

Unità Stereogeniche

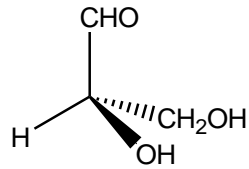
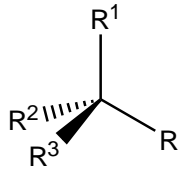
Centri Stereogenici – Chiralità Centrale

Assi Stereogenici – Chiralità Assiale

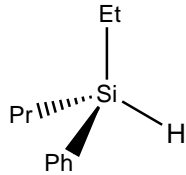
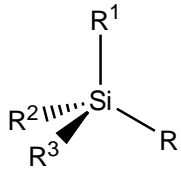
Piani Stereogenici – Chiralità Planare

Chiralità Centrale

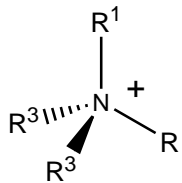
Geometria tetraedrica



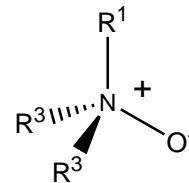
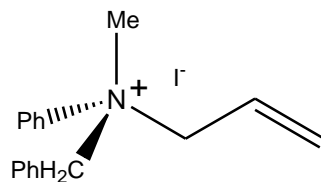
D-(+)-gliceraldeide



silani



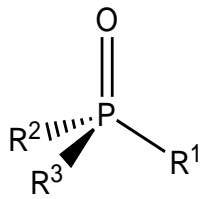
Ioni tetralchilammonio



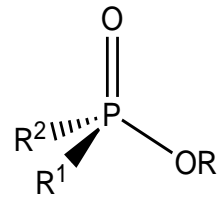
N-ossidi

Chiralità Centrale

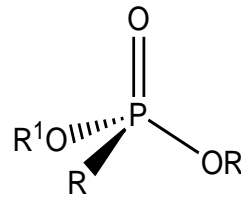
Geometria tetraedrica



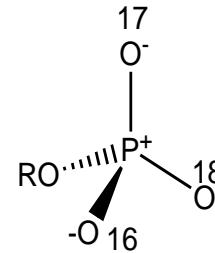
Fosfinossidi



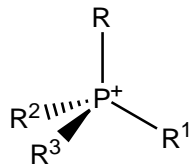
Fosfinati



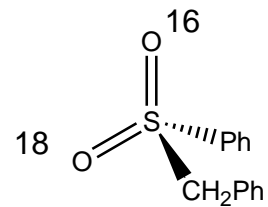
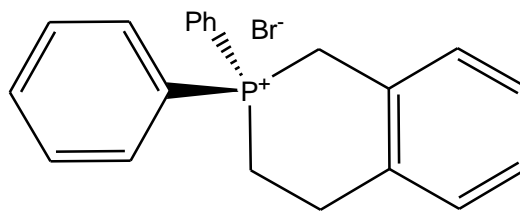
Fosfonati



Fosfati



Ioni fosfonio

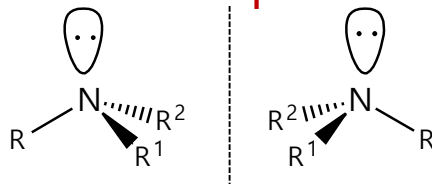


$[\alpha] = -0.16$

Solfoni

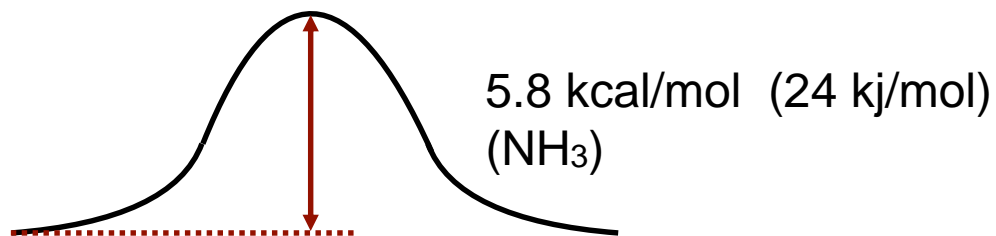
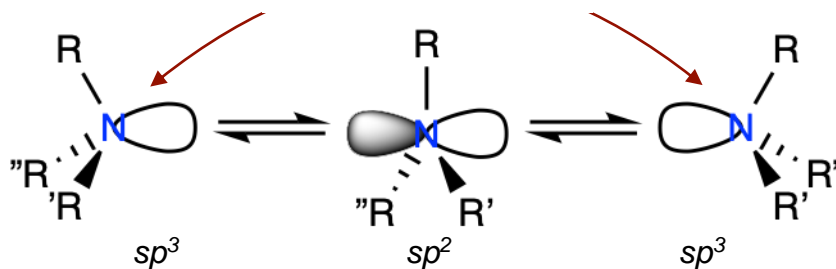
Chiralità Centrale

Geometria piramidale



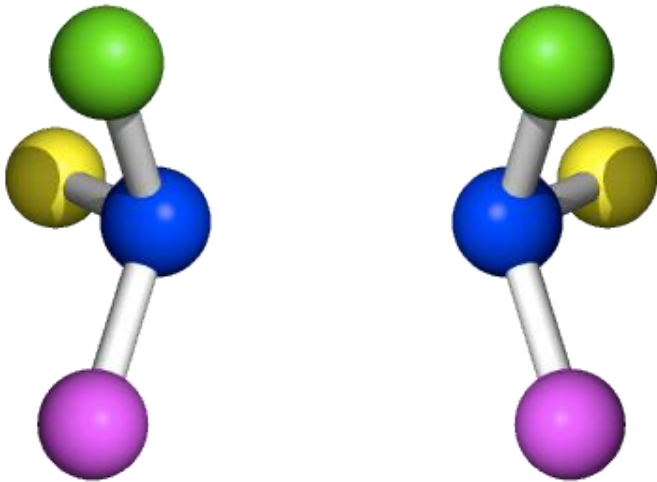
Ammine terziarie

Enantiomeri



Le ammine sono achirali perché la barriera di interconversione fra enantiomeri è molto bassa.

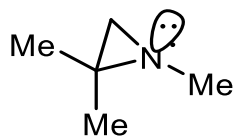
Inversione piramidale delle ammine



<https://moodle2.units.it/mod/page/view.php?id=330958&inpopup=1>

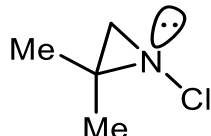
Chiralità Centrale

Geometria piramidale



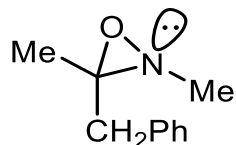
72

17



112

27



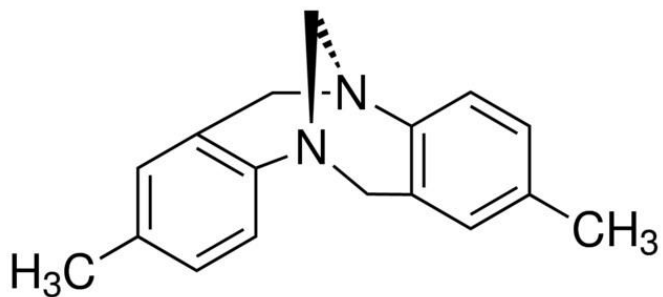
238

57

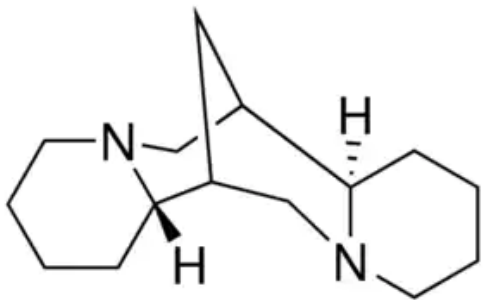
KJ/m

Kcal/m

Aziridine



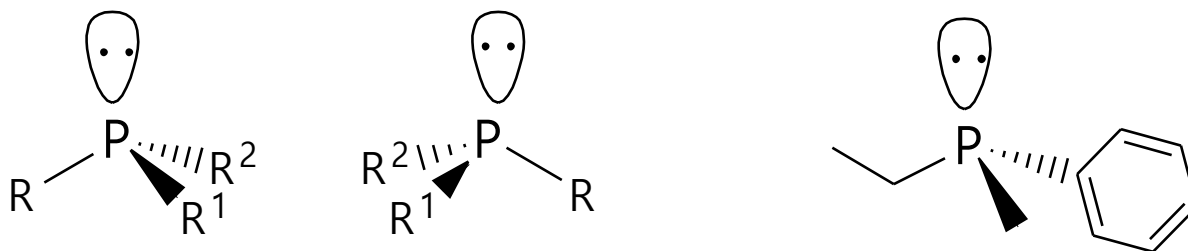
(-)-Troger's base



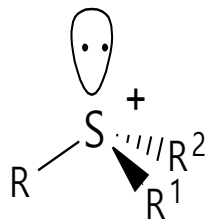
(+)-Sparteina

Chiralità Centrale

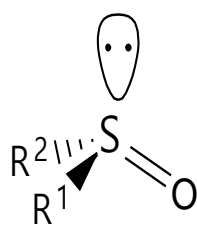
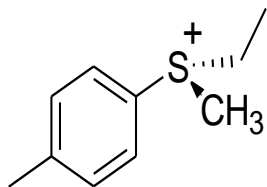
Geometria piramidale



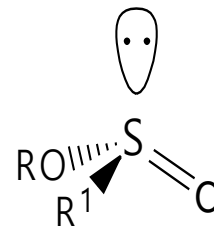
fosfine (o fosfani) (120 – 140 kJ/mol)



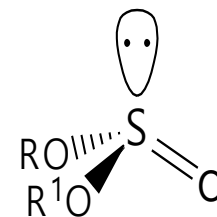
sali di solfonio



solfossidi



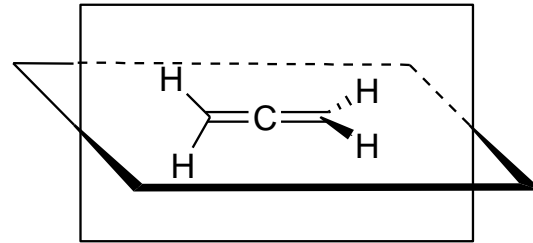
solfinati



solfiti

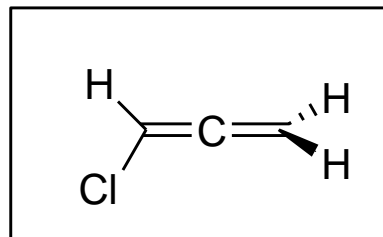
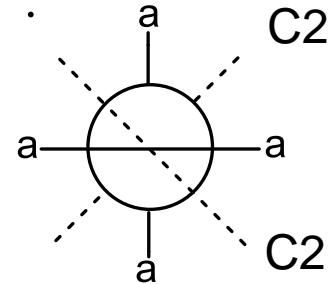
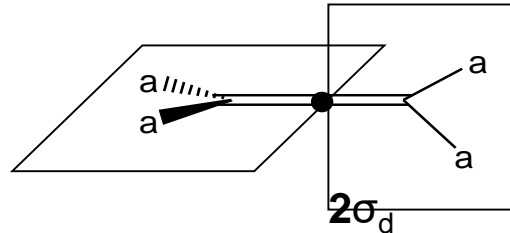
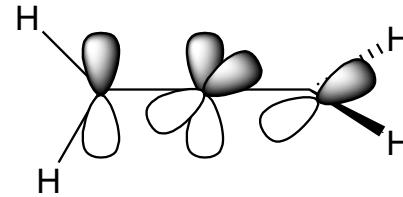
Chiralità Assiale

Alleni



Allene (propa-1,2-diene)

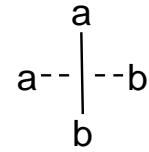
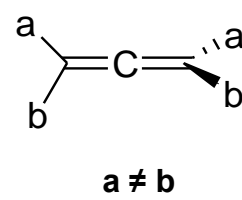
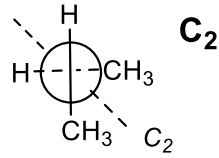
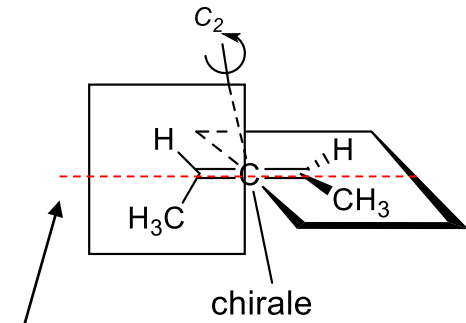
D_{2d}



achirale

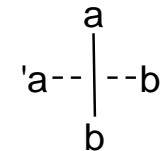
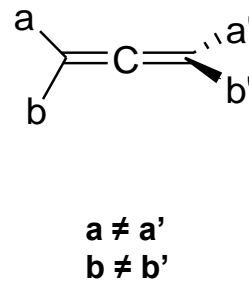
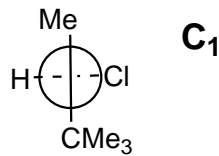
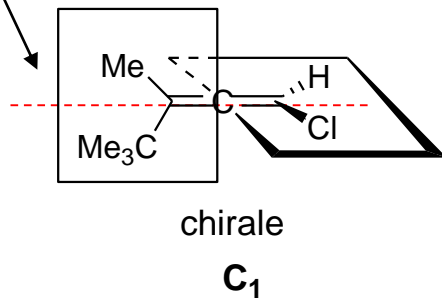
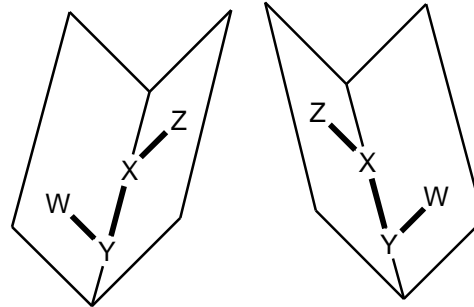
C_s (solo 1σ)

