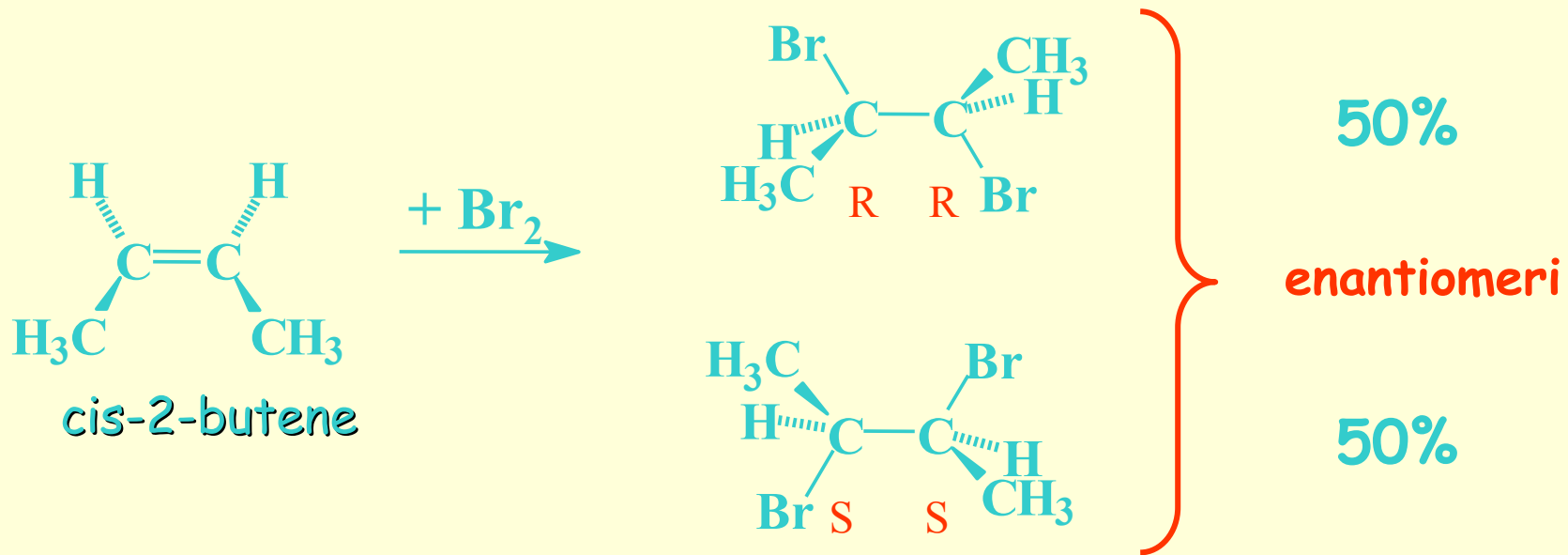
(2R,3R,4R)



(2R,3S,4S)

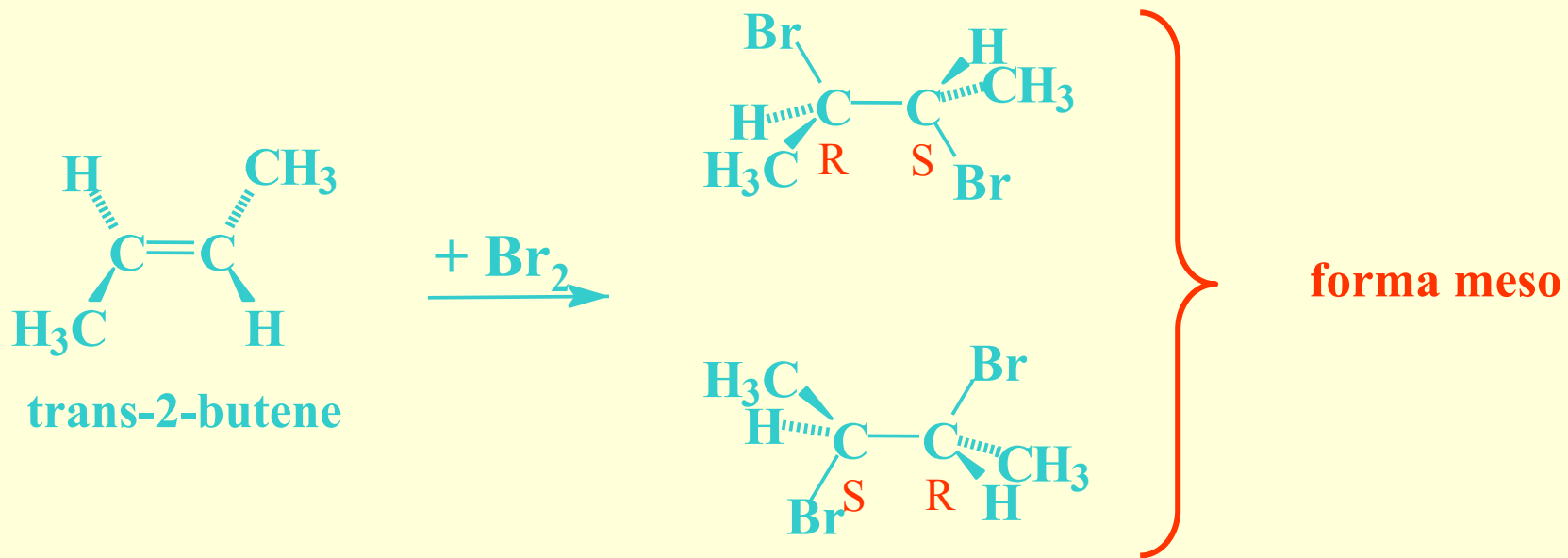


(2R,3S,4R)

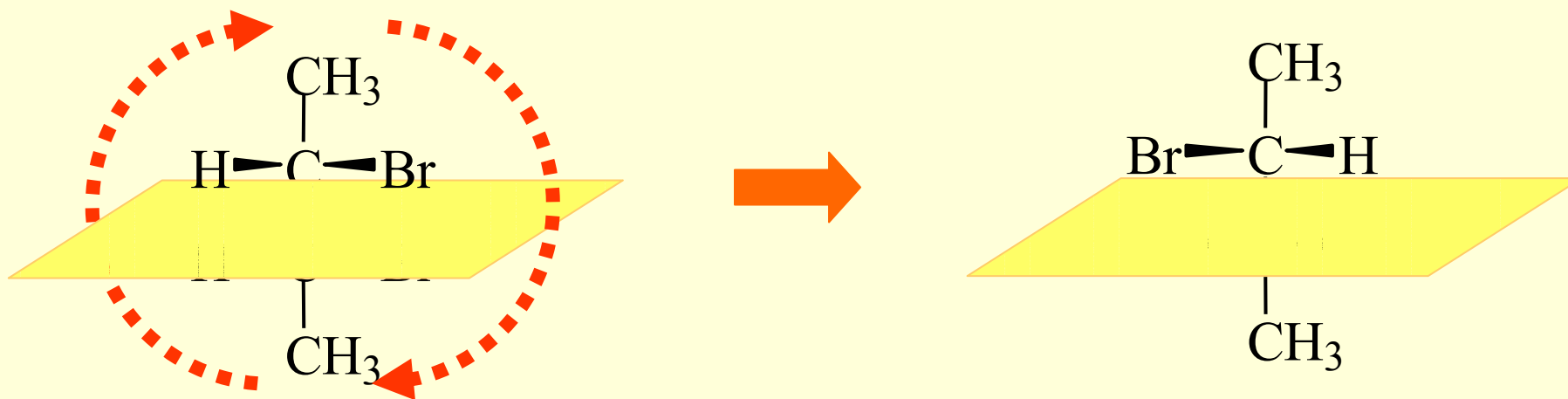
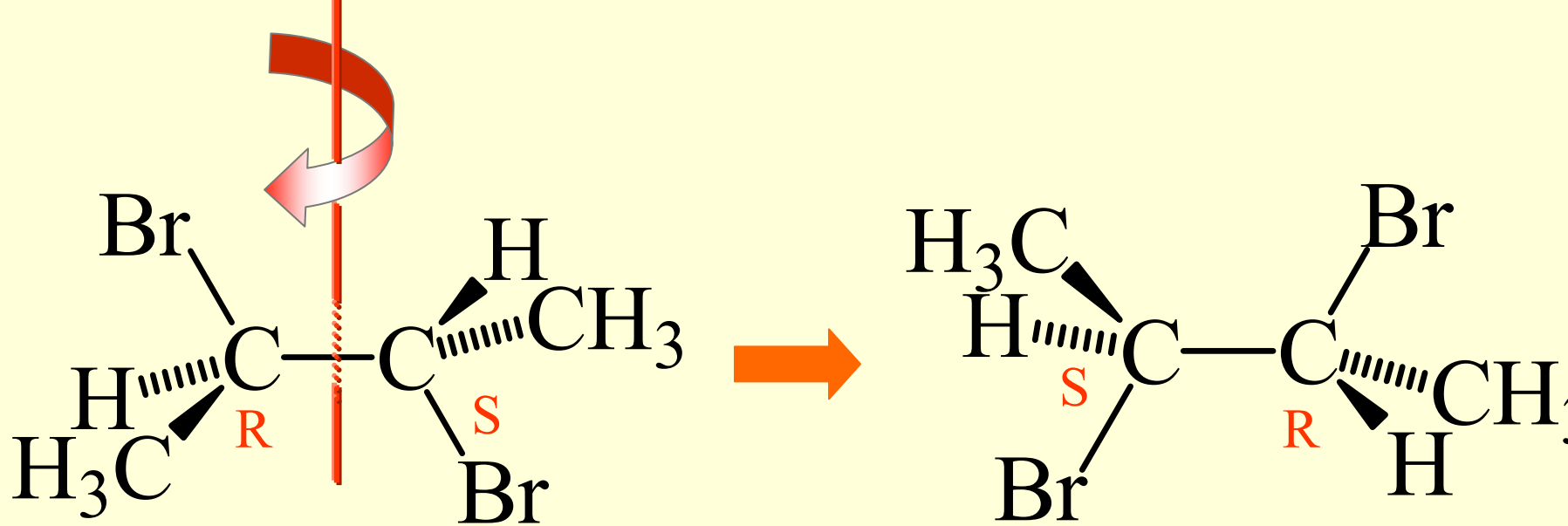


