

La configurazione assoluta. Il sistema R,S

Le configurazioni degli stereoisomeri D e L sono state assegnate ai carboidrati e agli amminoacidi all'inizio del secolo scorso. Le regole adottate per la definizione delle configurazioni erano semplici, ma davano luogo a qualche incertezza quando venivano applicate a molecole chirali più complesse. Infatti non era specificata la configurazione assoluta da attribuire ai due enantiomeri. Con **configurazione assoluta** si intende l'appartenenza di un enantiomero a uno dei due possibili isomeri, quello destro o quello sinistro. Per un determinato enantiomero, *la configurazione spaziale corretta può essere determinata solo sperimentalmente*.

La configurazione assoluta si può ottenere attraverso analisi ai raggi X. Viene presa in esame una molecola derivata da un composto che ha un centro chirale con configurazione assoluta nota. Nelle molecole biologiche, molte configurazioni assolute sono state determinate per confronto con la configurazione assoluta del centro chirale della gliceraldeide.

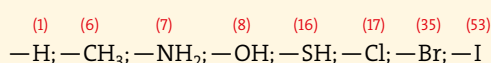
Nel 1950 i chimici Cahn, Ingold e Prelog proposero una serie di regole universali e non ambigue per specificare la configurazione assoluta delle molecole che presentano un centro chirale. Questo metodo fu chiamato **sistema R,S** e incorporato nelle regole IUPAC di nomenclatura.

R – Dal latino *rectus*, diritto, corretto; usato nella convenzione R,S per mostrare che l'ordine di priorità dei gruppi su un centro chirale è in senso orario.

S – Dal latino *sinister*, sinistro; usato nella convenzione R,S per mostrare che l'ordine di priorità dei gruppi su un centro chirale è in senso antiorario.

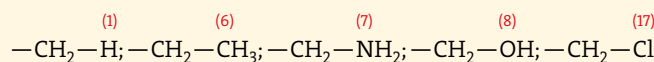
Per assegnare una *configurazione R* o *S* a un carbonio chirale si seguono precise regole di priorità, vale a dire si stabilisce quale atomo o gruppo prevale per le sue caratteristiche sugli altri.

1. Tra gli atomi legati al centro chirale, quelli che hanno numero atomico più alto hanno priorità più alta. In rosso sono riportati i numeri atomici degli atomi.



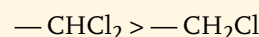
Aumento della priorità

2. Se due atomi legati al centro chirale sono identici, per assegnare la priorità si tiene conto del numero atomico dell'atomo successivo a quello dei due atomi considerati. Per esempio:

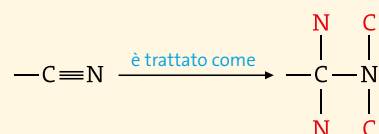
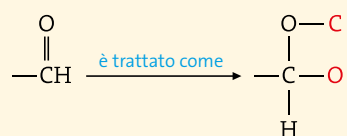


Aumento della priorità

Se due atomi di carbonio hanno sostituenti con la stessa priorità, si assegna la priorità al carbonio che ha un numero maggiore di sostituenti. Per esempio:



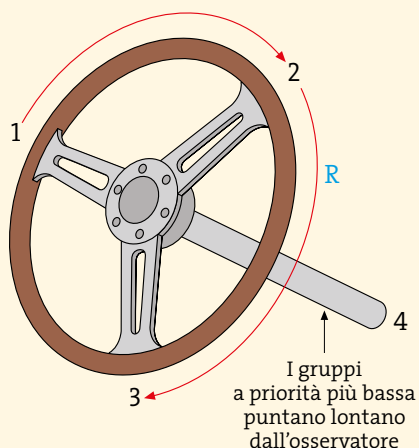
3. Gli atomi legati con un doppio o triplo legame sono trasformati in «legami singoli equivalenti», atomi «fantasma» che servono solo per l'assegnazione della priorità. Gli atomi fantasma non sono legati ad altri atomi. Ogni doppio legame è duplicato e ogni triplo legame è triplicato. In colore sono riportati gli atomi fantasma.



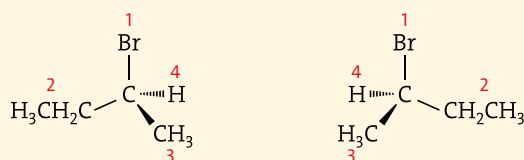
4. È importante sottolineare che per l'assegnazione della priorità ci si ferma al primo punto di differenza tra i gruppi. È un errore comune pensare che i gruppi più grandi abbiano sempre la priorità più elevata: ciò non è necessariamente vero. Per esempio, il gruppo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ha priorità sul gruppo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, perché la presenza dell'atomo di cloro è il primo punto di differenza.

In successione, le operazioni da seguire per individuare la configurazione assoluta sono le seguenti:

1. Individuare il centro chirale, identificare i quattro sostituenti e assegnare una priorità da 1 (la più alta) a 4 (la più bassa) a ciascun sostituito.
2. Orientare le molecole nello spazio in modo che il gruppo con la priorità più bassa (4) sia il più lontano da chi guarda la formula in 3D, come se si trovasse sul mozzo del volante di un'automobile. I tre gruppi a priorità più alta (1-3) sono così proiettati verso chi osserva, come le razze del volante.
3. Leggere i tre gruppi proiettati verso l'osservatore secondo l'ordine di priorità, dalla più alta (1) alla più bassa (3).
4. Se i gruppi sono letti in senso orario, si assegna la configurazione R; se sono letti in senso antiorario la configurazione S. Puoi visualizzare quanto detto come segue: ruotando il volante verso destra equivale a R; ruotandolo a sinistra equivale a S.

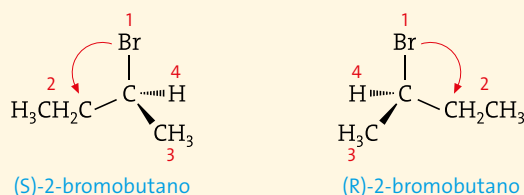


Per esempio, per determinare la configurazione assoluta della coppia di enantiomeri del 2-bromobutano, all'inizio si assegnano le priorità agli atomi. Il bromo ha quella più alta (1), l'idrogeno quella più bassa (4). Il gruppo etilico ha priorità maggiore (2) rispetto al metilico (3). Il gruppo con la priorità più bassa va disegnato con un legame tratteggiato, per indicare che si dirige dietro il piano della pagina.



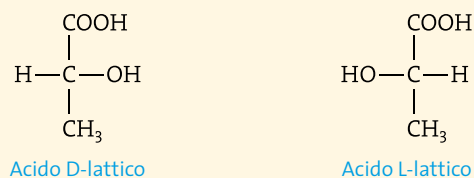
La configurazione assoluta si assegna disegnando una freccia, come se ruotassimo il volante, dall'atomo con priorità maggiore, il bromo (1), a quello con la priorità successiva, il gruppo etilico CH_3CH_2- (2).

Al composto con la freccia che ha andamento antiorario si attribuisce la configurazione S, mentre quello con la freccia con andamento orario ha configurazione R.



La configurazione assoluta R,S può essere assegnata anche utilizzando le proiezioni di Fischer. In questo caso il gruppo con priorità maggiore è posto in alto sulla linea verticale, quello con priorità minore in basso.

Per esempio, l'acido lattico normalmente è così rappresentato per l'assegnazione della configurazione D e L:



Per l'assegnazione della configurazione assoluta R,S l'acido lattico deve invece essere descritto così:

