

نمایش آرایش ساختمانی ایزومریهای نوری به روش جدید

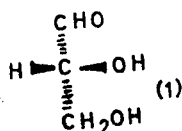
(قاعده سکانس The Sequence Rule)

از

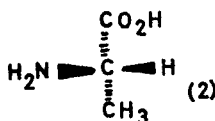
دکتر محمد رئوف درویش

استاد یار گروه شیمی دانشکده علوم

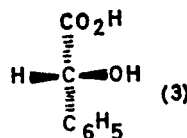
این روش برای تعیین آرایش ایزومریهای نوری توسط سه نفر از دانشمندان شیمی R. S. Cahn C. K. Ingold; V. prelog پیشنهاد گردید و بتدریج در سالهای اخیر عمومیت داده شد. قبل از آن چند روش برای تعیین آرایش مطلق ترکیبات آلی معمول بود مثل علامات D و L برای اسیدهای آمینه و ئیدراتهای کربن (ترکیب ۱ و ۲ و ۳) و α و β برای تعیین آرایش استروئیدها (ترکیب ϵ و σ).



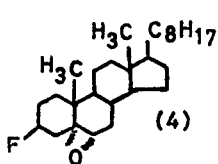
D (+) گلیسرآلدئید ۶



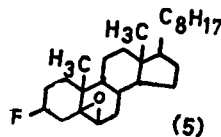
L (+) آلانین



D (-) ماندلیک اسید



β - فلوئور، α ، ϵ ، σ (۵ α) اپوکسی کولستان

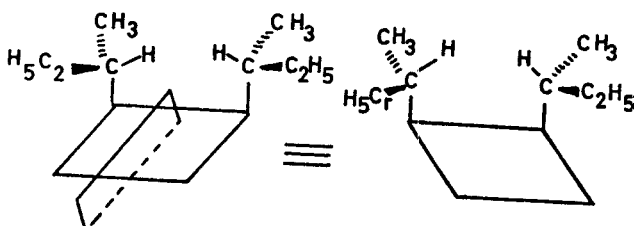


β - فلوئور، β ، σ (۵ β) اپوکسی کولستان

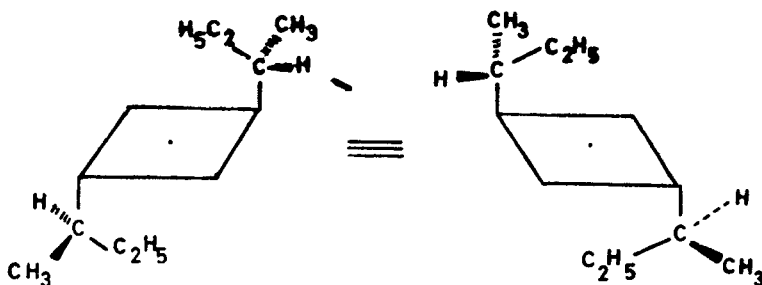
α و β موقعیت استخلاف را نسبت به سطح متوسط مولکول نشان میدهد اگر استخلاف بالای سطح قرار گیرد β نامیده میشود چنانکه در قسمت پائین سطح قرار داشته باشد α مینامند. نشانه گذاری ترکیبات آلی بصورت بالا کلی نیست و برای همه ترکیبات بکار برده نمیشود بنابراین دانشمندان نامبرده روش کلی و جاسعی را بیان داشته اند که میتواند برای همه ترکیبات آلی بکار رود. قبل از بحث در باره قاعده سکانس

چند نکته در مورد نامتقارن بودن (آسی متری Asymetry) و فعالیت نوری ترکیبات آلی ذکر میشود.

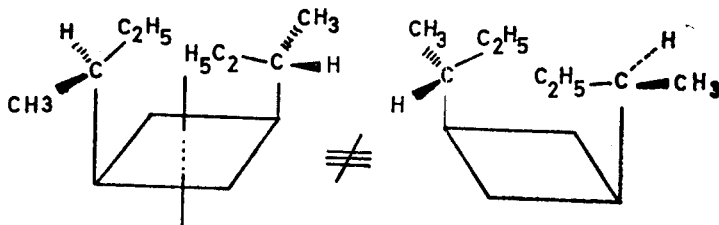
آسی متری و فعالیت نوری: شرط اصلی برای آنکه جسمی فعالیت نوری داشته باشد آنست که مولکول آن با تصویر خود درآئینه، قابل انطباق نباشد با وجود آنکه غالباً این شرط بمیان میآید ولی کلی نیست، چنانچه از سه شکل ۶ و ۷ و ۸ که دارای کربن نامتقارن در بوتیل نوع دوم (Sec-butyl) میباشد فقط ترکیب ۸ فعالیت فوری دارد. چون جسم (۶) دارای سطح تقارن بوده و حلقه سیلکوبوتان را بدو قسمت تقسیم میکند، تصویر آن با مولکول اصلی با یک انتقال ساده بطرف چپ قابل انطباق میباشد و در جسم ۷ با گرداندن تصویر بطرف پائین با اصل قابل انطباق است.