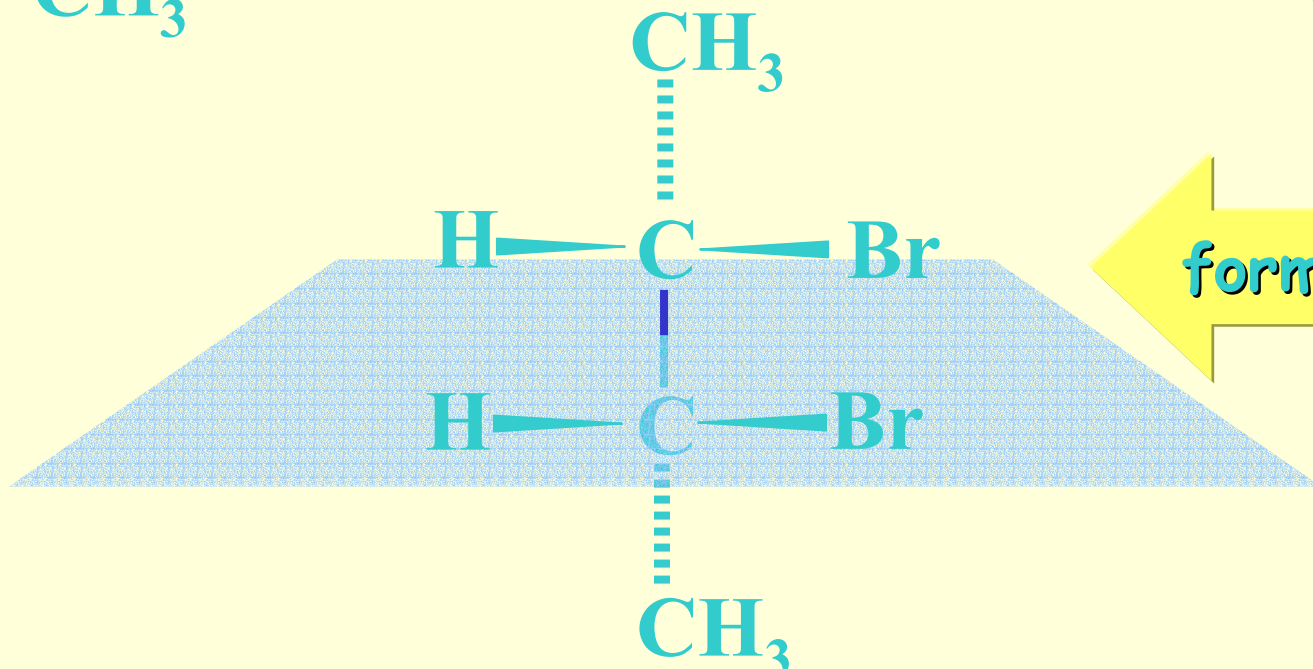
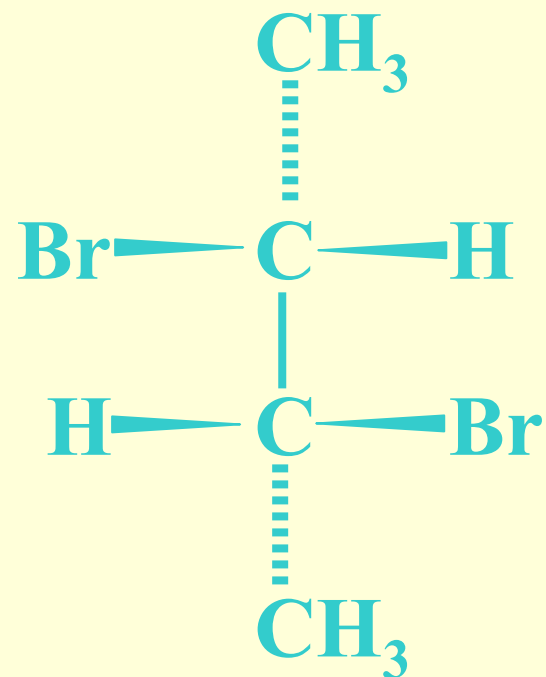
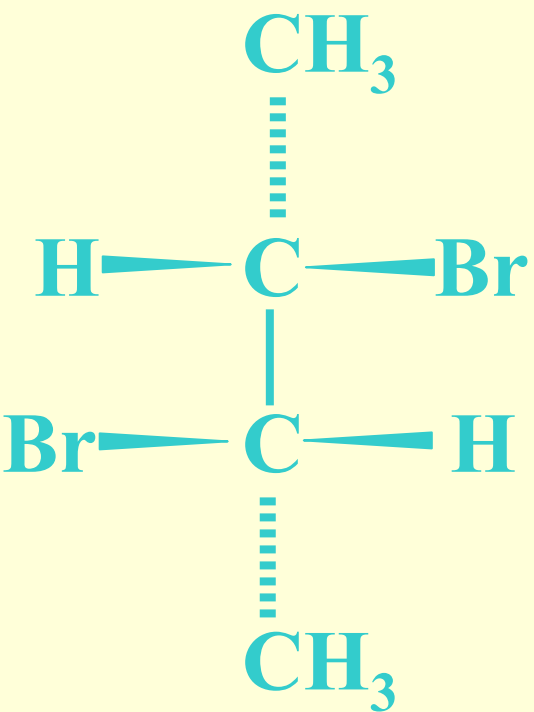
La miscela 1:1 dei due enantiomeri non è otticamente attiva.

