



Anno di fondazione 1824

## La Chiralità dalla Chimica all'Arte e alla Natura: osservazioni personali<sup>†</sup>

Salvatore Caccamese\*

\*già Professore ordinario di Chimica Organica, Università di Catania

### Riassunto

L'uomo è stato inconsciamente consapevole da millenni della chiralità e già nel 1783 Kant si rese conto della chiralità osservando l'immagine allo specchio di una mano. Ciò accadde quasi un secolo prima che Pasteur fondasse la stereochemica (la chimica nello spazio tridimensionale) come una nuova area della scienza e Van'tHoff e Le Bel avanzassero l'ipotesi del carbonio tetraedrico e asimmetrico. Non solo la Natura è chirale ma esiste in gran parte come solo un enantiomero (immagine speculare non sovrapponibile all'originale) e in ogni caso sa distinguere il senso di una struttura o oggetto elicoidale, destrorso o sinistrorso. Una struttura planare, disegnata opportunamente, diventa chirale se può esistere un angolo di torsione che la trasforma in una struttura tridimensionale, Anche se nascosta esiste inoltre una relazione tra un modello di tetraedro e una elica. I sistemi biologici hanno un marcato senso di chiralità e attività biologiche come l'odore, il sapore, l'antiinfiammatoria sono spesso correlate con le proprietà stereochemiche. Molti esempi di asimmetria ed elicità possono essere osservati nel mondo delle piante come gli avvolgimenti dei rampicanti, i fiori di alcune famiglie di piante subtropicali, le comuni pigne. Nel mondo animale l'area più studiata è l'asimmetria delle lumache e dei molluschi. L'elicità delle corna di alcune capre e delle ammoniti sono esempi di strutture meso cioè di oggetti in cui una metà è l'immagine speculare non sovrapponibile dell'altra metà. In opere d'arte vari tipi di colonne elicoidali, di scale e decorazioni tridimensionali a spirale in antiche chiese e chiostrini tentano di collegare la terra al cielo e danno leggerezza a facciate ed altari. In questa relazione presento, attraverso mie foto, osservazioni di chiralità nel mondo della Natura, in opere d'arte e oggetti di artigianato.

**Parole chiave:** *Relazione tetraedro-elica, fiori destrorsi e sinistrorsi, elicità in colonne e scale*

### Summary

#### Chirality from Chemistry to Art and Nature: personal observations

Human kind has been in some way aware of chirality for millennia and also Kant in 1783 provided a short description of chirality watching his hand in the looking glass. This observation was about nearly a century before Pasteur established stereochemistry (chemistry in three dimensions of the space) as a new area of

<sup>†</sup>Nota presentata nell'Adunanza pubblica del 29 giugno 2018 dal socio emerito prof. Giorgio Montaudou. Parte del testo e alcune foto sono state pubblicate su *Quaderni di Ricerca in Didattica*, n. speciale 1, 2018 ISSN on-line 1592-4424

\*e-mail: scaccamese@unict.it

science and Van't Hoff and Le Bel proposed the hypothesis of an asymmetric tetrahedral carbon atom. Not only Nature is chiral but to a great extent it exists as just one enantiomer (a mirror image not superimposable upon the original) and, in any case, can tell the difference between right-handed and left-handed helical structures or objects. A planar structure, suitably designed, become chiral if a torsion angle exists that turns it in a tridimensional structure. Also, a hidden relationship exists between tetrahedron and helix. Biological systems possess a marked chirality sense and biological activities as smell, taste, anti-inflammatory are often related to stereochemical properties. Many examples of asymmetry and helicity can be observed in the plant world as twining vines, flowers in specific families of subtropical plants and common pine-cones. In the animal world the most studied area is the asymmetry of gastropods and snail shells. Helicity in the horns in girgintean goats and in ammonites is an example of meso structures, namely structures where a half part of it is a not superimposable mirror image of the other half part. In works of art several varieties of helical columns, stairs, tridimensional spiral decorations in ancient churches and cloisters try to connect earth with heaven and add magnificence to a façade or an altar. Here I present personal observations through photographs concerning enantiomers in the natural world, art and craftworks.