Alleni Chirali



dissimmetrico

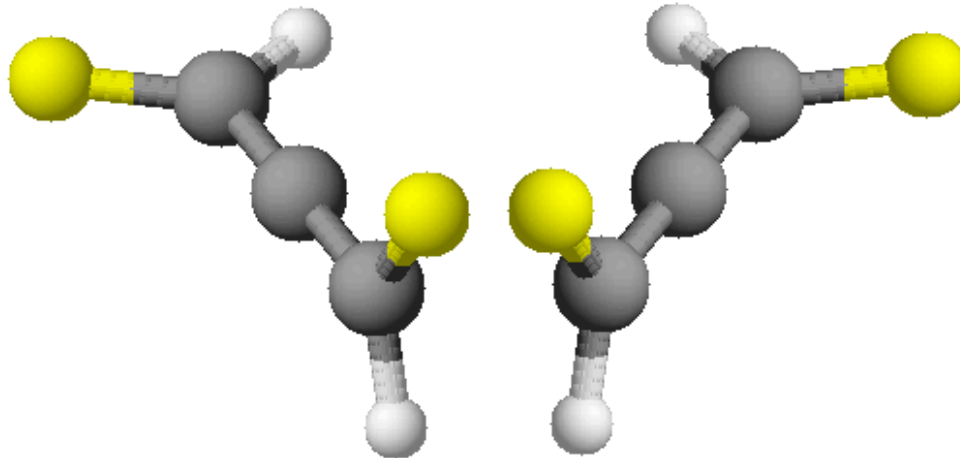
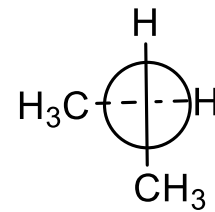
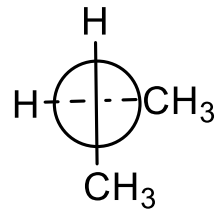
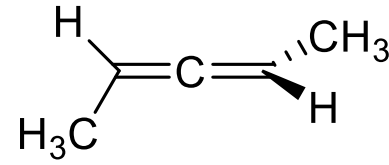
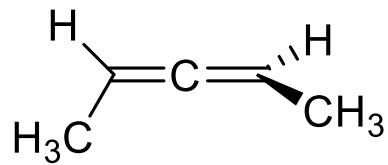
Asse stereogenico



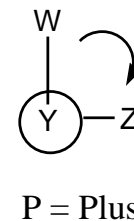
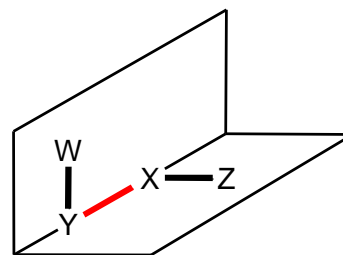
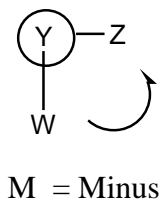
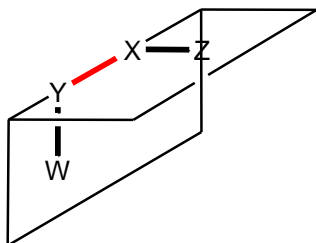
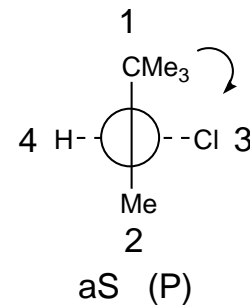
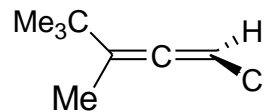
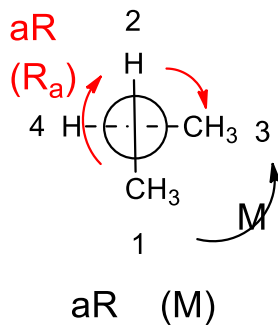
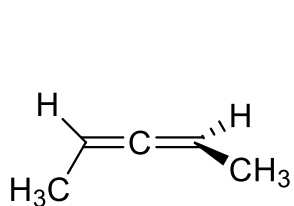
asimmetrico

Alleni Chirali

enantiomeri



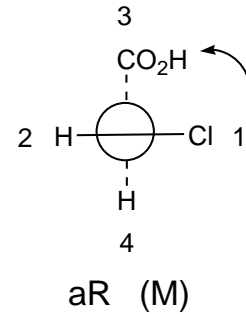
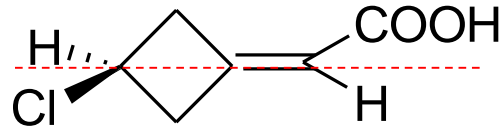
Descrittori



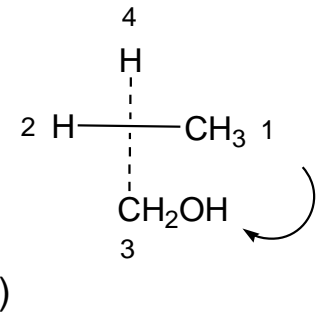
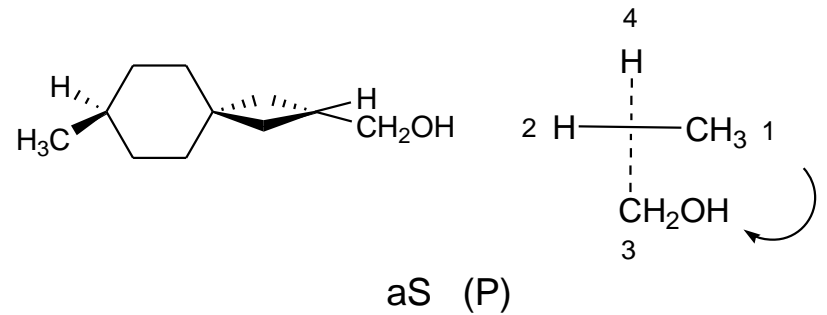
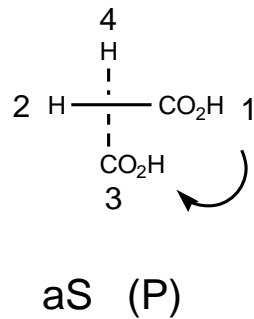
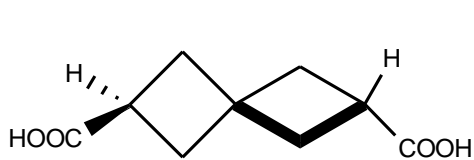
$$aR = M \quad e \quad aS = P$$

Chiralità Assiale

Alchilidenecicloalcani

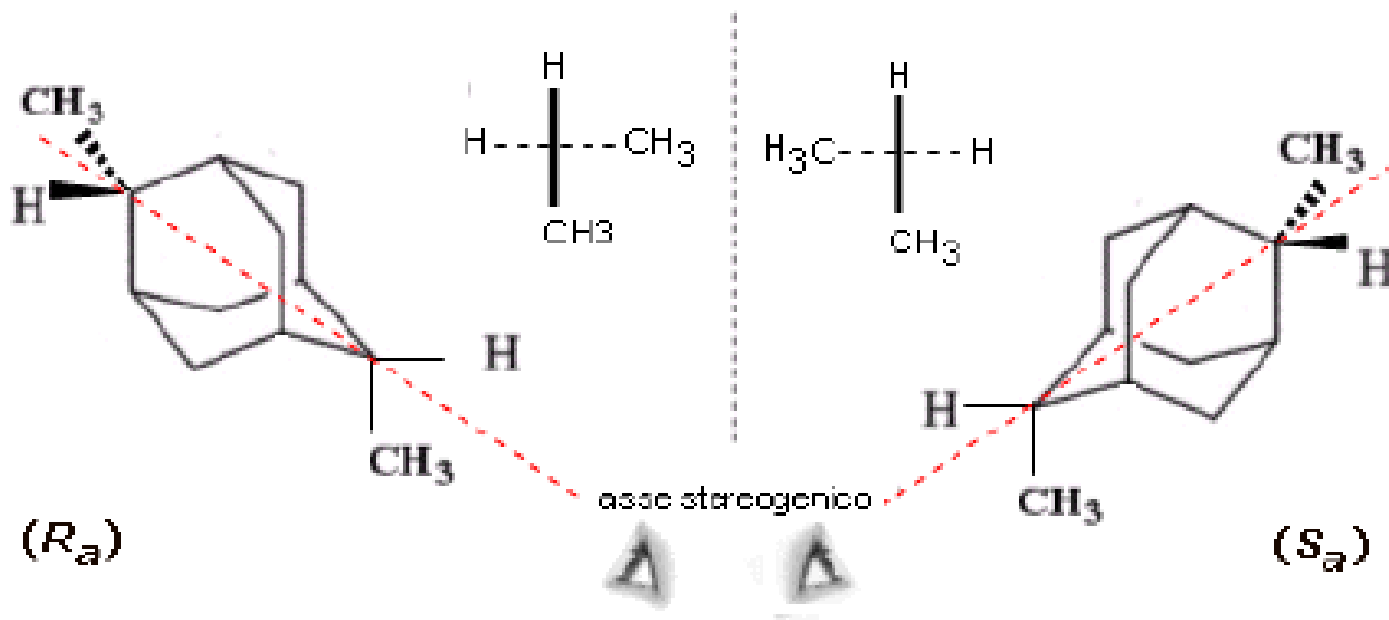
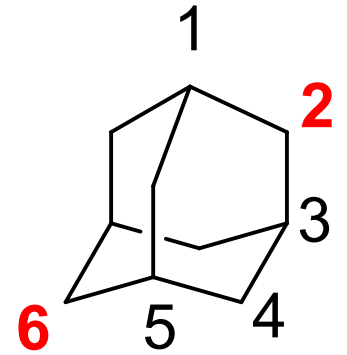


Spirani



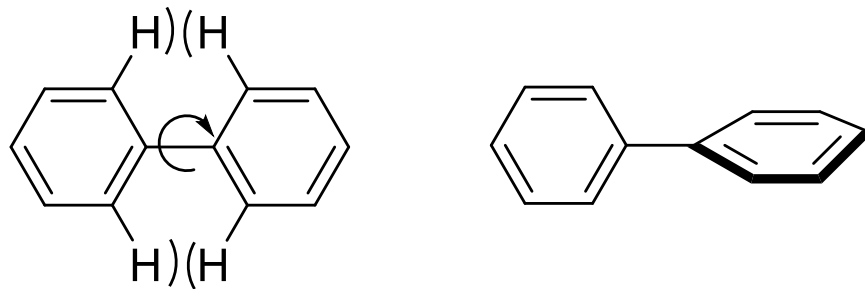
Chiralità Assiale

Adamantani 2,6-disostituiti

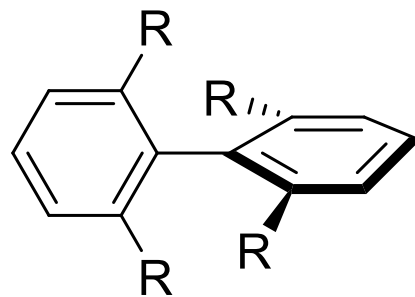


Chiralità Assiale - Atropoisomeria

Bifenile



Fase solida: planare
Gas phase: 44°C



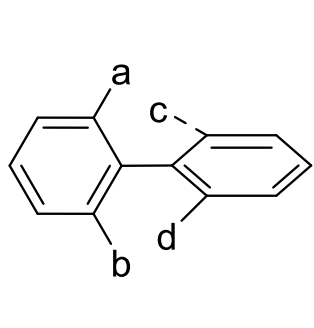
Rotazione impedita

Dal Greco atropós = privo di movimento

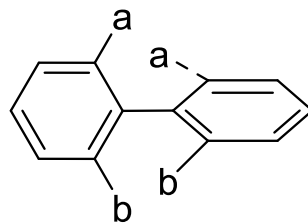
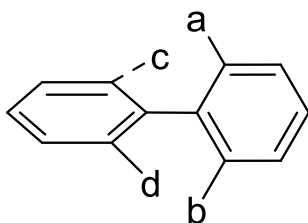
Chiralità Assiale - Atropoisomeria

Bifenili sostituiti

Enantiomeri conformazionali - Atropoisomeri



asimmetrico



disimmetrico (C2)

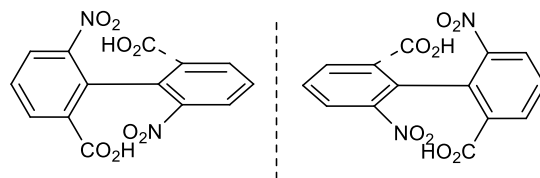
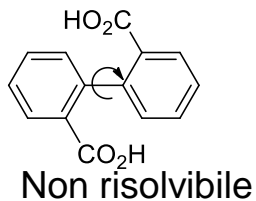
Condizioni per l'enantiomeria :

$a \neq b$ e $c \neq d$

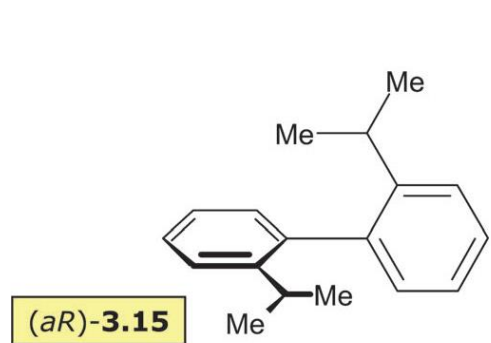
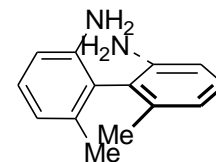
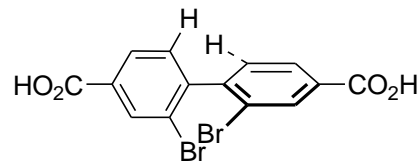
$a \neq b$ e $c = d$, con un meta sostituyente

$a \neq b$ in orto su entrambi gli anelli (stessa coppia)

Chiralità Assiale - Atropoisomeria

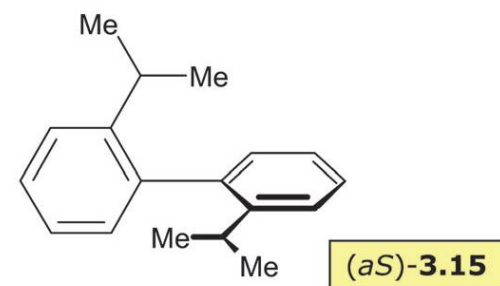


Risolti a 0°C

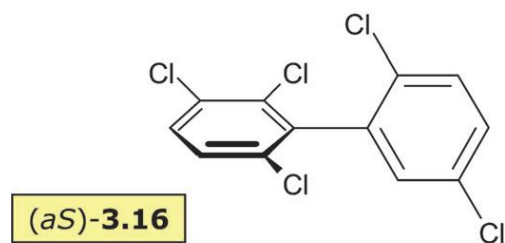


$\Delta G^\ddagger_{\text{enantiom}}$

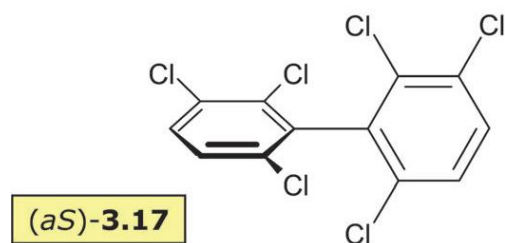
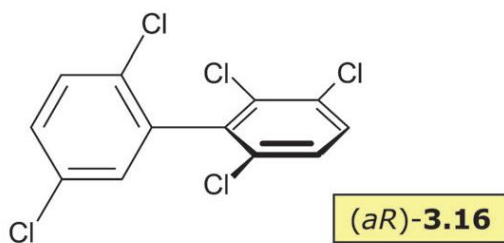
$\sim 115 \text{ kJ/mol}$



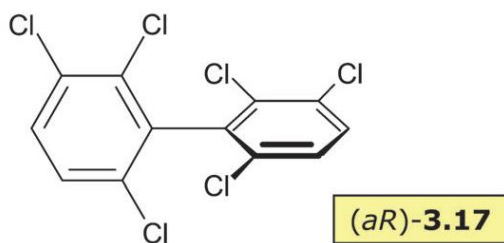
Semivita: 2h a 80°C



$\sim 185 \text{ kJ/mol}$



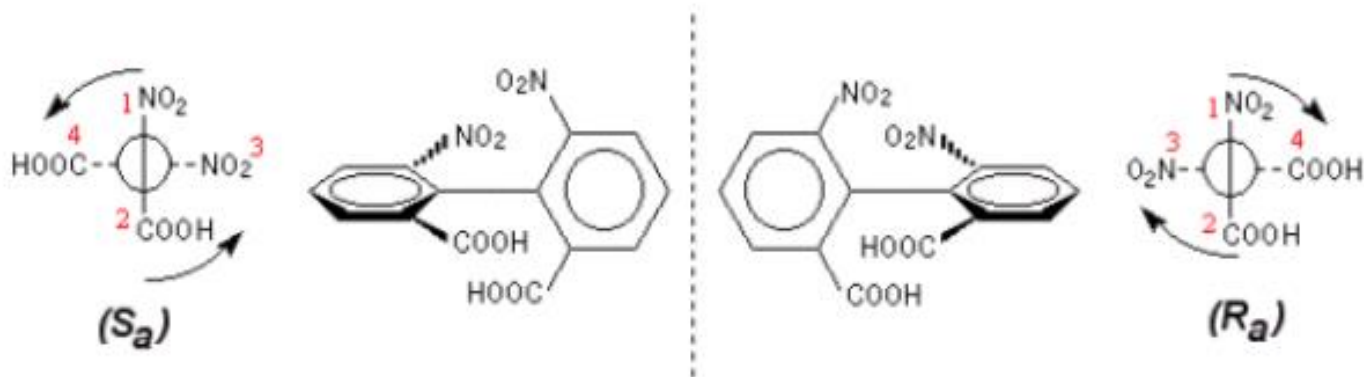
$> 210 \text{ kJ/mol}$



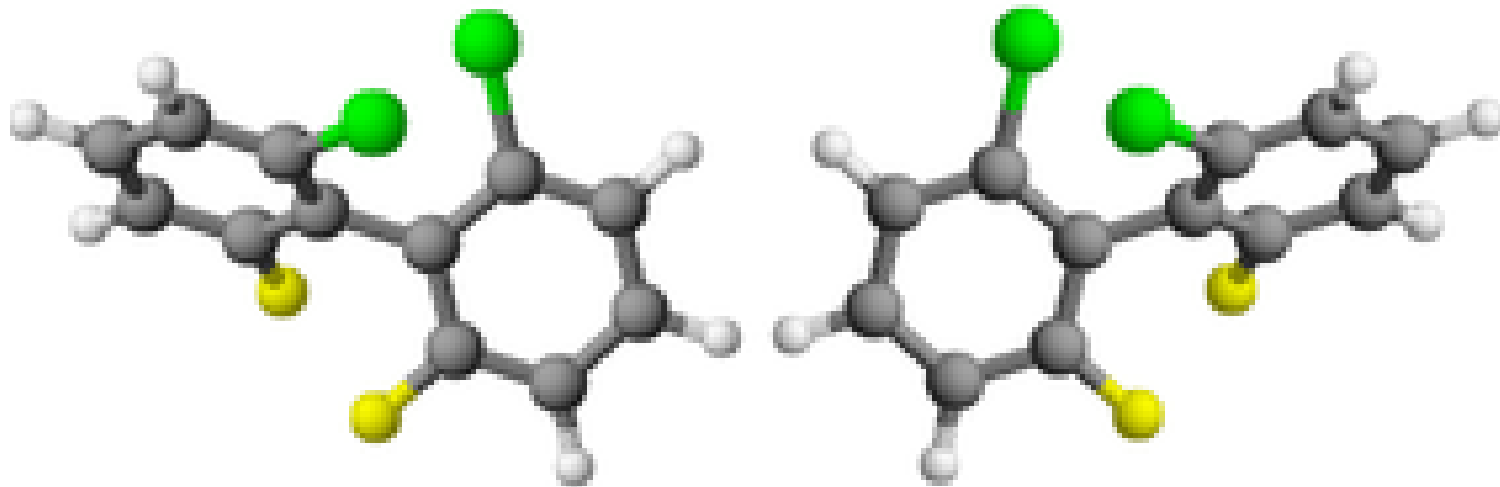
Racemizza 5% in 3h a 320°C

Chiralità Assiale - Atropoisomeria

Configurazioni

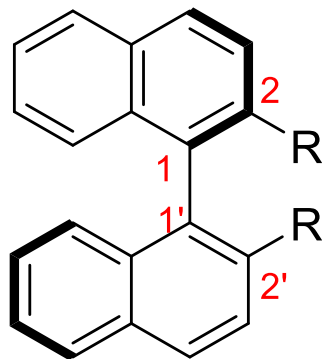


Chiralità Assiale - Atropoisomeria

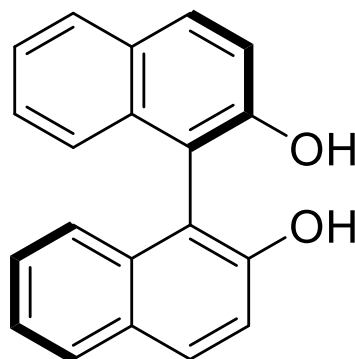


Chiralità Assiale - Atropoisomeria

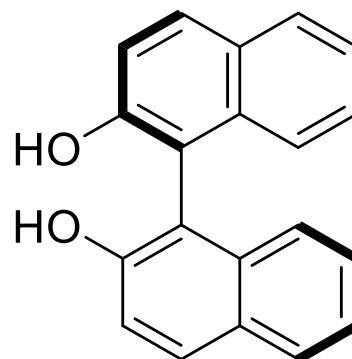
Binaftili



Ra



(Ra)-(+)-binaftolo

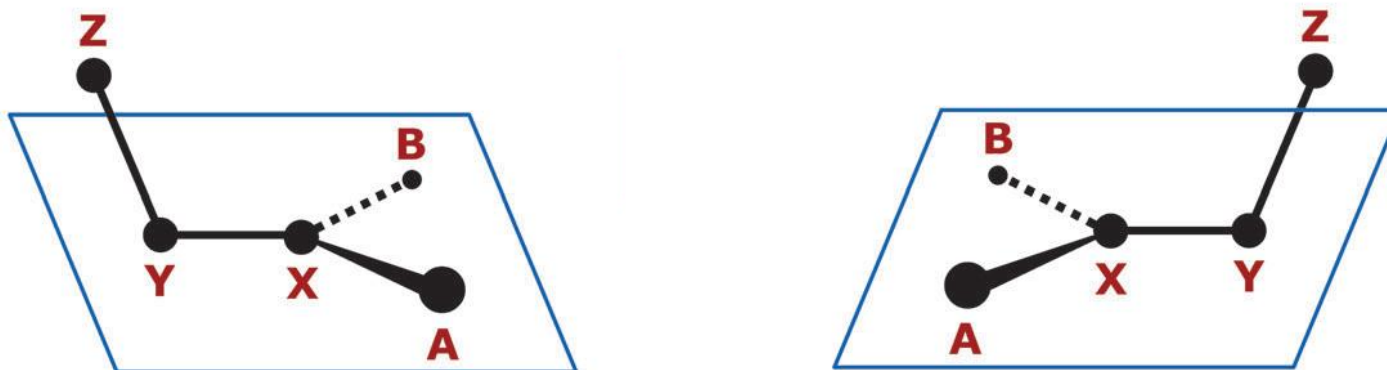


(Sa)-(-)-binaftolo

Configurazionalmente stabili

Barriere rotazionali di almeno 30 kcal/mol (125 kJ/mol)

Chiralità Planare



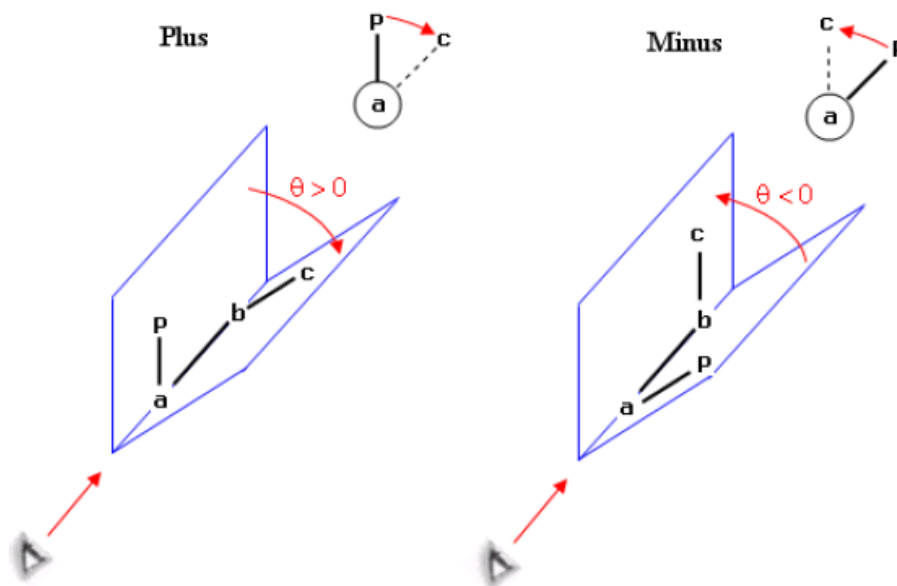
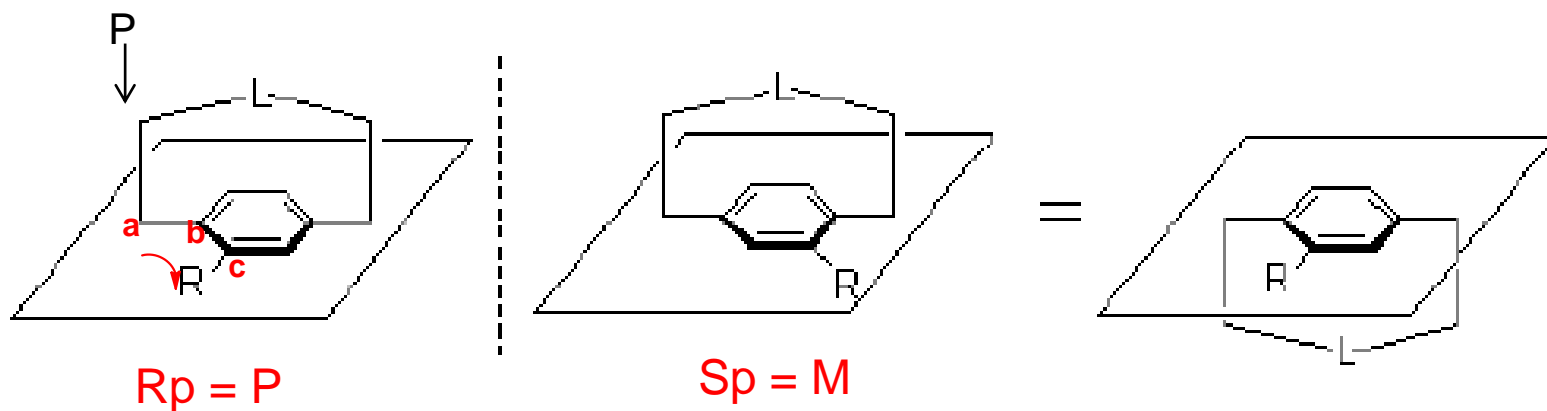
Un piano stereogenico è individuato da 4 atomi coplanari (A, B, X, e Y con $A \neq B$), più un quinto centro Z che si trova sopra (o sotto) il piano ABXY e con rotazione ristretta intorno all'asse XY.

Z è chiamato atomo pilota P



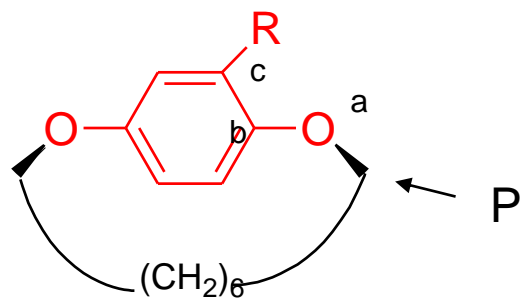
Chiralità Planare

P: atomo pilota



Chiralità Planare

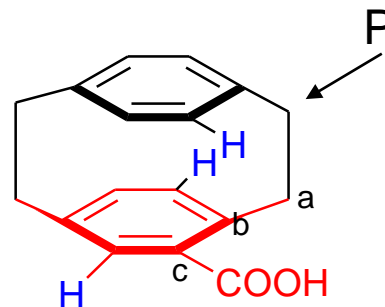
Composti ad ansa



$\text{R} = \text{H} : \mathbf{C}_s$
 $\text{R} = \text{CO}_2\text{H} : \mathbf{C}_1$

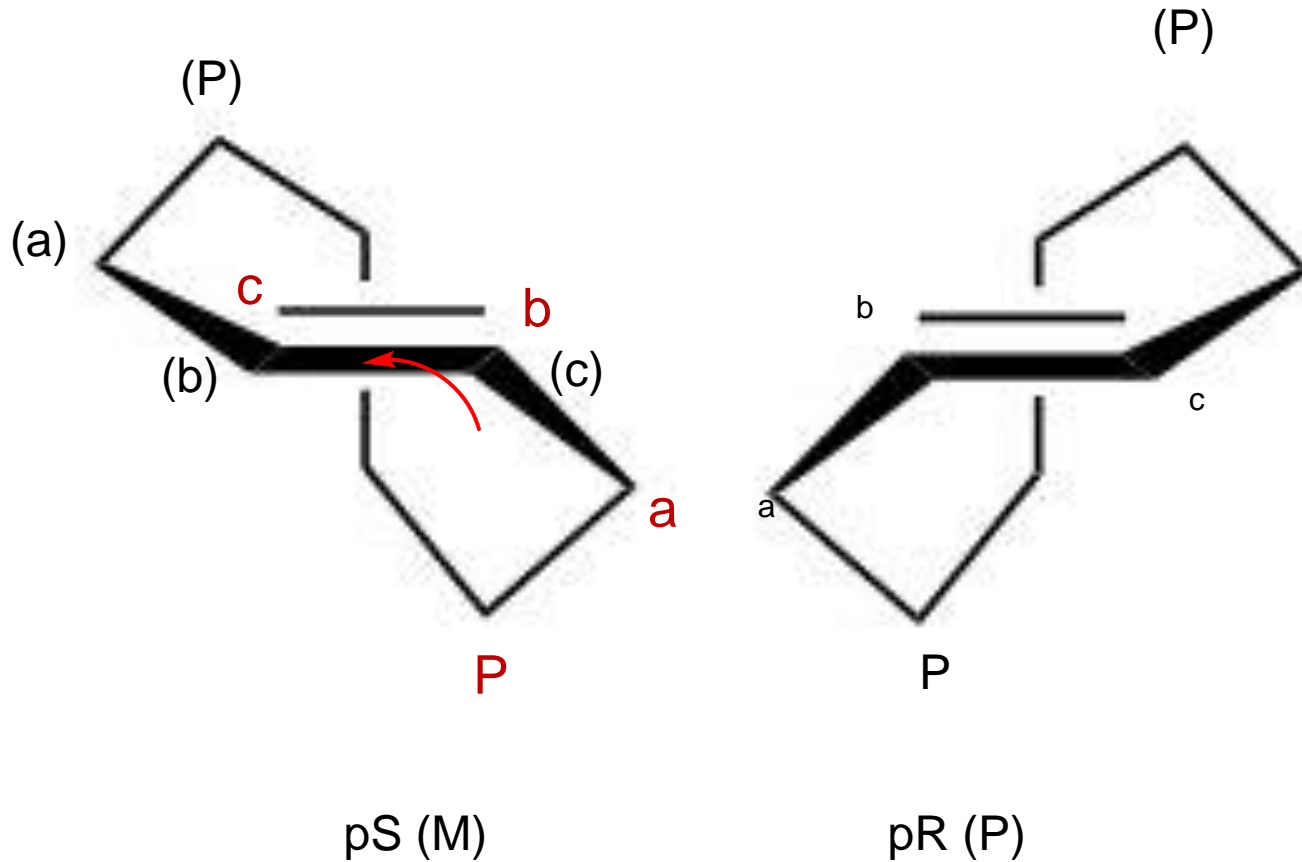
pR (P)

Paraciclofani



pS (M)

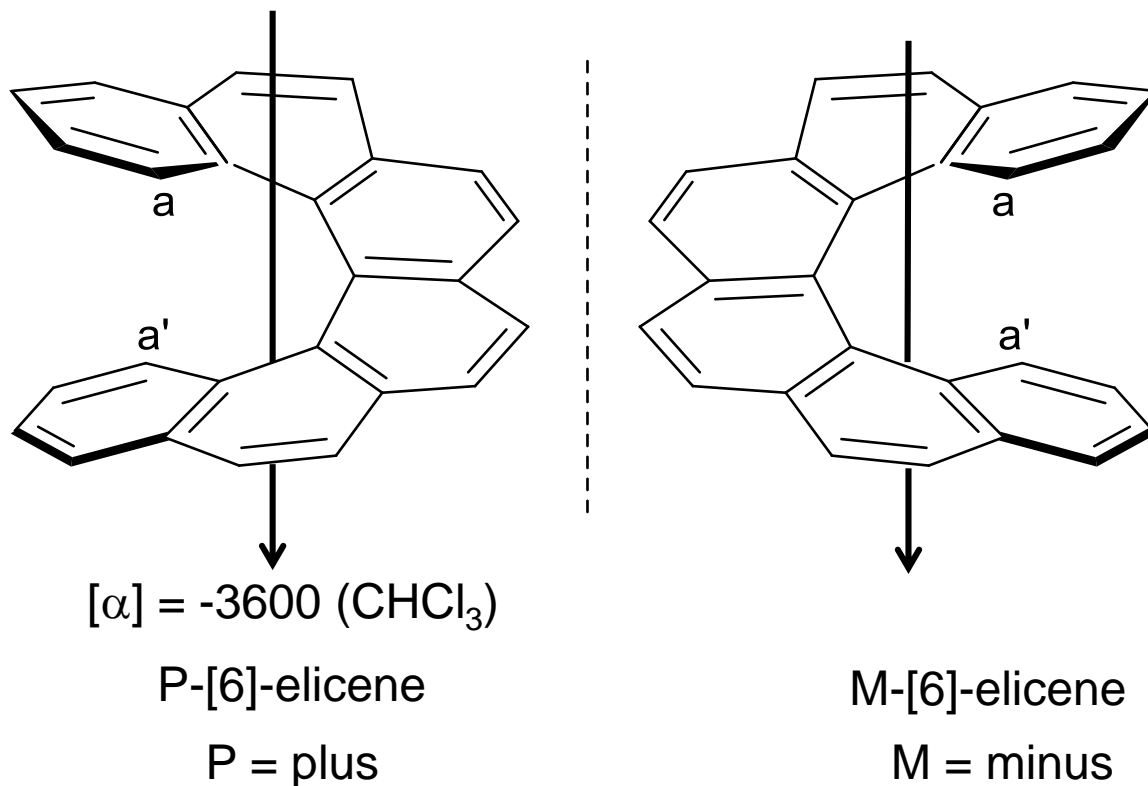
Chiralità Planare Trans-Cicloottene



Molecole a Scheletro Chirale

Chiralità Inerente

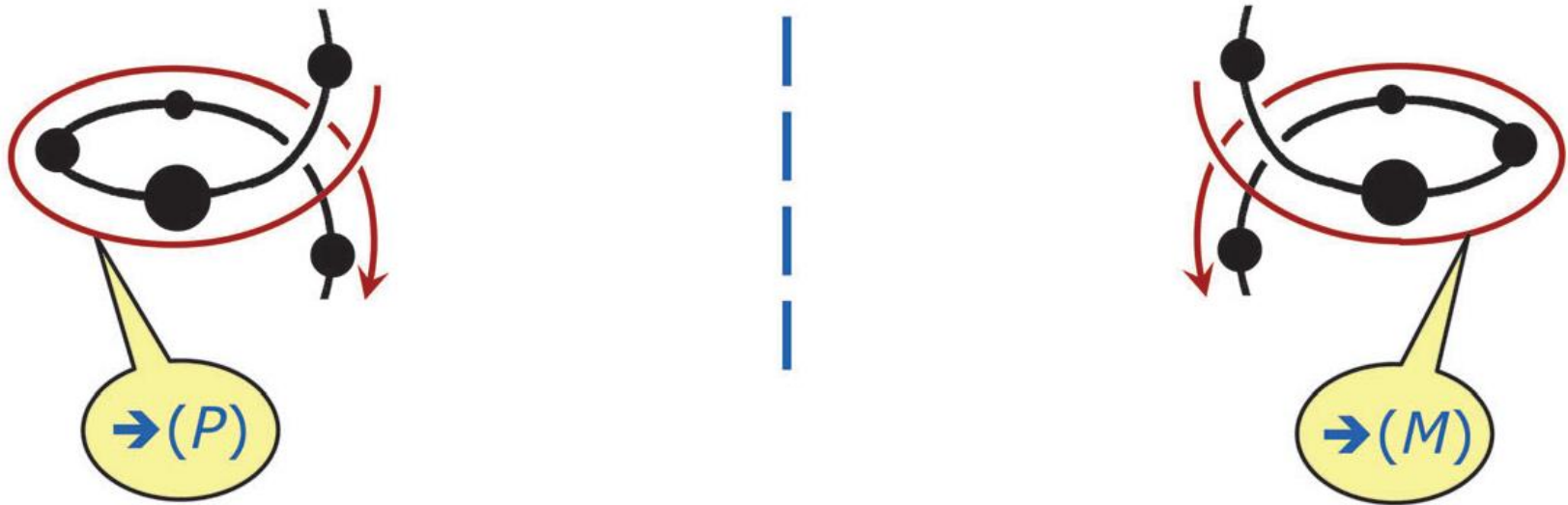
Eliceni



Destrogiro (P) se mostra una rotazione oraria quando osservata lungo l'asse e allontanandosi dall'osservatore

Molecole a Scheletro Chirale

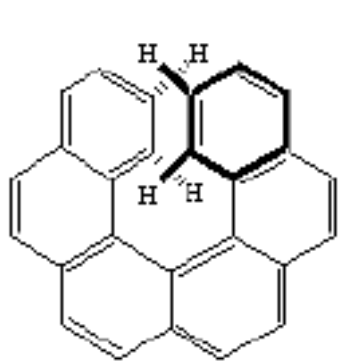
Chiralità Inerente



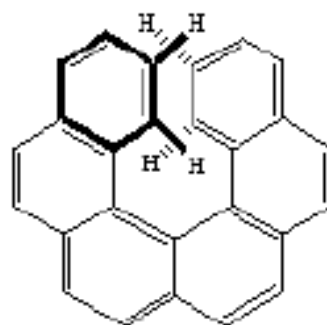
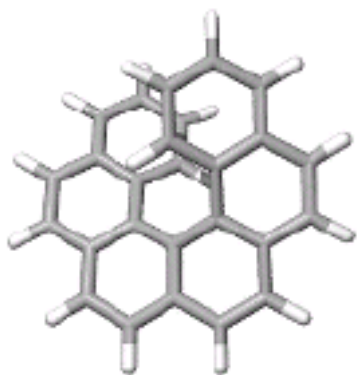
Molecole a Scheletro Chirale

Chiralità Inerente

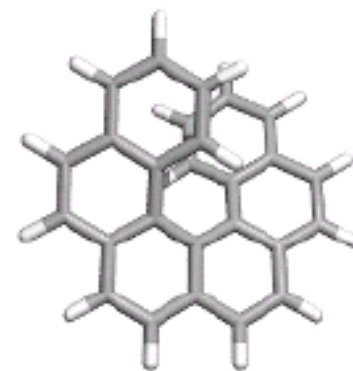
Eliceni



P-[6]-elicene



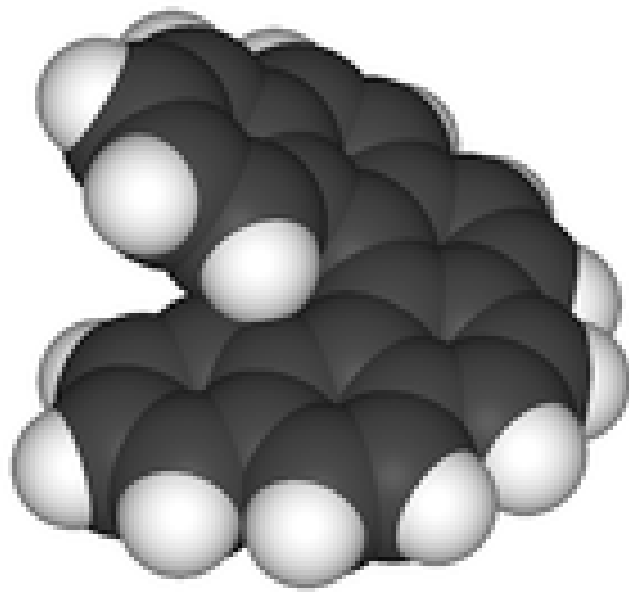
M-[6]-elicene



Molecole a Scheletro Chirale

Chiralità Inerente

[6]-Elicene



P-[6]-elicene



M-[6]-elicene

3.6.2 Chiralità, stereogenicità e strutture stereogeniche

La **stereogenicità** è la proprietà che possiede una struttura atomica, per questo detta **struttura stereogenica**, di produrre un nuovo stereoisomero come conseguenza dello scambio tra due atomi (o gruppi chimici) ad essa legati (**inversione**). Le strutture stereogeniche (o elementi stereogenici) possono rendere chirali e quindi otticamente attive le molecole in cui si trovano.

La presenza di una struttura stereogenica non rende automaticamente chirale una molecola.

Sono strutture stereogeniche i **centri stereogenici**, gli **assi stereogenici** ed i **piani stereogenici**, spesso impropriamente detti *centri chirali*, *assi chirali* e *piani chirali*.

L'aggettivo "chirale" andrebbe infatti usato per indicare l'intera molecola (ovviamente se essa è chirale) e non una parte di essa. La chiralità è infatti una proprietà dell'intera molecola e non di un atomo o di un gruppo di atomi al suo interno.

Se una molecola risulta chirale come conseguenza della presenza di una di queste strutture stereogeniche, allora si parla di **chiralità centrale**, **chiralità assiale** e **chiralità planare**. Esistono infine molecole chirali come conseguenza di una struttura elicoidale. La **chiralità elicoidale** è anche detta **elicità**.

3.6.3 Chiralità centrale e centri stereogenici

La **chiralità centrale** si presenta quando un gruppo di sostituenti sono legati ad un atomo centrale (*centro stereogenico* o *stereocentro* o, impropriamente, *centro chirale*) in modo da formare una molecola che non è sovrapponibile alla sua immagine speculare. Il caso più diffuso si ha quando un atomo centrale è legato a quattro sostituenti diversi.