Tale miscela viene definita **racemica**



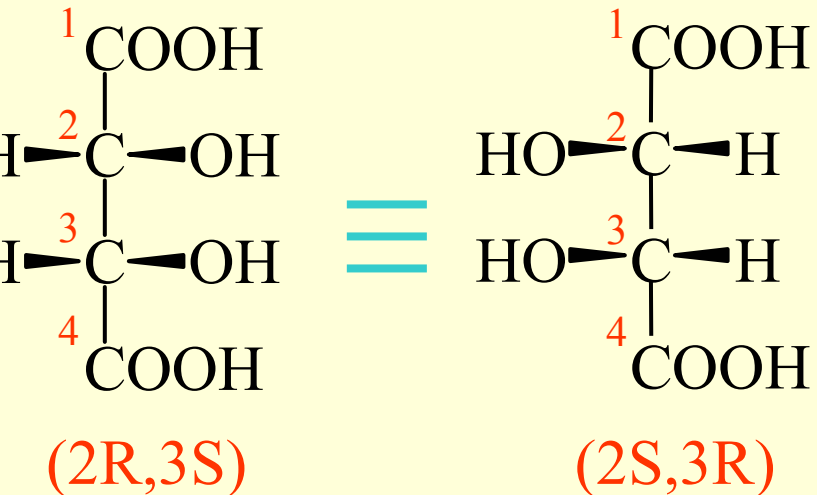
Il prodotto di reazione non manifesta attività ottica





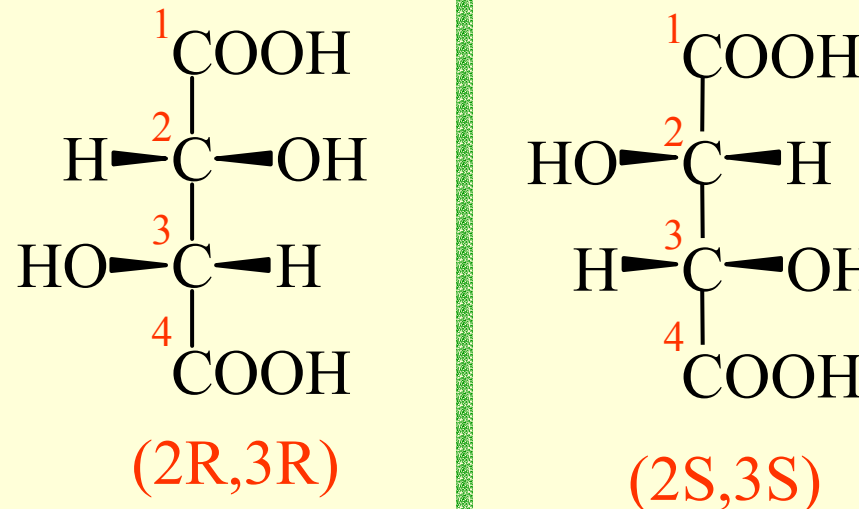
Stereoisomeri dell'acido tartarico

acido mesotartarico



acido 2(S), 3(R)-diossibutandioico

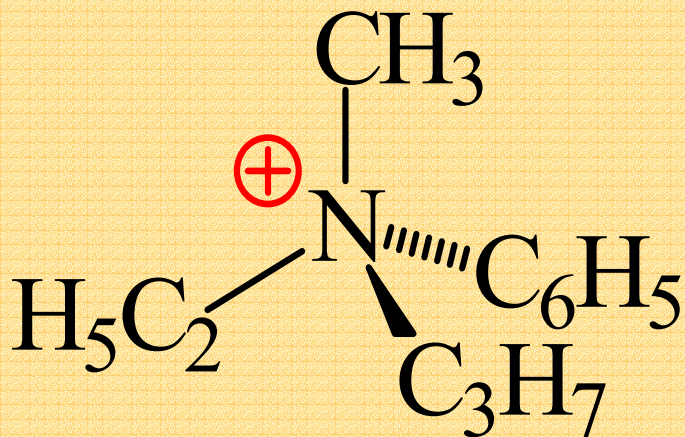
enantiomeri



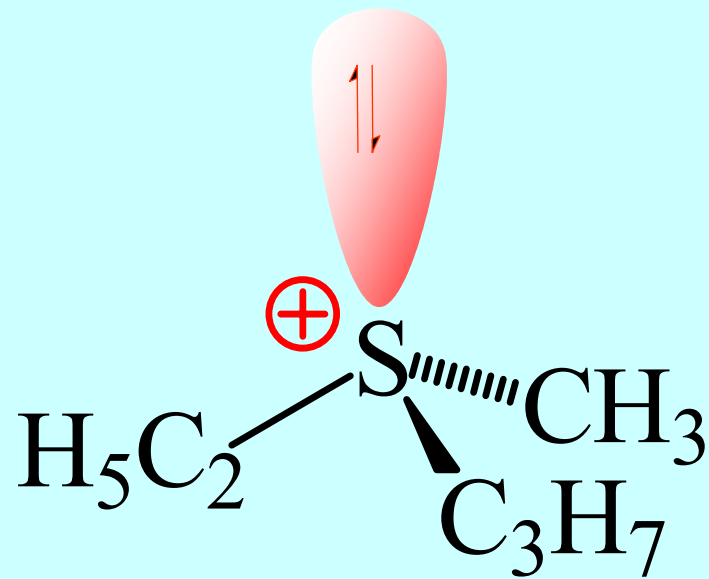
acido 2(R), 3(R)-diossibutandioico

acido 2(S), 3(S)-diossibutandioico

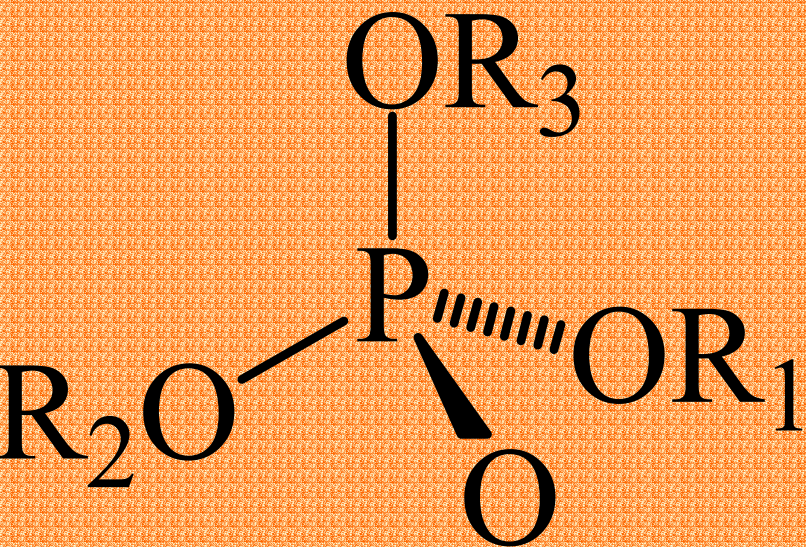
Questo ione di tetraalchilammonio è chirale, essendo tutti diversi i quattro radicali alchilici



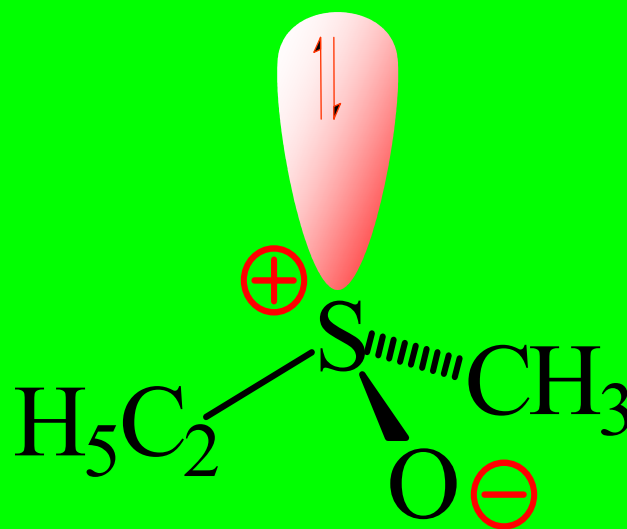
Questo ione di trialchilsolfonio è chirale perché i tre gruppi alchilici sono diversi.



Questo fosfato trialchilico è chirale

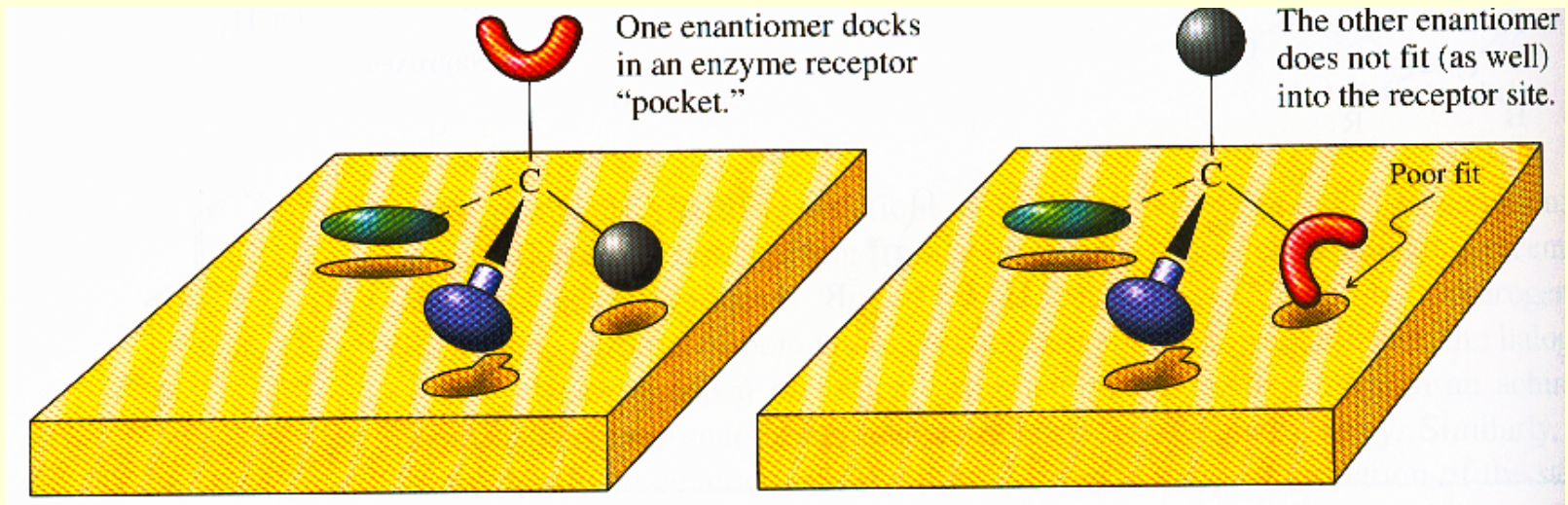


Questo dialchilsolfone è chirale



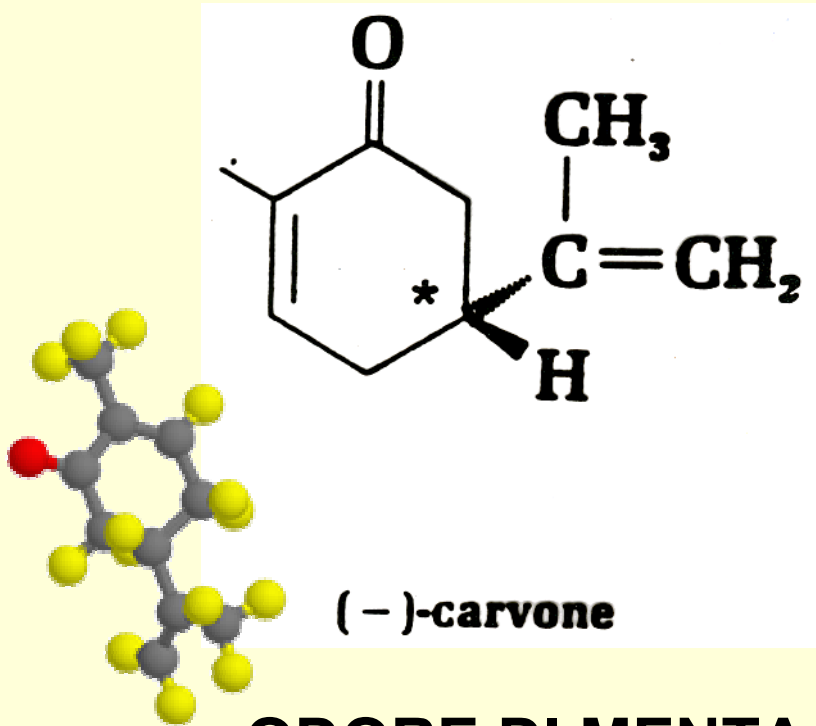
Importanza biologica della chiralità

- Enantiomeri opposti possono avere funzioni diverse
R-Limonene S-Limonene
- Interazione tra molecole chirali (recettore-ligando)

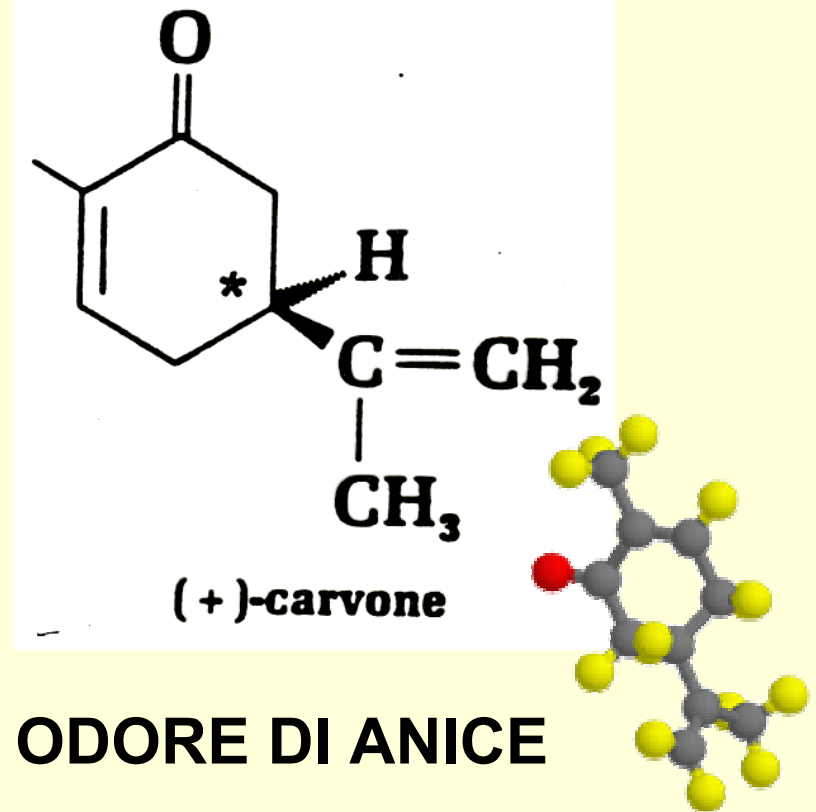


Esempio: CHIRALITA' e ODORI

Chiralità e Odori



ODORE DI MENTA



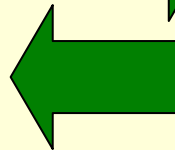
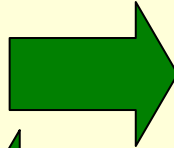
ODORE DI ANICE

I siti recettoriali olfattivi sono CHIRALI

Riassunto

A	Conformeri:	interconvertibili per rotazione intorno a legami semplici
	Isomeri configurazionali:	non interconvertibili per rotazione, ma soltanto per rottura e formazione di legami
B	Chirali:	immagini speculari non sovrapponibili
	Achirali:	molecola e immagine speculare sono identiche
C	Enantiomeri:	immagini speculari, hanno configurazione opposta in tutti i loro stereocentri
	Diastereomeri:	stereoisomeri che non sono immagini speculari; hanno la stessa configurazione in uno o più stereocentri, ma diversa negli stereocentri restanti

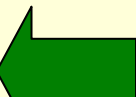
Termina



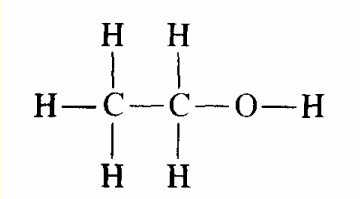
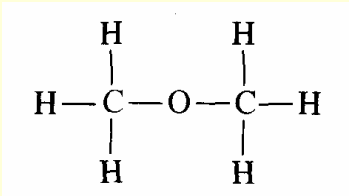
Da capo

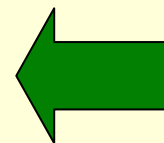
FAMIGLIA	NOME COMUNE	STRUTTURA	PUNTO DI EBOLLIZIONE °C	PUNTO DI FUSIONE °C	DENSITA' (20°C)
Butano	n-butano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-0.5	-138.4	0.622 (-20°C)
	Isobutano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-11.7	-159.6	0.604 (-20°C)
Pentano	n-pentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36.1	-129.7	0.626
	Isopentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	27.9	-159.9	0.620
	Neopentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9.5	-16.6	0.591
Esano	n-esano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	68.7	-95.3	0.659
	3-metilpentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	63.3	-	0.664
	Isoesano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	60.3	-153.7	0.653
	2-3 dimetilbutano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	58.0	-128.5	0.662
	neoesano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	49.7	-99.9	0.649

Torna



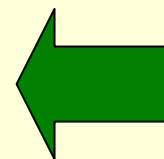
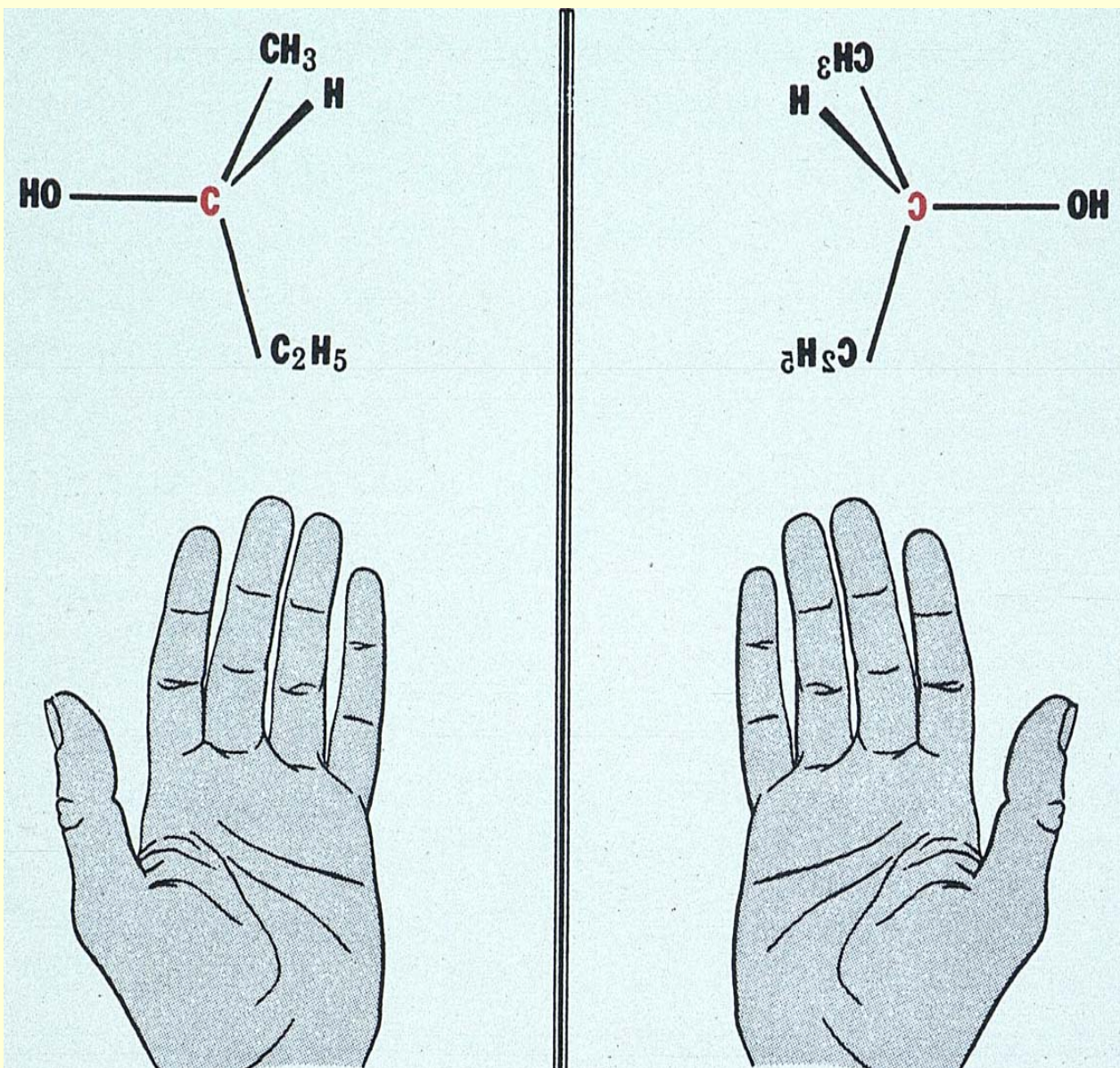
Proprietà fisiche di due isomeri di funzione: ETIL ALCOL e METIL ETERE