(۶) مولکول دارای سطح تقارن میباشد



(۷) مولکول دارای مرکز تقارن میباشد

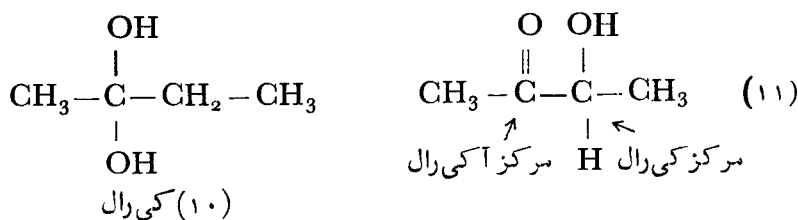
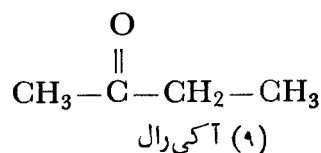


(۸) ترکیب دارای فعالیت نوری است

بنابراین کمی رالیتی را باید شرط لازم و کافی برای داشتن فعالیت نوری دانست. یک مرکز یا مولکولی را آکی رال Achiral گویند که دارای سطح تقارن و یا اجزاء دیگر تقارن باشد، همچنین مرکز و یا مولکولهایی را کی رال (Chiral) می نامند که اجزاء تقارن ندارند در ترکیبات ۹ و ۱۰ و ۱۱، این مورد نشان داده میشود.

* اصطلاح کمی رالیتی در مورد ترکیباتی که فعالیت نوری دارند بکار برده میشود می تواند جایگزین سایر اصطلاحات

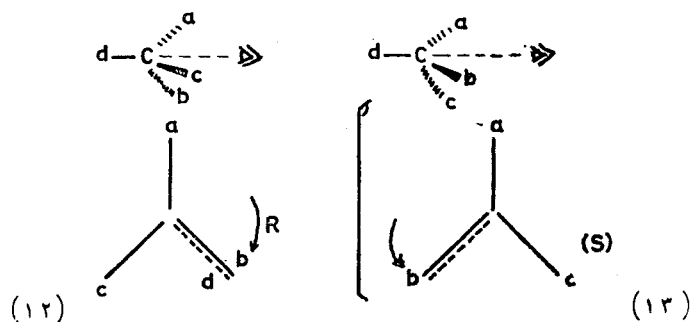
معمول (از قبیل عدم تقارن...) شیمی فضائی گردد.



بطوریکه ملاحظه میشود غالباً مرکز آکی رال را میتوان بصورت کی رال درآورد (در ترکیب (۹) با اشباع عامل ستونی، بصورت کی رال، یعنی ترکیب ۱ بدست میآید) در این حالت بهتر است چنین مرکزی پروکی رال Prochiral نامیده شود. اگر گروه Ca, b, c, d را در نظر بگیریم حالت تقارن نداشته در این صورت از کربن نامتقارن (آسی متری) بعبارت دیگر از مرکز کی رال CHiral Center بحث میشود.

کربن نامتقارن:

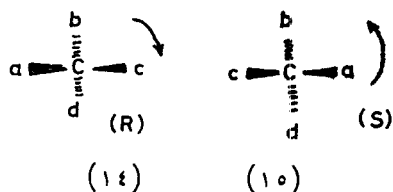
در شیمی آلی غالباً فعالیت نوری بعلت وجود کربن نامتقارن یا آسی متری میباشد که بصورت Ca, b, c, d نمایش داده میشود و ترتیب آن بصورت $a > b > c > d$ در نظر گرفته میشود و وضعیت سه بعدی آن بشرح زیر میباشد.



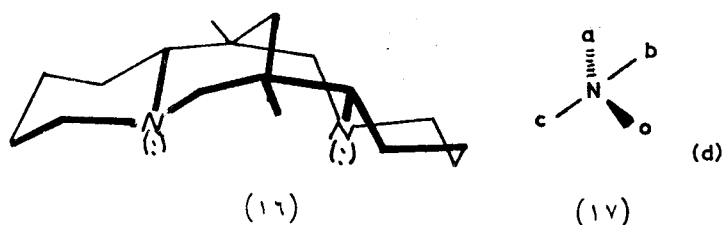
اگر مدل از سمت مخالف d نظاره شود میتوان سکانس a, b, c را در جهت عقربه های ساعت خواند (d پوشیده میباشد)، بنابراین شکل ۱۲ را R (در لاتین Rectus بمعنای راست میباشد) و در حالت عکس شکل ۱۳ را S (به لاتین Sinister یعنی چپ) می نامند کربن S تصویر کربن R در آئینه میباشد. وقتی چند مرکز نامتقارن در یک مولکول موجود باشد باید در مورد همه آنها روش بالا اجرا شود. در نامیدن جسم علامات R و S را داخل پرانتز قبل از نام جسم قرار میدهم مانند:

(R) - گلیسر و آلدئید و (RR) - تارتاریک اسید و (SR) تارتاریک اسید (مزو) را سمیک ها بعلامت SR نمایش داده میشوند. (RS) گلیسر و آلدئید، (RS, SR) تارتاریک اسید (راسمیک). برای

بکار بردن قاعده سکانس باید نمایش سه بعدی را در نظر گرفت ، نمایش معمولی مانند نمایش بطریق فیشر Ficsher در سطح نمایش داده داده میشود در اینصورت d همیشه در قسمت پائین قرار میگیرد (۱۴ و ۱۵)



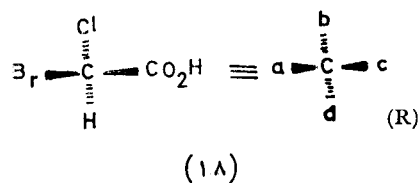
هر گاه بعللی نمایش بطریقه فیشر بکار نرود باید مطابق آنچه که در تشریح R و S گفته شد، عمل کرد . اگر کربن نامستقر از جهت d نظاره شود (نه از جهت مخالف) تصویر آنرا در آئینه وقتی ، در جهت معمولی به کربن نگاه کنیم ، مشاهده خواهد شد . بنابراین برگشت (انورسیون) نشانه های (R → S, S → R) وجود دارد . گاهی بعلت وضع خاص ساختمان جسم جهت یابی یک اتم سه ظرفیتی مانند ازت ثابت میماند بعبارت دیگر ازت برگشت پذیری خود را از دست میدهد و بیک مرکز فعال یا CHiral Center تبدیل میشود ، مانند α - اسپارنتین :



استخلاف چهارمی روی ازت موجود نیست ولی میتوان جفت الکترون را به مثابه چهارمین استخلاف در نظر گرفت ، چنین استخلافی فرضی بوده و بان نمره اتمی صفر نسبت داده میشود ، و در سکانس در ردیف آخر جا میگیرد (شکل ۱۶ و ۱۷) .

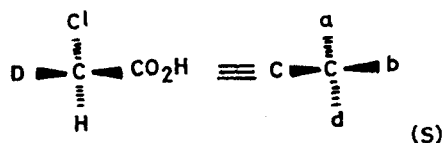
قاعده سکانس (The Sequence Rule):

طریقه طبقه بندی گروه های a, b, c, d جهت تعیین علامتهای R و S قاعده سکانس نامیده می شود . با وجود اینکه برای بیان آن چهار قرارداد لازم می باشد معمولا دو قرارداد برای تشریح آن کافی می باشد .
قرارداد اول : اتم و گروه هایی که نمره اتمی بالاتری دارند جلوتر از آنها تیکه دارای نمره اتمی پائین تر می باشند منظور می شوند بنابراین جسم (۱۸) دارای آرایش R می باشد .



قرارداد دوم : اتم ها و گروه هایی که وزن زیادتری دارند جلوتر قرار می گیرند در نتیجه جسم شماره

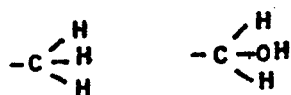
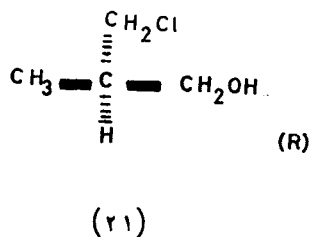
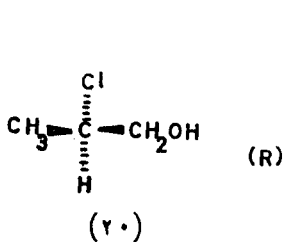
(۱۹) فرم S دارد.