Lo stereocentro di gran lunga più diffuso è l'atomo di **carbonio tetraedrico asimmetrico**, un carbonio ibridato sp^3 tetrasostituito (legato a 4 gruppi chimici uno diverso dall'altro). L'atomo di carbonio asimmetrico è spesso individuato con un asterisco ad apice (C*). Esistono tuttavia **stereocentri tetraedrici non carboniosi** (Azoto, Zolfo, Fosforo etc) e sono inoltre possibili **stereocentri non tetraedrici**, particolarmente diffusi nei composti di coordinazione (complessi)

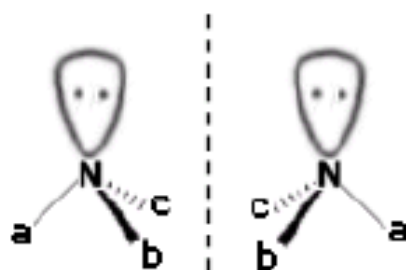
3.6.10 Centri stereogenici diversi dal Carbonio

Il carbonio tetraedrico è il più diffuso, ma non l'unico stereocentro possibile. Altri atomi ed altre geometrie, oltre a quella tetraedrica, sono in grado di costituire strutture stereogeniche

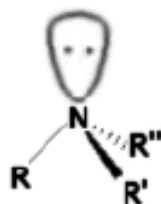
In generale, qualunque disposizione spaziale stabile di atomi priva di elementi di simmetria riflessiva è compatibile con l'esistenza di molecole chirali e quindi di enantiomeri. Tra i centri stereogenici più importanti oltre al Carbonio vi sono l'Azoto, il Fosforo, lo Zolfo, il Silicio e molti metalli di transizione (composti di coordinazione o complessi chirali).

Azoto stereogenico

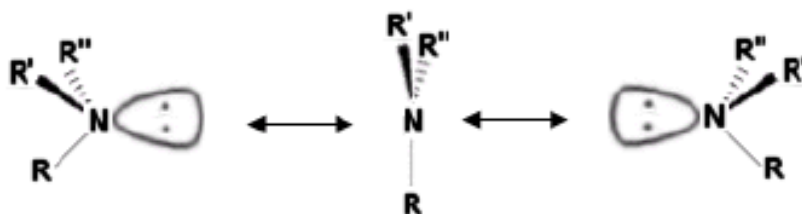
L'azoto forma molecole chirali quando è legato a tre sostituenti diversi. In questa forma presenta una geometria **piramidale trigonale** con un doppietto elettronico non condiviso. Il doppietto elettronico viene considerato come quarto sostituente e ad esso viene assegnata la priorità CIP più bassa.



Un esempio di composti chirali di questo tipo sono le **ammine terziarie**.



Tuttavia le ammine terziarie, pur essendo chirali, non manifestano attività ottica. Ciò è dovuto al fatto che i due enantiomeri sono in reciproco equilibrio, potendosi convertire l'uno nell'altro. La configurazione subisce infatti una rapida **inversione** attraverso uno stato di transizione trigonale planare.

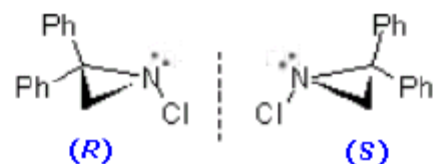


Nell'ammoniaca l'inversione avviene con una frequenza di 2×10^{11} Hz. Nelle ammine terziarie, dove i tre sostituenti sono più ingombranti rispetto ai tre atomi di idrogeno dell'ammoniaca, l'inversione avviene più lentamente, ma comunque ad una velocità tale da non permettere, a temperatura ambiente, la separazione dei due enantiomeri.

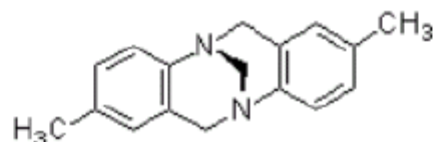
Se l'azoto viene sostituito con atomi di maggior dimensione, come il Fosforo o lo Zolfo, la struttura piramidale si inverte più lentamente e con maggior difficoltà e possono così essere isolati enantiomeri otticamente attivi.

L'Azoto può tuttavia generare enantiomeri isolabili e quindi otticamente attivi quando la transizione tra le due forme enantiomeriche viene impedita. Ciò può ad esempio accadere quando l'azoto fa parte di composti ciclici (aziridine, base di Troger) o quando condivide il suo doppietto elettronico con altri atomi (ioni ammonio, N-ossidi)

Nelle Aziridine l'Azoto fa parte di un anello triangolare che ne impedisce l'inversione. Si vedano, ad esempio, i due enantiomeri della 1-cloro-2,2-difenilaziridina (Ph = gruppo fenile)

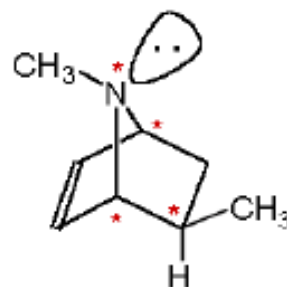


Altri esempi di ammine in configurazioni chirali stabili sono i composti ciclici fusi a ponte con l'azoto in posizione di 'ponte' o in posizione 'testa di ponte'. La rigidità di queste strutture impedisce l'inversione dell'azoto. *Vengono chiamati "fusi a ponte" i sistemi ciclici con più di due atomi in comune.* Un tipico esempio è la base di Troger, dove sono presenti due atomi di azoto stereogenici in posizione testa di ponte.

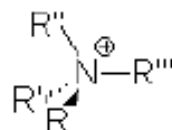


Tröger's base

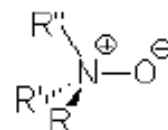
Si veda infine, la seguente ammina terziaria biciclica in cui l'azoto forma un ponte tra i due anelli fusi. Si notino i 4 stereocentri indicati con gli asterischi. Si noti inoltre che senza il gruppo metile in posizione `eso` la molecola presenterebbe un piano di simmetria e sarebbe pertanto un composto meso.



Nei Sali di tetraalchilammonio e negli N-ossidi l'Azoto utilizza il suo doppietto libero per legare un quarto gruppo. Anche in questo caso l'inversione non è possibile e possono quindi essere isolati gli enantiomeri.



**Ione
tetraalchilammonio**

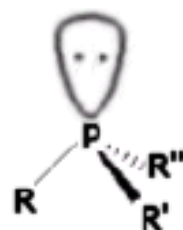


N-ossido

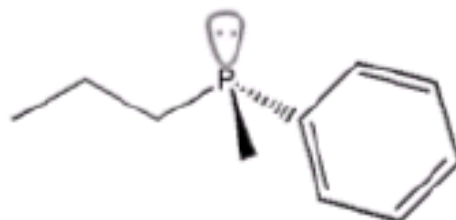
Fosforo stereogenico

Il fosforo appartiene allo stesso gruppo chimico dell'azoto (V A). Può formare sia composti fosfororganici chirali tricoordinati e tetracoordinati, come l'azoto, che pentacoordinati.

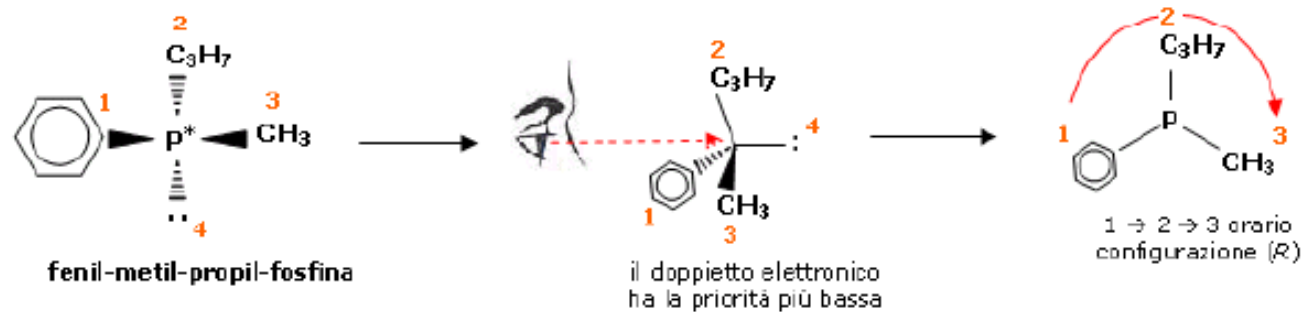
I composti del fosforo tricoordinati, analoghi alle ammine terziarie, sono le fosfine (o fosfani).



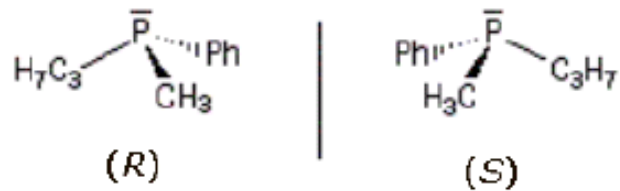
A differenza delle ammine terziarie che presentano una barriera energetica per l'inversione dell'ordine dei 25-40 kJ/mol, le fosfine hanno un'energia di inversione di 120-140 kJ/mol. A temperatura ambiente la barriera energetica è sufficientemente elevata da non consentire una rapida inversione tra le forme enantiomeriche delle fosfine, permettendo così la loro separazione. Si consideri ad esempio la fenil-metil-propil-fosfina



Assegniamo la configurazione assoluta

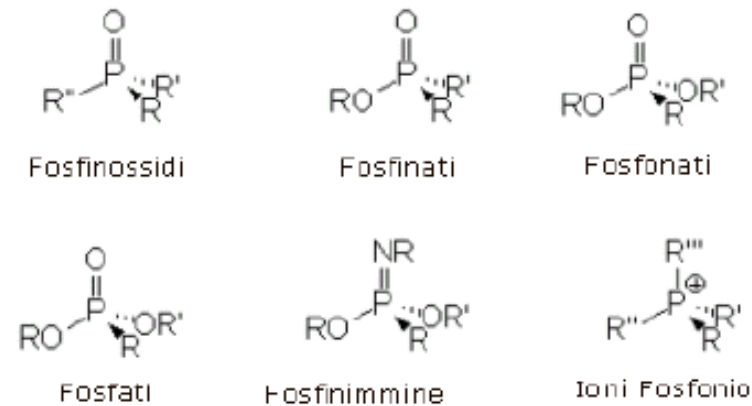


I due enantiomeri sono allora:

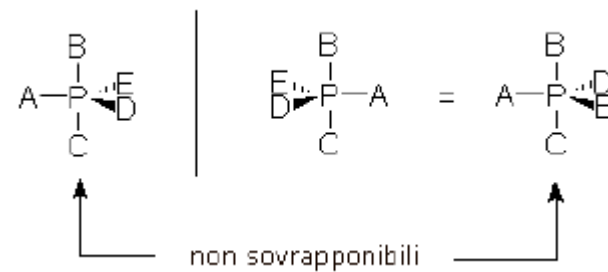


(Ph = gruppo fenile)

Anche il Fosforo, come l'Azoto, presenta composti chirali tetracoordinati a struttura tetraedrica



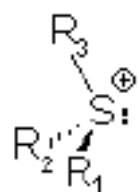
Il fosforo è in grado di formare anche composti chirali pentacoordinati con struttura **bipiramidale trigonale** del tipo



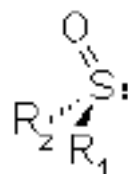
Zolfo stereogenico

Lo zolfo può formare composti solfororganici chirali trivalenti (piramidali) e tetravalenti (tetraedrici).

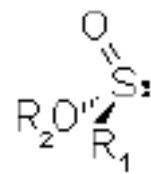
I composti trivalenti sono chirali quando lo zolfo è legato a tre gruppi differenti con il doppietto elettronico che funge da quarto sostituyente a più bassa priorità. Sono composti di questo tipo i Solfossidi, i Solfiti, gli ioni Solfonio, i Solfinati (o esteri solfinici).



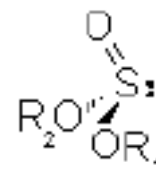
ioni Solfonio



Solfossidi



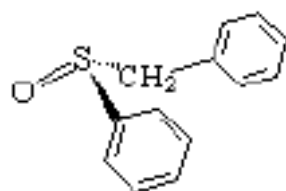
Solfinati



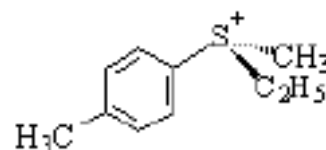
Solfiti

I composti tetravalenti sono chirali quando lo Zolfo è legato a quattro sostituyente diversi.

I solfossidi presentano una barriera di inversione piuttosto elevata, compresa tra i 145 e i 185 kJ/mol. Le loro miscele racemiche possono quindi essere risolte nei singoli enantiomeri anche a temperatura ambiente.



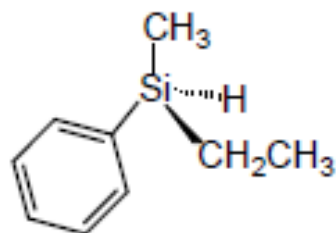
(*R*)-Solfossido $[\alpha]_D = +92.4^\circ$



(*R*)-Solfonio $[\alpha]_D = -15.8^\circ$

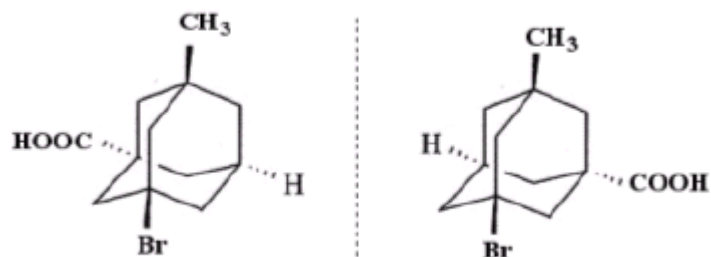
Silicio stereogenico

Il Silicio, come il Carbonio, forma composti chirali quando è legato a quattro gruppi diversi in struttura tetraedrica.