Proprietà	Etil alcol	Etil etere
Formula molecolare	C_2H_6O	C_2H_6O
Punto di ebollizione	$78.5^{\circ}C$	$-24^{\circ}C$
Punto di fusione	$-117^{\circ}C$	$-138^{\circ}C$
Densità	0.789 g/cc	2 g/cc
Solubilità in acqua	completa	leggera
Struttura molecolare	 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$



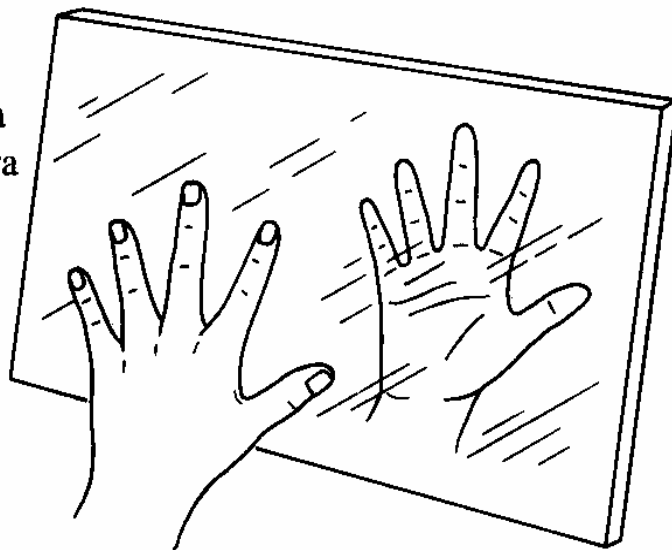
Torna

Le molecole chirali (tra cui gli isomeri configurazionali) sono tra loro nello stesso rapporto speculare che esiste tra la mano destra e quella sinistra



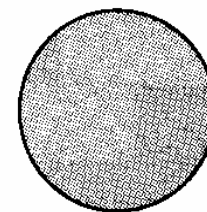
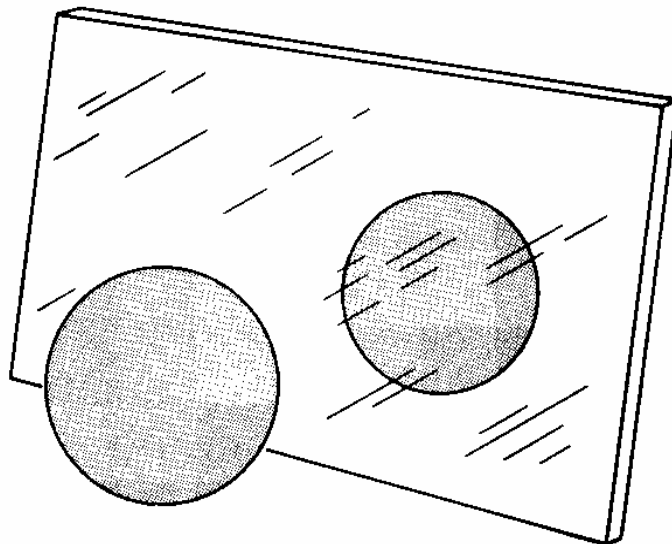
Torna

l'immagine speculare della
mano sinistra non è un'altra
mano sinistra, ma la mano
destra



OGGETTO
CHIRALE

l'immagine speculare di
una palla è una palla
identica



OGGETTO
ACHIRALE