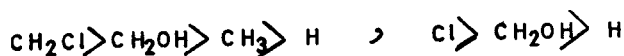
(۱۹)

زنجیرهای سیر شده Saturated Chains :

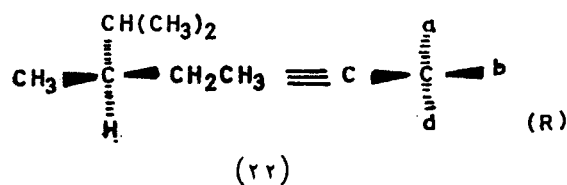
وقتی چند اتم مشابه به مرکز کی رال متصل باشد دورترین اتم زنجیر در نظر گرفته می شود:



دردو ترکیب (۲۰) و (۲۱) سکانس زیر خواهد بود:

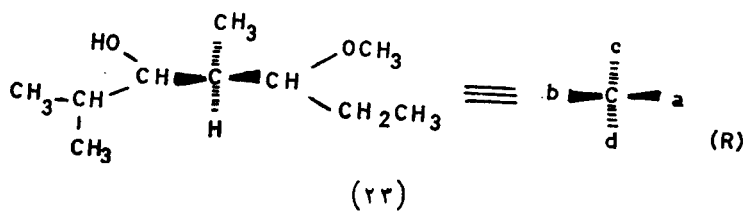


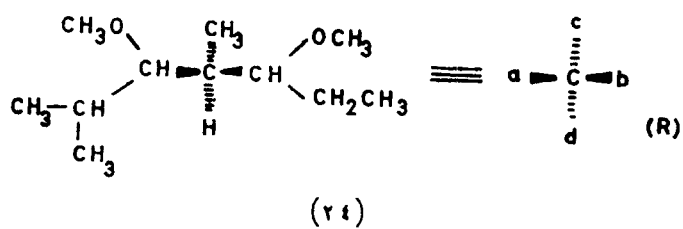
گروه $-\text{CH}_2-\text{C}$ نسبت به گروه CH_3 حق تقدم دارد. در نتیجه ترکیب (۲۲) آرایش (R) داشته و در آن گروه $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ قبل از $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$ قرار می گیرد.



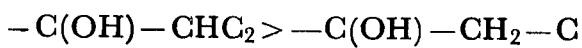
در ترکیباتی که دارای گروه های $-\text{CH}-\text{O}$ می باشد ابتدا بایستی شاخه اصلی را در نظر گرفت سپس شاخه ای

که اکسیژن دارد منظور داشت بنابراین در ترکیب (۲۳) و (۲۴) به ترتیب آرایش (R) و (S) دارند.

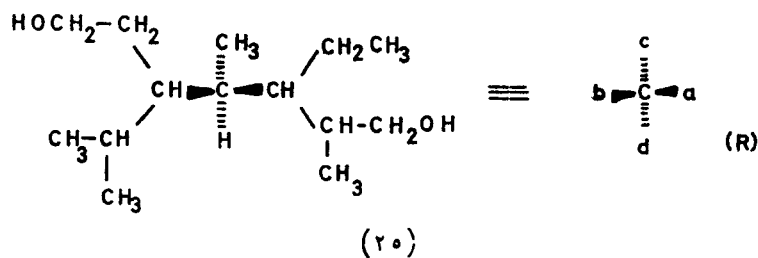




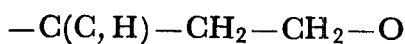
و ترتیب مکانس بصورت زیر می باشد.



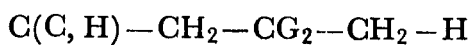
در ترکیب (۲۵) شاخه سمت راست قبل از شاخه سمت چپ منظور می شود.



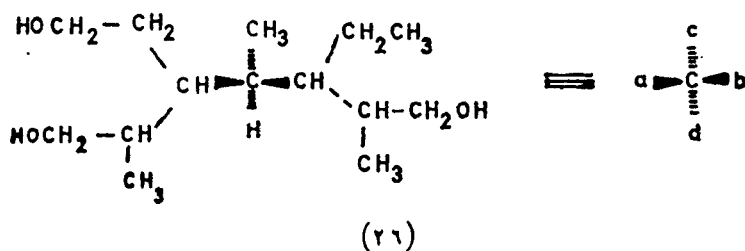
در ترکیب (۲۶) شاخه سمت چپ



را باید قبل از شاخه سمت راست:



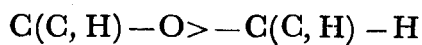
در نظر گرفت.