Stereocentri privi di atomi

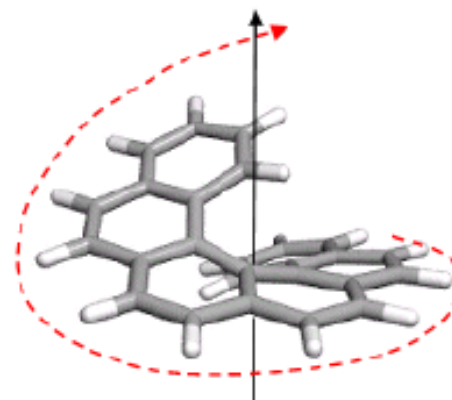
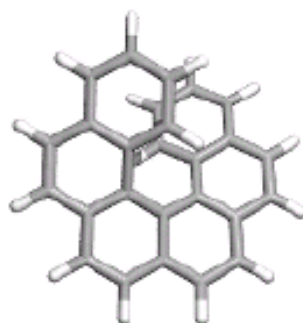
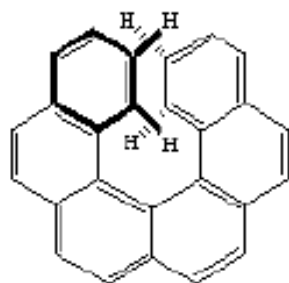
Sono possibili stereocentri privi di atomi. Si vedano, ad esempio, i due enantiomeri di un adamantano tetrasostituito. In questo caso lo stereocentro è localizzato al centro della gabbia molecolare



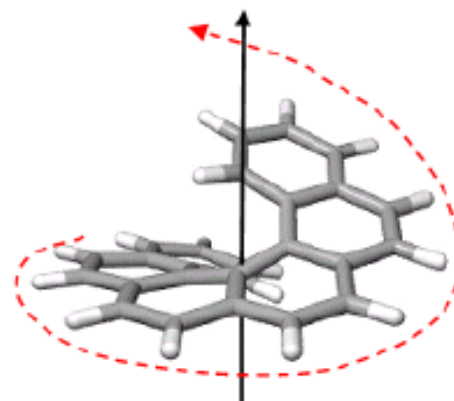
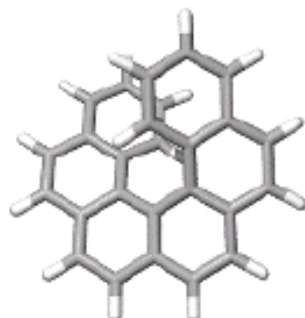
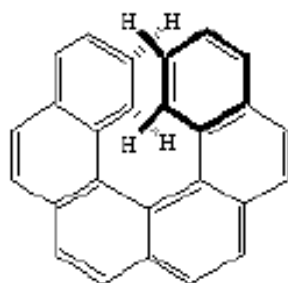
Adamantano tetrasostituito

3.6.12 Chiralità elicoidale o Elicità

La chiralità può essere dovuta ad una configurazione avvitata (elicoiale) della molecola. Le molecole di questo tipo possono presentarsi in due forme enantiomeriche, distinguibili in relazione al senso di avvitamento destrorso o sinistrorso. Per distinguerle si usano gli stereodescrittori **P/M** (Plus/Minus). Se l'enantiomero presenta un avvitamento destrorso si assegna la configurazione **P**, se presenta un avvitamento sinistrorso si assegna la configurazione **M**. Un esempio classico è dato dall'Elicene.



M-[6]-elicene (esaelicene sinistrogio)

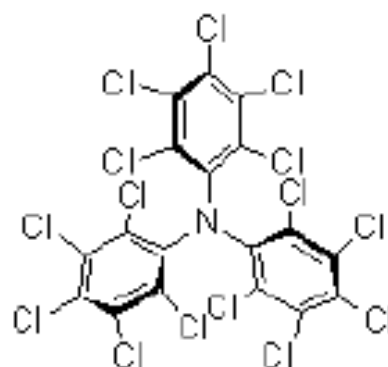
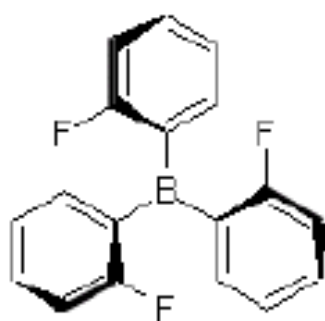


P-[6]-elicene (esaelicene destrോഗio)

La molecola non deve necessariamente possedere almeno una spira completa per presentare una chiralità elicoidale (vedi l'esempio seguente).

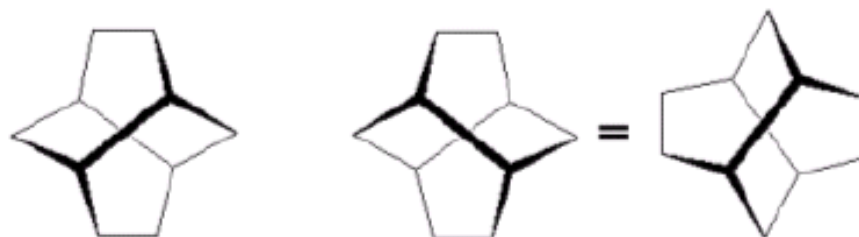
1° Esempio – Propeller

Le molecole propeller (propulsore, elica) possono essere considerate come un caso più generale rispetto ai bifenili a rotazione impedita (che vedremo come esempio di chiralità assiale). Sono costituite da 3 o più strutture planari rigide collegate ad un atomo centrale, con sostituenti ingombranti che ne impediscono la libera rotazione.



2° Esempio – Twistano

Il twistano è un triciclododecano formato da anelli fusi di cicloesano in conformazione a treccia (twist)

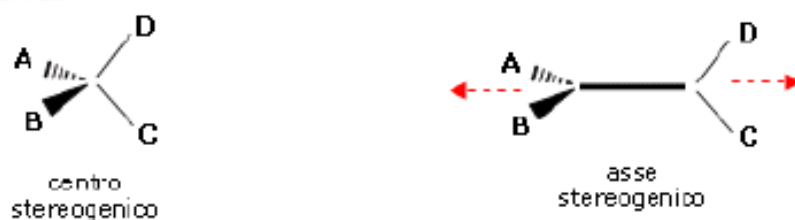


twistano

3.6.13 Chiralità assiale ed assi stereogenici

La chiralità assiale si genera quando due coppie di sostituenti, ciascuno diverso dall'altro all'interno di una medesima coppia, si trovano legate alle due estremità di una struttura molecolare rigida allungata (asse stereogenico o, impropriamente, asse chirale), in modo da presentarsi sfalsati, se osservati lungo l'asse stereogenico.

E' possibile immaginare un asse stereogenico come il risultato di uno stiramento di un centro stereogenico tetraedrico



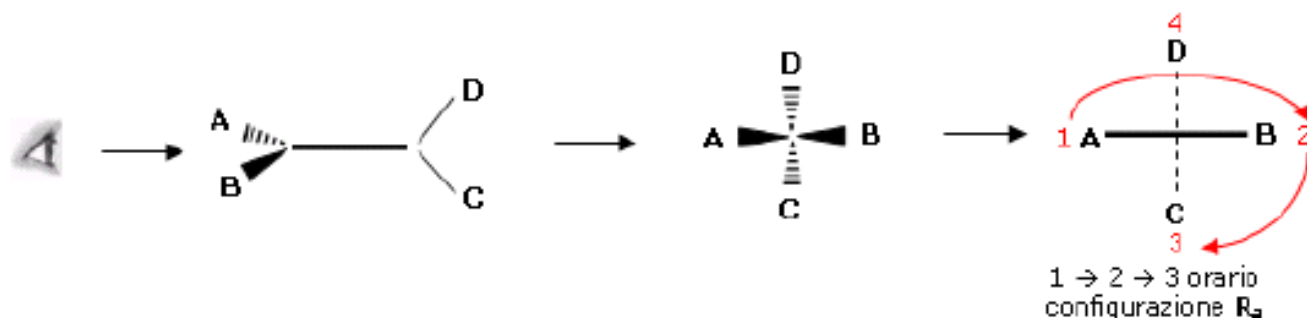
Mentre un centro stereogenico tetraedrico per generare un composto chirale deve possedere 4 sostituenti diversi (a b c d), un asse stereogenico per generare un composto chirale deve presentare i due sostituenti di ogni coppia diversi tra loro. Risultano pertanto chirali anche i composti del tipo



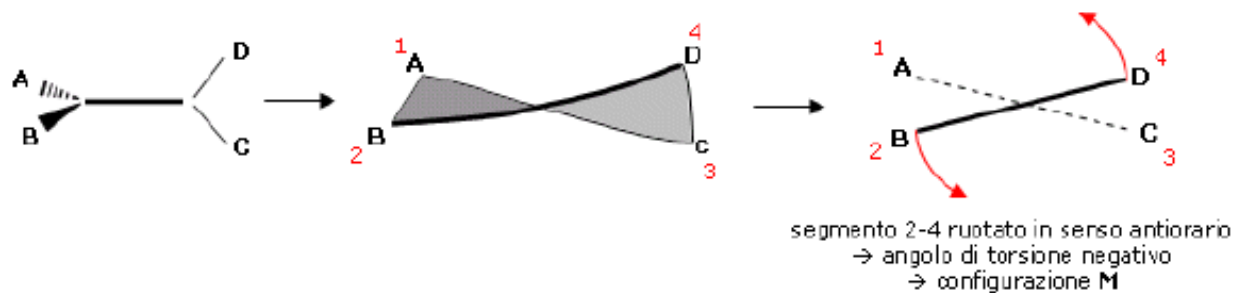
La configurazione assoluta di un enantiomero che presenta chiralità assiale viene definita in modo analogo a quanto già visto per la chiralità centrale, utilizzando le regole CIP per assegnare la priorità ai quattro sostituenti.

Si osserva l'enantiomero lungo l'asse stereogenico in modo che due sostituenti risultino più vicini all'osservatore e due più distanti. Si assegna la priorità prima ai sostituenti più vicini, i quali presenteranno pertanto sempre priorità 1 e 2. Poi si assegna la priorità ai sostituenti più distanti, i quali presenteranno quindi sempre priorità 3 e 4. (Nella chiralità assiale i sostituenti anteriori hanno sempre priorità maggiore rispetto a quelli posteriori).

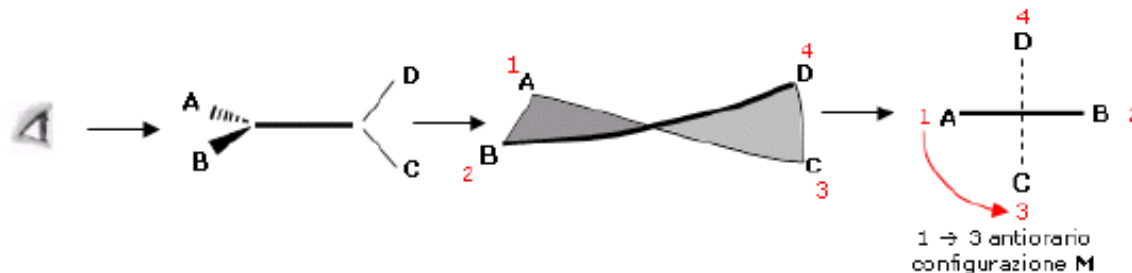
Si osserva poi il movimento $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ (anche in questo caso il sostituito a minor priorità viene trascurato). Se il movimento è orario si assegna la configurazione R_a , se è antiorario si assegna la configurazione S_a (la lettera 'a' a pedice degli stereodescrittori R/S sta ovviamente per 'assiale')



Un composto che presenta chiralità assiale può essere classificato anche usando gli stereodescrittori **P/M** (Plus/Minus) della chiralità elicoidale. E' infatti possibile immaginare che la coppia dei sostituenti che si trova ad una estremità dell'asse stereogenico abbia subito una torsione, un avvitemento rispetto alla coppia che si trova all'altra estremità. Per definire il senso di questo avvitemento è necessario congiungere idealmente con due segmenti i sostituenti ad analoga priorità che si trovano alle estremità dell'asse stereogenico. Quindi il sostituito a maggior priorità anteriore con il sostituito a maggior priorità posteriore (1 - 3) ed il sostituito a minor priorità anteriore con il sostituito a minor priorità posteriore (2 - 4) ed osservare, lungo l'asse stereogenico, l'angolo di torsione. Se l'angolo di torsione è positivo (segmento 2-4 ruotato in senso orario rispetto a segmento 1- 3) il composto è P. Se l'angolo di torsione è negativo (segmento 2-4 ruotato in senso antiorario rispetto a segmento 1- 3) il composto è M.



Per maggior semplicità è sufficiente osservare il composto lungo l'asse stereogenico. Se il movimento 1 → 3, che porta il sostituito a maggior priorità anteriore (1) verso il sostituito a maggior priorità posteriore (3), è orario il composto è P, se è antiorario è M.

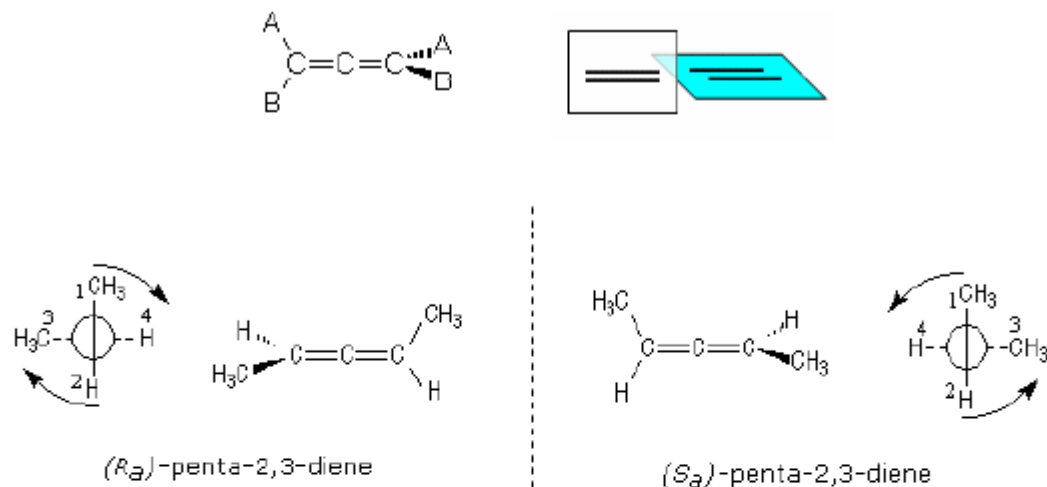


In definitiva esiste la seguente corrispondenza tra gli stereodescrittori della chiralità assiale ed elicoidale: **R_a = M** ed **S_a = P**

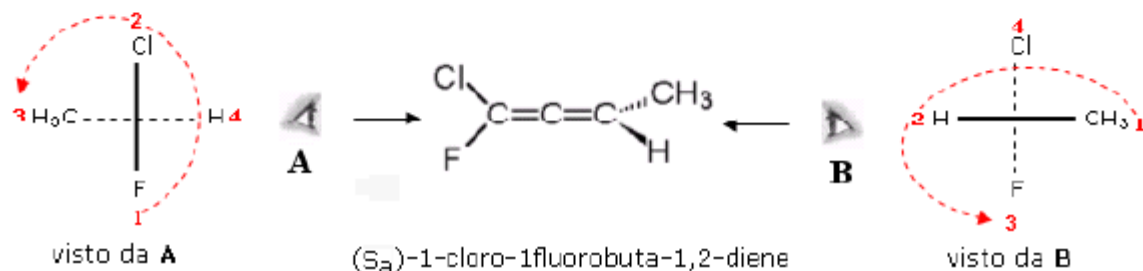
Esempi di chiralità assiale

1° esempio – alleni

Gli alleni sono dei dieni cumulati che presentano pertanto due doppi legami adiacenti separati da un carbonio ibridato sp . L'asse stereogenico è costituito dal gruppo $C=C=C$. Ciascun doppio legame giace su di un piano perpendicolare rispetto all'altro formando una struttura lineare rigida che costringe i sostituenti alle due estremità dell'asse stereogenico ad assumere una conformazione sfalsata stabile. Gli alleni sono chirali solo se i due sostituenti che formano ciascuna coppia sono tra loro diversi. Se nella molecola sono presenti più assi stereogenici (più doppi legami cumulati) l'allene può essere chirale solo se possiede un numero dispari di doppi legami cumulati.

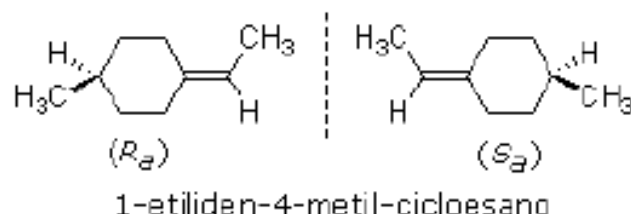


Si noti che ai fini della assegnazione della configurazione assoluta all'enantiomero è indifferente porre il punto di osservazione in corrispondenza dell'una o dell'altra estremità dell'asse stereogenico.



2° esempio – Alchilidencicloalcani

Negli alchilidencicloalcani l'asse stereogenico è costituito da un doppio legame C=C saldato ad un cicloalcano



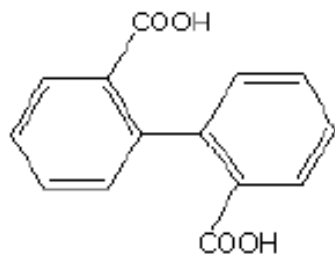
3° esempio – Bifenili

I bifenili sono formati da due anelli benzenici uniti da un legame semplice. Se ciascun anello presenta dei sostituenti in posizione orto (posizioni 2,6 e 2',6') sufficientemente voluminosi, l'ingombro sterico impedisce la libera rotazione degli anelli benzenici attorno al legame semplice che li unisce. Se i due sostituenti di ciascun anello benzenico sono tra loro differenti si formano due enantiomeri, detti **atropisomeri**.

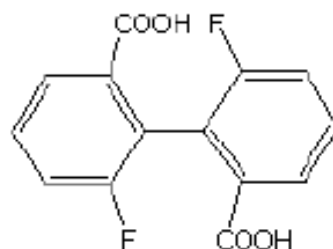
L'**atropisomeria** è una particolare forma di enantiomeria che si manifesta quando due conformeri sono separati da un'energia rotazionale sufficientemente elevata da impedirne la rapida reciproca interconversione ed i due conformeri sono uno l'immagine non sovrapponibile

dell'altro. A causa dell'elevata barriera energetica gli atropisomeri sono isolabili. La risolubilità della miscela racemica dipende ovviamente dall'ingombro sterico dei sostituenti.

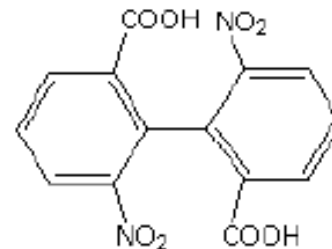
risolubilità del racemo a temperatura ambiente



non risolubile

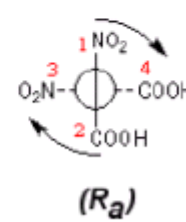
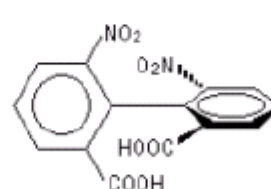
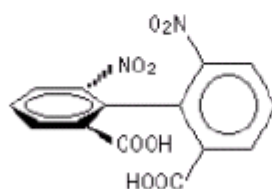
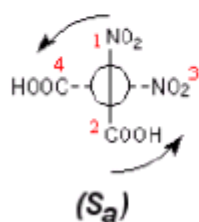
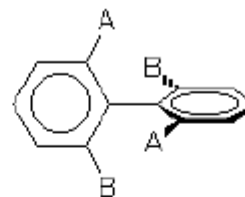
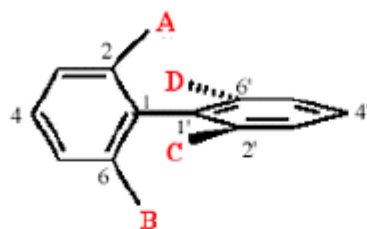


risolubile
racemizza facilmente



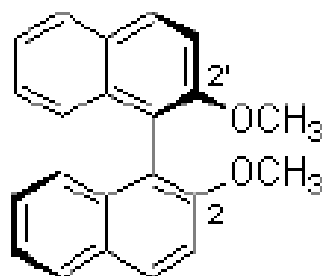
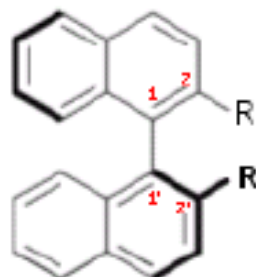
risolubile
racemizza lentamente

Nei bifenili l'asse stereogenico coincide con il legame semplice che tiene uniti i due anelli benzenici (direzione 1-1')

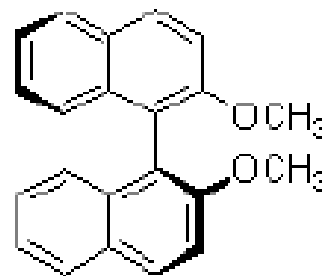


4° esempio – Binaftili

I binaftili sono formati da due anelli biciclici naftalenici uniti da un legame semplice (posizione 1-1'). Se ciascuna anello biciclico presenta un sostituito in posizione 2, sufficientemente voluminoso, l'ingombro sterico impedisce la libera rotazione degli anelli attorno al legame semplice che li unisce. In modo analogo a quel che accade nei bifenili, i due enantiomeri che si formano sono **atropisomeri**.



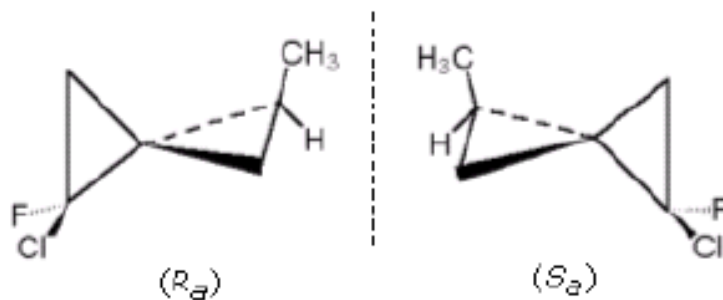
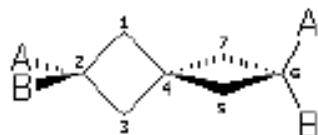
(R_a)-2,2'-dimetossi-binaftile



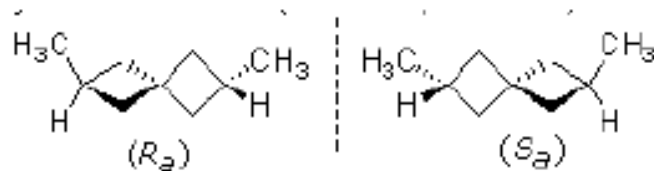
(S_a)-2,2'-dimetossi-binaftile

5° esempio – Spirani

Gli spirani sono costituiti da due anelli aventi in comune un solo atomo di carbonio ibridato sp^3 . Ne consegue che i due anelli non possono essere complanari, ma giacciono su due piani tra loro perpendicolari.



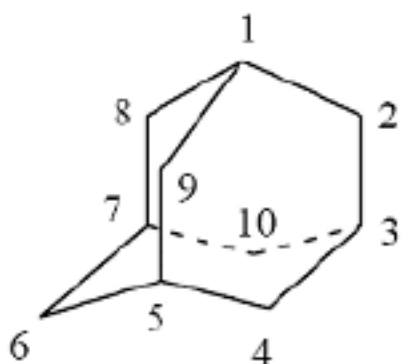
1-cloro-fluoro-4-metil-spiro[2,2]pentano



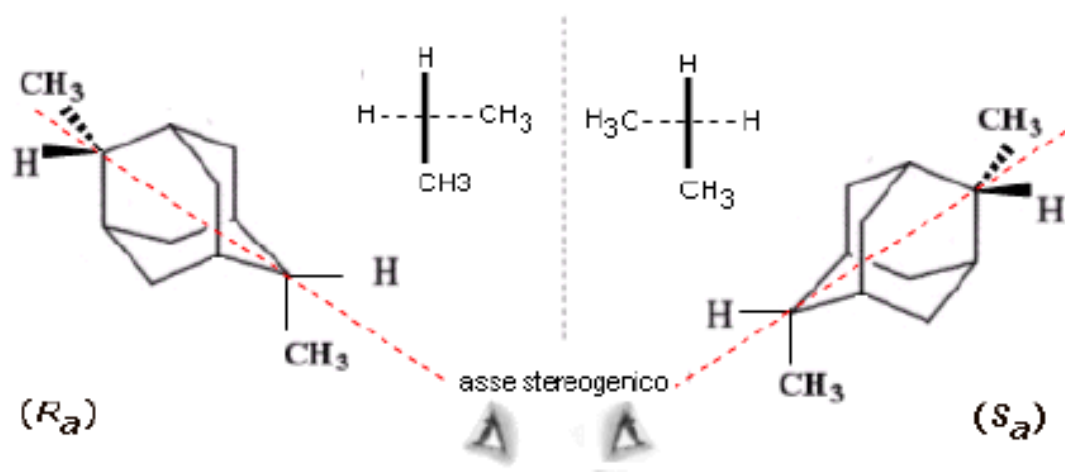
2,6-dimetil-spiro[3,3]eptano

6° esempio – Adamantani

L'adamantano è un decano triciclico saturo avente la seguente struttura

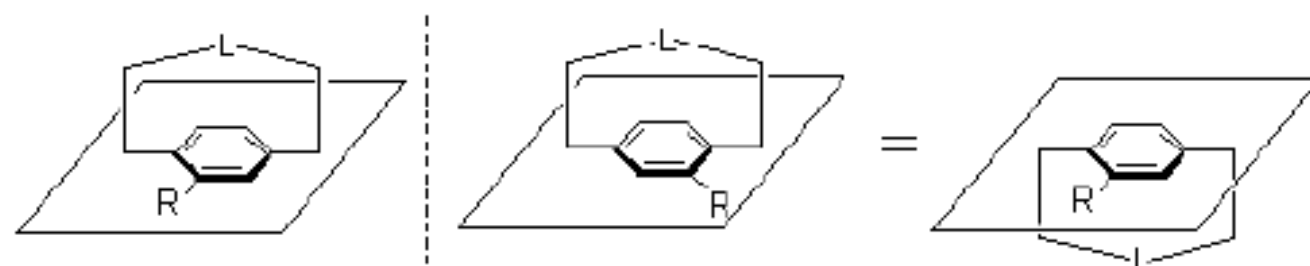


Gli adamantani disostituiti in posizioni 2,6 (o equivalenti) danno luogo ad una chiralità assiale con l'asse stereogenico passante per i due atomi di carbonio sostituiti.

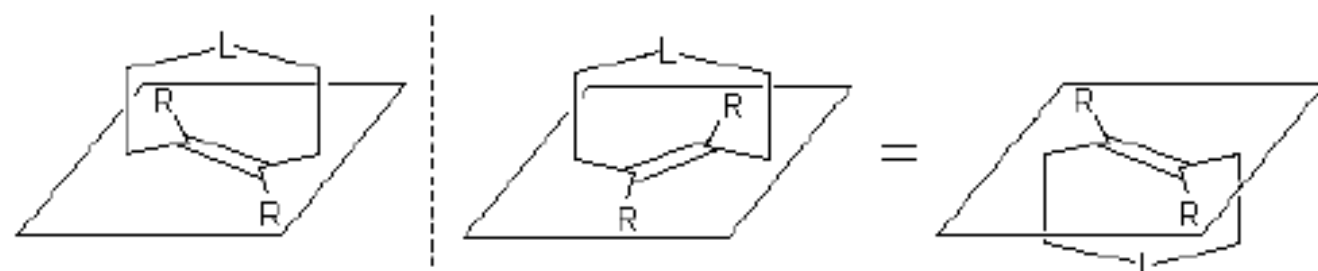


3.6.14 Chiralità planare e piani stereogenici

La **chiralità planare** si genera quando un gruppo di atomi disposti su di un piano (*piano stereogenico* o, impropriamente, *piano chirale*) sono connessi ad una struttura rigida (spesso a ponte) che si estende sopra o sotto il piano.



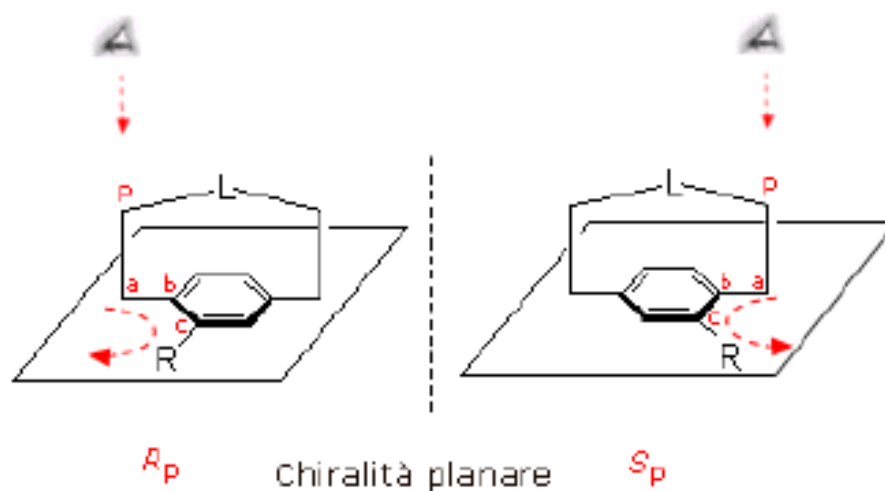
Chiralità planare



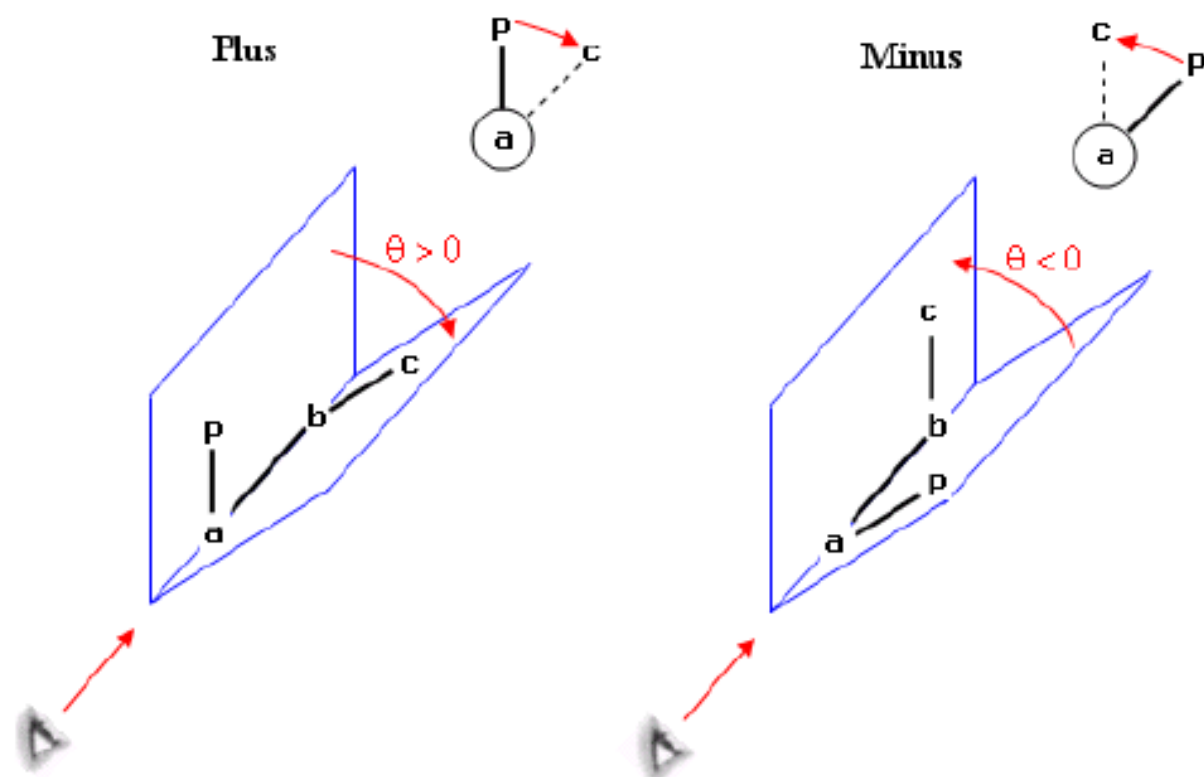
La configurazione assoluta di un enantiomero che presenta chiralità planare viene definita utilizzando gli stereodescrittori R_p/S_p , dove la lettera 'p' a pedice degli stereodescrittori R/S sta ovviamente per 'planare'.

L'assegnazione della configurazione assoluta di un enantiomero che presenta chiralità planare prevede i seguenti passaggi:

- individuazione del primo atomo a più elevata priorità CIP al di fuori del piano stereogenico e ad esso collegato, detto **atomo pilota (P)**, che funge da punto di osservazione del piano stereogenico.
- Creazione di un percorso, a partire dall'atomo (a) del piano stereogenico collegato all'atomo pilota, che individui una successione di almeno 3 atomi (a, b, c) adiacenti, posti sul piano stereogenico. Ciascun atomo della successione viene scelto utilizzando le regole CIP (in caso di scelte alternative, si sceglie sempre l'atomo a maggior priorità)
- Se il movimento $a \rightarrow b \rightarrow c$, osservato dall'atomo pilota, risulta orario si assegna la configurazione R_p , se risulta antiorario si assegna la configurazione S_p .



Anche la chiralità planare può essere classificata con gli stereodescrittori **P/M** (Plus/Minus) della chiralità elicoidale. Per farlo è necessario osservare la successione di atomi **P-a-b-c** lungo l'asse che congiunge i due atomi centrali **a-b**. Se l'angolo diedro che separa il piano **Pab** dal piano **abc** è positivo l'enantiomero avrà configurazione **P**, se è negativo avrà configurazione **M**.



Nella chiralità planare è sempre vera l'eguaglianza

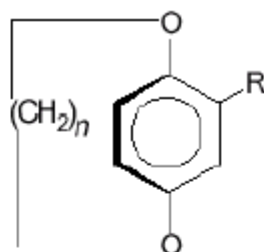
$R_p = P$ ed $S_p = M$.

Si ricordi che nella chiralità assiale invece

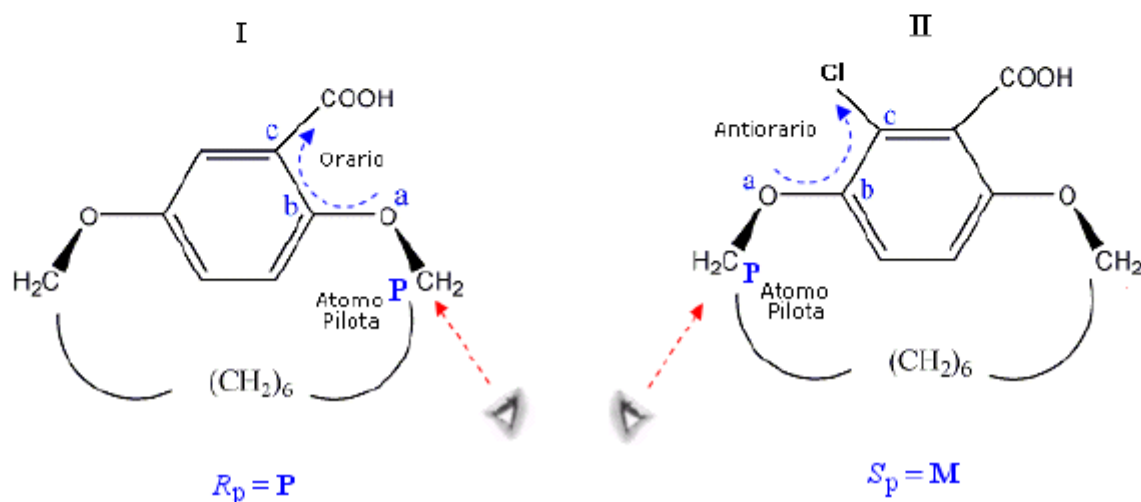
$R_a = M$ ed $S_a = P$

1° Esempio – composti ad ansa

I composti ad ansa presentano in genere un anello insaturo planare, che definisce il piano stereogenico, al quale è collegata una catena ciclica satura troppo breve per permettere la libera rotazione del gruppo planare.

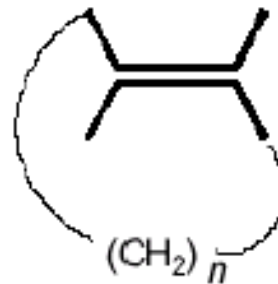


Nel caso dei due composti successivi (I e II), ad esempio, il piano stereogenico è costituito dall'anello benzenico e dai suoi sostituenti (i due atomi di ossigeno, il carbossile ed il cloro nel composto II). L'ansa è costituita da una catena satura di 8 atomi di carbonio. Al piano stereogenico sono legati, tramite i due atomi di ossigeno, due atomi di carbonio che potrebbe fungere da **Atomo Pilota**. Tra i due si seleziona quello a maggior priorità. Per il composto I l'atomo pilota (a maggior priorità) è quello più vicino al carbossile. Nel caso del composto II l'atomo pilota (a maggior priorità) è quello più vicino al cloro (che ha priorità maggiore del carbonio carbossilico). I primi due atomi (a, b) del percorso sul piano stereogenico sono obbligati. Il terzo (c) è l'atomo di carbonio a maggior priorità tra i due adiacenti all'atomo b.

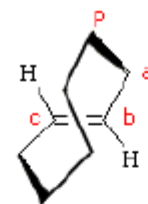


2° Esempio – Cicloalcheni

I cicloalcheni sono composti anulari con un doppio legame che individua il piano stereogenico. Analogamente ai composti ad ansa, se l'anello alifatico saturo $(CH_2)_n$ è abbastanza breve il piano stereogenico non può ruotare liberamente

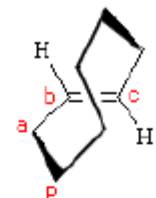


Nel **trans-cicloottene** (o *(E)*-cicloottene) vi sono due atomi legati alle due estremità del piano stereogenico che, presentando la medesima priorità, possono indifferentemente essere scelti come 'atomo pilota'. Come si osserva nell'immagine successiva, la diversa scelta non influisce sull'attribuzione della configurazione.



(R_p) -trans-cicloottene

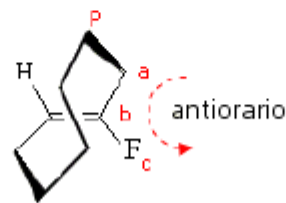
orario



orario



Nel caso invece di un cicloottene sostituito la scelta dell'atomo pilota diventa obbligata. Si noti come, sostituendo un idrogeno con un atomo di fluoro la configurazione passi da E a Z.

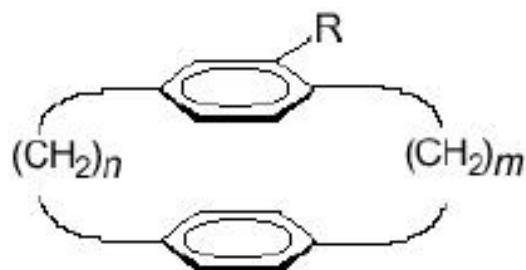


antiorario

(S_p, Z) -1-fluorocicloottene

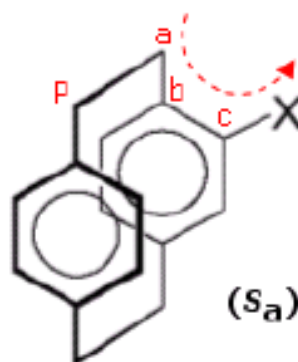
3° Esempio – Paraciclofani

I paraciclofani sono costituiti da due anelli benzenici saldati, in posizione para, da due catene alifatiche



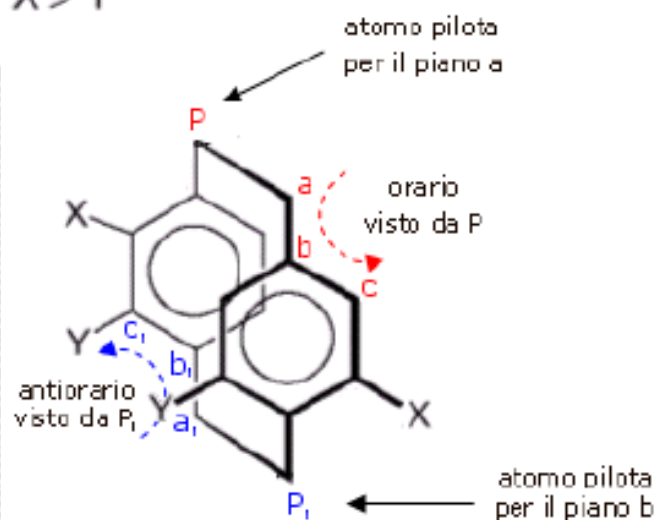
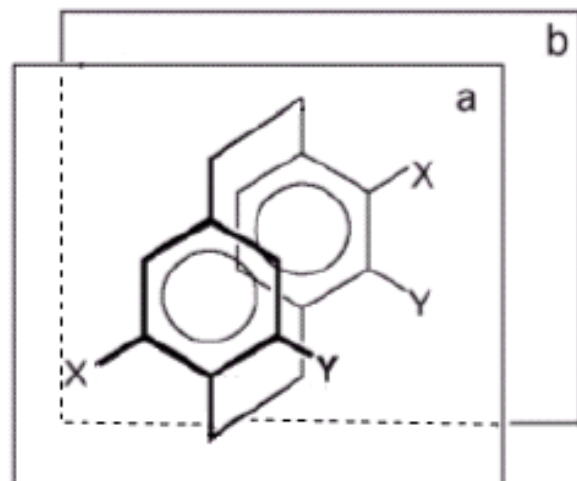
[n.m]Paraciclofano

Nel caso di un unico sostituente su di un anello benzenico l'attribuzione della configurazione risulta semplice

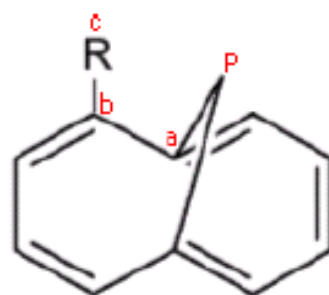


Nel caso di più sostituenti su più anelli l'attribuzione può dar luogo ad ambiguità. Si veda l'esempio successivo in cui ciascuno dei due anelli benzenici costituisce un piano stereogenico (in primo piano **a**, in secondo piano **b**).

Priorita' $X > Y$

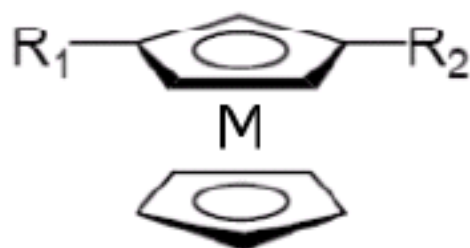


4° Esempio - Annuleni a ponte



5° Esempio – Metalloceni bisostituiti

I metalloceni sono costituiti da due anelli ciclopentadienilici disposti parallelamente legati ad un atomo metallico disposto tra di essi.



Il ferrocene disostituito in posizioni 1,2 e 1,3, ad esempio, manifesta chiralità planare. Per assegnare la configurazione ci si pone sopra il piano stereogenico, dalla parte opposta dell'atomo metallico e si osserva il movimento dal sostituito a maggior priorità verso quello a minor priorità. Se il movimento è orario si assegna la configurazione R_p , se è antiorario si assegna la configurazione S_p .