**Key words:** *Relationship tetrahedron-helix, right and left handed flowers, helicity in columns and stairs*

Il concetto di chiralità è stato presente nelle varie culture dell'uomo da tempo immemorabile anche se in maniera inconscia e non critica. Già nel 1783 Kant scriveva "cosa rassomiglia di più alla mia mano ed essere in tutti i punti simile che la sua immagine allo specchio? E tuttavia io non posso sovrapporre questa mano vista allo specchio alla mano originale". Ciò accadde quasi un secolo prima che Pasteur nel 1848 fondasse la stereochimica (la chimica nello spazio tridimensionale) e ampliando questa visione scrivesse nel 1883 che "tutte le specie viventi, nella loro struttura e nella forma esterna, sono funzione dell'asimmetria del cosmo". Escher, in alcune sue litografie, dà bellissime illusioni tra la bidimensionalità del foglio e la rappresentazione tridimensionale di oggetti chirali come vortici e spirali.

Nel 1874 Van't Hoff e Le Bel avanzarono l'ipotesi del carbonio tetraedrico e asimmetrico: esso è un carbonio, posto al centro di un tetraedro, a cui sono legati quattro atomi o gruppi disposti ai vertici del tetraedro e che sono diversi l'uno dall'altro. Da allora i concetti di asimmetria, chiralità e in genere la stereochimica hanno compiuto passi da gigante. Nel 1901 Van't Hoff ricevette il primo premio Nobel per la Chimica e moltissime sintesi organiche hanno al giorno d'oggi implicazioni stereochimiche [1].

Come le mani destra e sinistra, gli enantiomeri sono strutture che non sono identiche ma sono l'una l'immagine speculare dell'altra: e quindi sono strutture chirali in quanto non possono essere sovrapposte alle loro immagini speculari. Invece strutture achirali sono sovrapponibili con le loro immagini speculari e la differenza più evidente tra una struttura chirale ed una achirale è la simmetria. Ogni struttura che non ha un piano di simmetria, cioè un piano che la divida in due parti eguali, può esistere come due enantiomeri. Una struttura invece che possiede un piano di simmetria non può esistere come due enantiomeri. Ciò si applica anche agli oggetti di ogni giorno e a molti esempi nella Natura e nell'arte [2,3]. Per esempio, un paio di forbici, una palla con delle scritte, una vite sono oggetti chirali mentre una tazza senza scritte, una sedia, una palla senza decorazioni sono oggetti achirali.

Non solo la Natura è chirale ma esiste in gran parte come solo un enantiomero tra i due possibili e in ogni caso sa distinguere il senso di chiralità in forme del regno vegetale e animale. Per esempio un'elica con avvolgimento orario (destrorso) e un'elica antioraria (sinistrorsa) sono due enantiomeri. Dalla Natura l'uomo ha preso ispirazione per realizzare opere d'arte che sono chirali.

La chiralità è rilevante nei sistemi biologici e l'attività biologica di un prodotto naturale o l'attività farmacologica di un prodotto di sintesi è spesso correlata con le proprietà stereochimiche [4]. Qui di seguito riporto quattro casi come esempi.

Gli aromi dell'arancio e del limone differiscono perché i recettori olfattivi, che sono chirali ma presenti come un solo enantiomero, distinguono l'enantiomero R del limonene presente nell'arancio dall'enantiomero S (immagine speculare non sovrapponibile della forma R) che è invece presente nel limone.

La naringenina è contenuta nel pompelmo e nell'arancio amaro come il glicoside naringina più solubile in acqua ed è in genere un potente antiossidante. Essa inibisce fortemente l'ossidazione di alcuni farmaci (p. es. la warfarina) mediata dall'enzima citocromo P 450. La S-naringenina è due volte più potente come inibitore di alcune isoforme di questo enzima mentre l'enantiomero R è due volte più potente in altre isoforme dello stesso enzima [5].

La D-alanina è usata dalla Natura nella costruzione delle proteine presenti nelle pareti delle cellule dei batteri mentre l'enantiomero L è di solito presente nelle altre proteine. Un antibiotico, la vancomicina, riconosce la insolita D-alanina nelle proteine delle cellule batteriche e distrugge le cellule che la contengono.

L'ibuprofen è un comune farmaco analgesico da banco. Solo l'enantiomero S in effetti cura il dolore ma il prodotto commerciale viene venduto come racemato cioè una miscela in parti eguali dei due enantiomeri (R ed S). Per fortuna il nostro organismo fa il resto essendo capace di trasformare l'enantiomero R, inattivo, nell'enantiomero S.

Quindi è fondamentale il riconoscimento chirale nell'interazione tra una sostanza formata da due enantiomeri con un recettore enzimatico (RE) o con una fase stazionaria chirale (CSP) usata in HPLC, presenti come un singolo enantiomero. È lo stesso meccanismo per cui la mano destra (paragonabile a un RE o CSP) interagisce in maniera differente con un guanto destro, che calza bene o con un guanto sinistro, che calza male.

Il concetto di angolo di torsione è fondamentale per capire come da strutture identiche si possono generare strutture chirali e quindi enantiomeri.

Se noi osserviamo in Figura 1 le strutture **a** e **b** esse sono planari e identiche. I sei pallini giacciono su un unico piano e ad un esame superficiale sembrerebbe che **b** sia immagine speculare di **a**. Non è così, infatti basta ruotare di 180° la struttura **b** intorno all'asse che congiunge i pallini neri per ottenere la struttura **a**. Inoltre, se operiamo una torsione di 90° in senso antiorario (-) attorno all'asse che congiunge i pallini neri nella struttura **a** otteniamo la struttura **a<sub>tors</sub>** in cui il pallino viola è rivolto verso l'osservatore, mentre quello azzurro si allontana. Abbiamo generato così un asse di chiralità (nero-nero) e la struttura è diventata chirale perché è in uno spazio tridimensionale. La struttura **b<sub>tors</sub>** ottenuta da **b** in maniera analoga è l'enantiomero della struttura **a<sub>tors</sub>**. Il senso di chiralità è negativo (-) in **a<sub>tors</sub>**, positivo (+) in **b<sub>tors</sub>**.

