

POLARIMETRIA

La rotazione che viene determinata sperimentalmente al polarimetro è detta **rotazione osservata** (espressa in gradi).

Per una maggiore uniformità è utile:

- Indicare le variabili non proporzionali (λ , Temp., solvente)
- Trasformare la **rotazione osservata** in una grandezza indipendente dalla concentrazione e dalla lunghezza della cella

$$\text{ROTAZIONE SPECIFICA } [\alpha]_{\lambda}^t$$

⇒ dipende dalla lunghezza d'onda, dal solvente, dalla temperatura

⇒ non dipende dalla concentrazione e dalla lunghezza della cella

Caso di un liquido puro:

Ad una data λ ed a una data T, è
$$[\alpha] = \frac{\alpha}{d \cdot l}$$

dove l = lunghezza della cella in dm d = densità del liquido

Ad esempio per l'(S)-2-Butanolo si ha
Temperatura di misura

$$[\alpha]_{D}^{20} = + 13,9 \text{ (liquido puro)}$$

Lunghezza d'onda
D = riga D del sodio = 589 nm

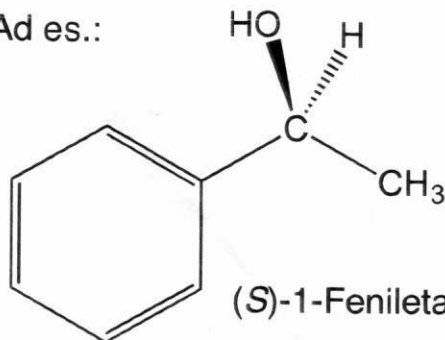
Caso di una soluzione:

In questo caso, ad una data T e a una data λ , è

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l} \quad \text{dove } c = \text{concentr. in g / 100 ml}$$

l = lunghezza cella in dm

Ad es.:



α misurato = - 1,07°

l cella = 1 dm

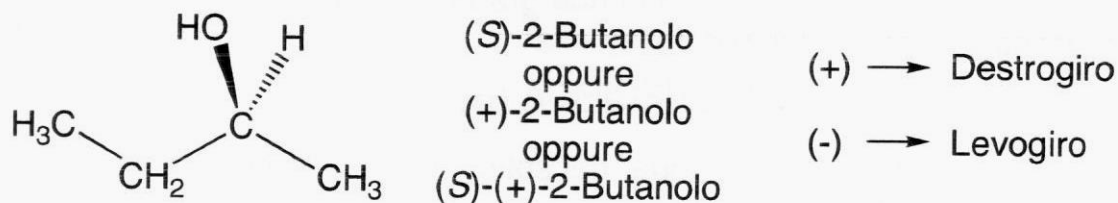
c = 2.5 (= 2.5 g / 100 ml)

$$[\alpha]_{D}^{20} = - 42,8 \text{ (c 2.5, etanolo)}$$

Quando si misura un potere ottico rotatorio in soluzione, è essenziale determinare con precisione la concentrazione, facendo uso di bilancia di precisione (analitica) e matracci volumetrici tarati (pipette graduate, siringhe, etc. non sono sufficientemente precise).

Due enantiomeri hanno rotazioni specifiche **identiche come valore assoluto**, ma **di segno opposto**.

Oltre che con le notazioni (*R*) ed (*S*), due enantiomeri possono essere identificati tramite il segno del potere ottico rotatorio.



Importante differenza

- La notazione *R/S* necessita di conoscere la struttura, ma può essere stabilita semplicemente guardando la rappresentazione spaziale della molecola (senza condurre esperimenti)
- La notazione (+)/(-) non necessita di conoscere la struttura e viene stabilita sperimentalmente

Non esiste alcuna relazione tra i due tipi di notazione: non è possibile dedurre la configurazione *R/S* dal segno del potere ottico rotatorio

MISCELE DI ENANTIOMERI

Cosa succede se ho una miscela di due enantiomeri? Si possono presentare due casi:

A) I due enantiomeri sono presenti in uguale quantità

*In tal caso si dice che si ha una **miscela racemica**. La rotazione specifica sarà = 0, come per una sostanza achirale:*

Una miscela racemica ha in generale le stesse proprietà fisiche dei singoli enantiomeri. Oltre al potere ottico rotatorio, un'altra eccezione è costituita dal punto di fusione. Una miscela racemica può avere p.f. più alto o più basso rispetto ai singoli enantiomeri.

B) I due enantiomeri sono presenti in diverse quantità

In tal caso la miscela è ancora otticamente attiva, ma il potere ottico rotatorio specifico sarà più basso, in valore assoluto, rispetto a quello di un enantiomero puro. Dal potere ottico rotatorio specifico è possibile ricavare la proporzione dei due enantiomeri.

$$\text{P.O.} = \left| \frac{[\alpha]_{\text{osservato}}}{[\alpha]_{\text{enant. puro}}} \right| = \text{e.e.} = \frac{[A] - [B]}{[A] + [B]}$$

dove A è l'enantiomero più abbondante e B è quello meno abbondante

$$\% A = \frac{1 + \text{ee}}{2} \cdot 100 = \frac{1 + \text{P.O.}}{2} \cdot 100$$

P.O. = purezza ottica
e.e. = eccesso enantiomerico