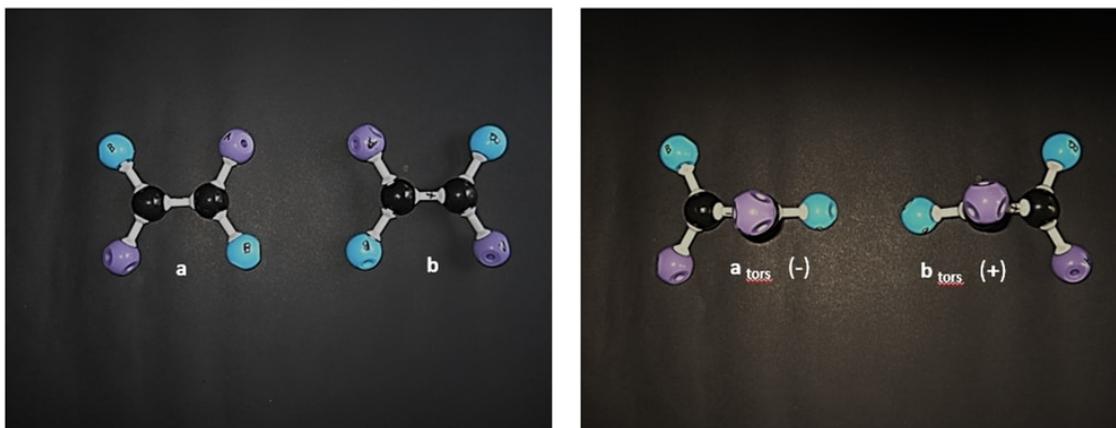
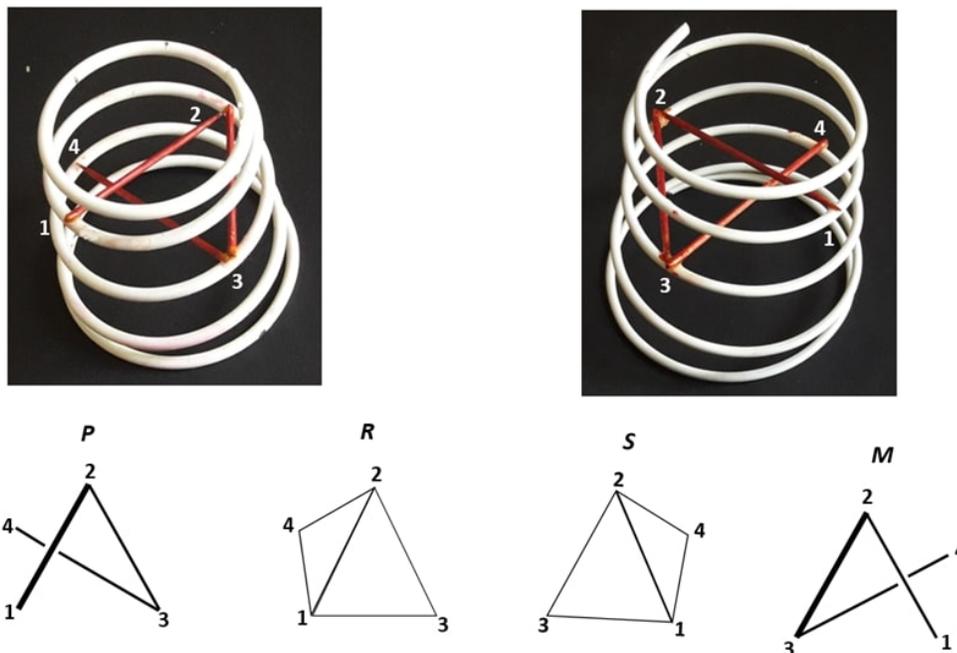


Figura 1

Due forme apparentemente molto diverse tra di loro sono un tetraedro e un'elica. Eppure esiste una relazione nascosta tra di esse elegantemente esposta da Prelog [6] vincitore del premio Nobel per la Chimica nel 1975 per la sua ricerca nella stereochimica di molecole organiche. Dopo aver stabilito regole di priorità per i quattro gruppi diversi legati ad un atomo di carbonio tetraedrico

ed un percorso che va dal gruppo a priorità più alta (1) a quello a priorità più bassa (4) è possibile inserire questo tetraedro all'interno di un'elica (Figura 2).



**Figura 2** - Relazione tra un tetraedro e un'elica. A sinistra un'elica e un tetraedro destrorsi, a destra elica e tetraedro sinistrorso. Il punto 1, a priorità maggiore, è il punto più vicino all'osservatore.

Le regole per la selezione della priorità dei gruppi fanno parte del cosiddetto sistema CIP dal nome degli inventori e sono alla base della nomenclatura degli enantiomeri [7]. Se osserviamo l'elica a sinistra della Figura 2 dalla estremità in alto, il punto più vicino a noi, e la percorriamo verso il basso l'avvolgimento si presenta in senso orario, cioè destrorso, e chiamiamo l'elica P (plus) e il tetraedro R (rectus).

Se l'avvolgimento è antiorario dallo stesso punto di osservazione, come a destra in Figura, avremo un'elica M (minus) e un tetraedro S (sinister). La sequenza nel tetraedro dà la priorità maggiore (1) al punto più vicino all'osservatore, in un giro dell'elica più alto rispetto al punto a priorità minore (4). Ovviamente le due eliche sono oggetti enantiomorfi (termine analogo a enantiomeri usato spesso nelle forme macroscopiche).

Una opera d'arte elicoidale o a spirale è il gioiello in bronzo in Figura 3, usato dalle donne della Sibarite nel nono secolo a. C. L'avvolgimento dell'elica allontanandoci dal punto di osservazione, ovvero il senso di chiralità è destrorso quindi a nomenclatura P.



**Figura 3-4**

Elicità destrorsa e sinistrorsa sono presenti nelle conchiglie di molluschi del genere *Neptunea* fotografati al Museo del Mare di Catania e mostrati in Figura 4. La Natura ha scelto la *Neptunea* a sinistra come molto più comune della *Neptunea* a destra. Ha scelto quindi un enantiomero rispetto ad un altro. Anche in questo caso, osservando lungo l'asse di chiralità ed allontanandoci è chiaro il senso di chiralità, destrorso a sinistra e sinistrorso a destra. Una conchiglia molto più grande di un mollusco australiano, *Syrinx auranus*, possiede una elicità destrorsa molto evidente nell'avvolgimento. Essa non è mostrata nella relazione ma può essere rintracciata su Internet.

Un caso particolare di chiralità in Natura è rappresentato in Figura 5. Essa rappresenta le due facce di una conchiglia di *Nautilus*, un mollusco fossile vivente del Madagascar. Il senso di chiralità è sinistrorso (M) a sinistra se osserviamo dal punto più vicino a noi (l'estremità in alto) e procediamo verso il punto più lontano (il centro). Chiralità opposta si ha invece osservando lo stesso *Nautilus* dall'altra parte a destra. Quindi abbiamo entrambi i sensi di chiralità (P ed M) nello stesso oggetto. Ne risulta che il *Nautilus* è un oggetto meso. Cioè contiene entrambi i sensi di chiralità ma è achirale perché vi è un piano di simmetria che la divide a metà in due parti tra di loro enantiomorfe.



**Figura 5**



**Figura 6**

Lo stesso *Nautilus* osservato lungo la sezione trasversale è rappresentato in Figura 6. Ma in questo caso non è possibile assegnare un senso di chiralità. Infatti sia il centro che la parte esterna della spirale giacciono sullo stesso piano.

Le capre girentane con lunghissime corna elicoidali, sono un altro esempio di animali meso. Se osserviamo un gruppo di capre di fronte, ognuna di essa ha il corno a sinistra ad elicità destrorsa e il corno a destra ad elicità sinistrorsa.

Il senso di chiralità di un'elica non dipende dal punto di osservazione lungo l'asse dell'elica. Un'elica destrorsa osservata dall'estremità in alto rimarrà destrorsa se osservata dall'estremità in basso. Ciò è evidente nella scala elicoidale della Certosa di Padula mostrata in Figura 7. Essa

ha un avvolgimento antiorario (sinistrorso) sia osservandola da sotto, a sinistra, sia osservandola dall'alto, a destra, in cui la parte più scura è più vicina all'osservatore.



**Figura 7**

L'uso di avvolgimenti ad elica nelle colonne di portali ed altari di chiese conferisce a queste un senso di leggerezza e di movimento che le classiche colonne cilindriche non hanno. Il portale della Chiesa Madre di Sortino mostrato in Figura 8 a sinistra ne è un bellissimo esempio. Le due colonne a sinistra hanno un senso di chiralità sinistrorso mentre quelle a destra sono destrorse. E dal confronto con le colonne classiche più esterne si nota subito lo slancio che l'elica conferisce. Di età ellenistica è invece il reperto di colonna conservato nel cortile del Castello Ursino di Catania, mostrato a destra in Figura 9. E' un finissimo paziente intaglio a avvolgimento destrorso.



**Figura 8-9**

Altro esempio di avvolgimento elicoidale sono le semicolonne in pietra lavica sul lato della Chiesa di Santa Maria Assunta a Randazzo, realizzate alla fine del 1500, mostrate in Figura 10. La durezza del basalto su cui l'artigiano ha intagliato queste colonne è ben maggiore del morbido calcare sedimentario della Chiesa di Sortino. A sinistra il senso di chiralità è sinistrorso, a destra è destrorso.



**Figura 10**

Il DNA è il classico esempio di una doppia elica costituita da due filamenti ognuno destrorso attorno allo stesso asse. Nell'arte e nella Natura si trovano numerosi esempi di queste doppie eliche. La mattonella originale in ceramica risalente alla fine del 1500 in un altare della Chiesa di San Giovanni Battista a Castelvetrano, mostrata in Figura 11, ne è un esempio storico.

Nella Figura 12, si riporta un altro esempio di doppia elica costituita da due filamenti destrorsi pressoché fusi di una pianta appartenente alla famiglia delle Moraceae del genere *Ficus*.



**Figura 11 - 12**

La chiralità esiste anche in alcuni fiori ristretta tuttavia alle piante delle famiglie Malvaceae e Apocynaceae. In generale la asimmetria destra o sinistra nelle piante è sotto controllo genetico o stocastico. I petali dell'Ibisco in Figura 13 a sinistra sono sistemati in modo che il singolo petalo si inserisce sotto il petalo successivo se noi andiamo in senso antiorario scorrendo il fiore da un

petalo all'altro. Quindi abbiamo una elicità M o "spiralizzazione sinistrorsa" usando il termine preferito dai botanici.



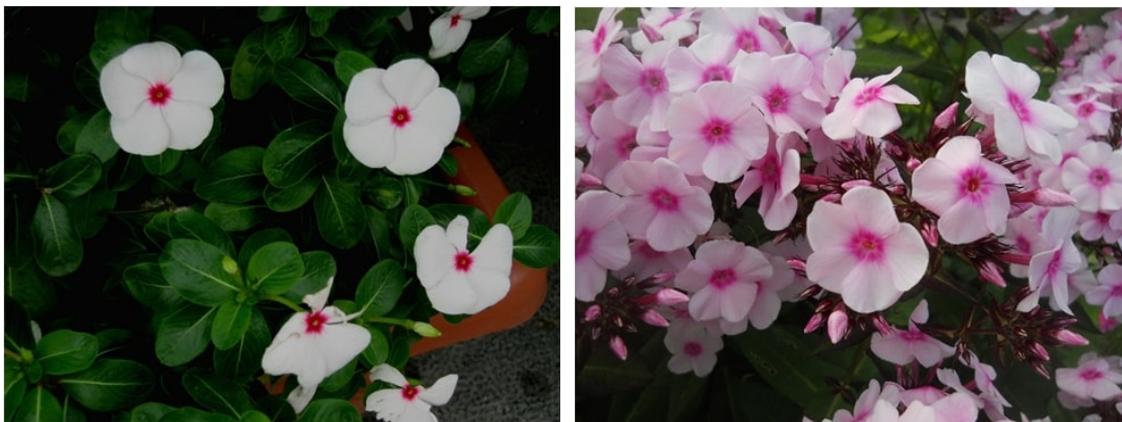
**Figura 13**

La stessa elicità si nota osservando questo fiore dallo stelo, a destra in Figura, a riprova della influenza del punto di osservazione di un'elica sulla definizione della sua chiralità. Osservando i fiori di Ibisco nella stessa pianta essi sono presenti sia ad elicità destrorsa che sinistrorsa come si può vedere nella Figura 14. Se nella stessa pianta il numero dei fiori M fosse eguale al numero di fiori P avremmo un racemato, ossia una miscela in parti eguali dei due enantiomeri. Se il numero fosse diverso parleremmo di un eccesso enantiomerico, per usare termini stereochimici.



**Figura 14**

Diverso è il caso dei fiori di *Vinca minor* mostrati in Figura 15. A sinistra i petali si inseriscono uno dopo l'altro sotto il successivo formando un'elica che va in senso orario e quindi a elicità P e tutti i fiori sulla medesima pianta hanno elicità P. A destra è mostrata invece una pianta di *Vinca minor* con fiori di colore rosa, e quindi forse una cultivar diversa, in cui tutti i fiori hanno elicità M.



**Figura 15**

Altre specie di Apocynaceae in cui si osserva chiralità sono la Plumeria e l'Oleandro (a sinistra e a destra rispettivamente in Figura 16) anch'esse molto comuni. La Plumeria mostra una elicITÀ destrorsa, mentre l'Oleandro ha elicITÀ sinistrorsa. È difficile cogliere il senso di chiralità in questi fiori se il grado di fioritura è avanzato. Dalle Apocynaceae vengono estratte numerose sostanze che hanno attività farmacologica e tossica per l'uomo. Dalla Vinca rosea è stata isolata la vincristina usata correntemente nei protocolli per il trattamento della leucemia acuta linfoblastica e del carcinoma della mammella.



**Figura 16**

In alcune specie di Cactus è possibile osservare chiralità. Un comune Cactus dell'Orto Botanico di Catania mostrato in Figura 17 ha chiralità sinistrorsa (M) nell'andamento delle spire, altri Cactus hanno chiralità opposta.



**Figura 17-18**

Tutti noi abbiamo avuto tra le mani una comunissima pigna. Anche essa è chirale (Figura 18). Osservando infatti dall'asse dell'elica e cioè dal punto di attacco si vede chiaramente un avvolgimento antiorario delle brattee legnose man mano che ci allontaniamo. Ciò nonostante possono trovarsi in natura anche pigne a chiralità opposta.

Questi sono solo alcuni esempi che mostrano come la chiralità sia intorno a noi anche in oggetti o architetture realizzate dall'uomo o in espressioni semplici della Natura. Essa si estende dai microorganismi, come in alcuni batteri, alle profondità dell'Universo come le nebulose.

Bisogna sapere fermarsi e guardare intorno a noi con maggiore curiosità. Come scriveva Proust "il vero viaggio verso la scoperta non consiste nella ricerca di nuovi paesaggi ma nell'aver nuovi occhi".

### **Ringraziamenti**

Ringrazio il Dott. Giovanni Battista Barrano per l'aiuto prezioso nella stesura del lavoro secondo le norme editoriali del Bollettino.

### **Riferimenti bibliografici**

- [1] Eliel, E.L., Wilen, S.H., Doyle, M.P. 2001, *Basic Organic Stereochemistry*, New York, Wiley Interscience.
- [2] Brunner, H. 1999, *Rechtsoder links in der Nature und anderswo*, Weinheim, Wiley-VCH.
- [3] Welch, C.J. 2002, *Chirality in the natural world: life through the looking glass*, In W.J. Lough and I.W. Wainer, *Chirality in natural and applied science* (pp.285-302), Oxford, Blackwell Science.
- [4] Crossley, R. 1992, *The relevance of chirality in the study of biological activity*, *Tetrahedron* 48, 8155-8178.
- [5] Lu, W.J., Ferlito V., Xu C., Flockhart, D. A., Caccamese, S. 2011, *Enantiomers of naringenin as pleiotropic, stereoselective inhibitors of cytochrome P 450 isoforms*, *Chirality* 23, 891-896.
- [6] Prelog, V., Helmchen G. 1982, *Basic principles of the CIP-system and proposal for a revision*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21, 567-583.
- [7] Cahn, R.S., Ingold, C. K., Prelog, V. 1966, *Specification of molecular chirality*, *Angew. Chem.* 78, 413-447