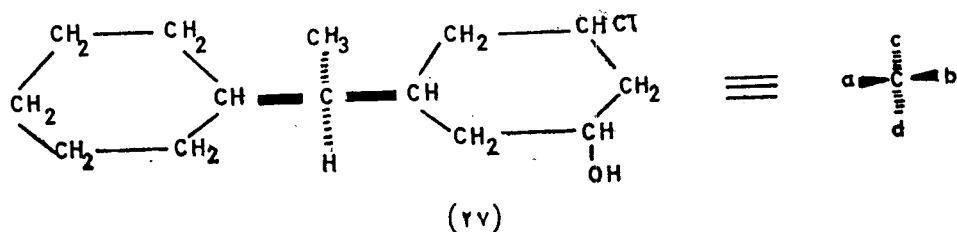
ترکیبات حلقوی سیر شده (Saturated Rings)

در مورد آرایش این ترکیبات باید مانند روش قبل عمل کرد. در ترکیب (۲۷) دو گروه CHC_2

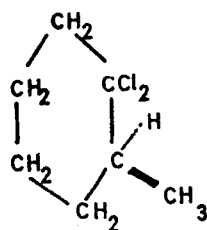
حلقه که به کربن مرکزی متصل می باشد قبل از CH_3 قرار می گیرد و حلقه سمت چپ بخاطر:



جلوتر از حلقه سمت راست قرار می گیرد.



درموردی که کربن نامتقارن درخود حلقه قرار دارد ، روش بالا عمل می‌شود بنابراین آرایش ترکیب (۲۷) و (۲۸) بصورت (S) درمیآید.

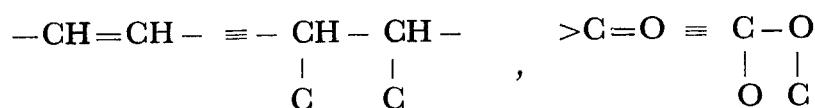


(۲۸)

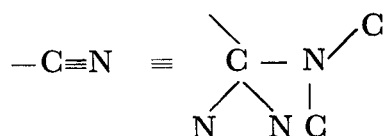


ترکیبات حاوی بندهای چندگانه :

وقتی دو اتم ، توسط بند دوگانه مربوط باشند آنها مضاعف به حساب می‌آیند .

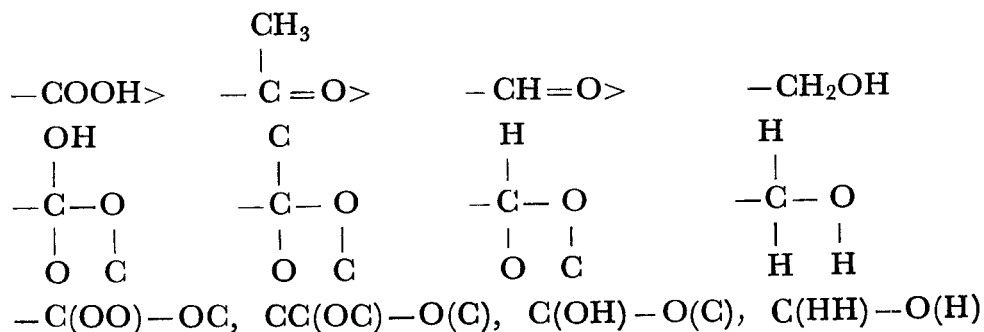


به همین نحو بند سه گانه را بصورت سه اتصال برای هر یک از آنها به حساب می‌آورند .

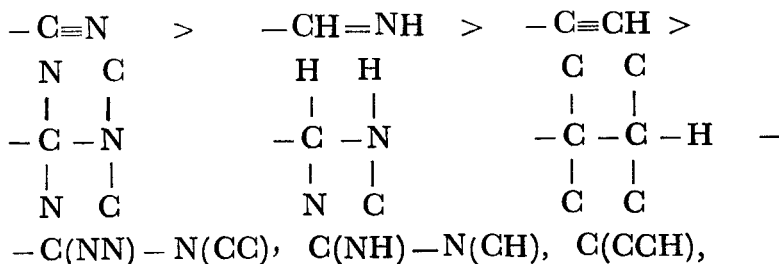


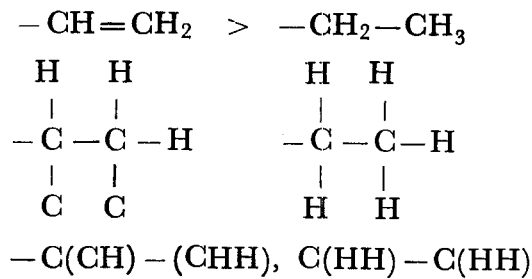
در نتیجه میتوان دوسری سکانس A و B را بصورت زیر تنظیم کرد .

(سری A)



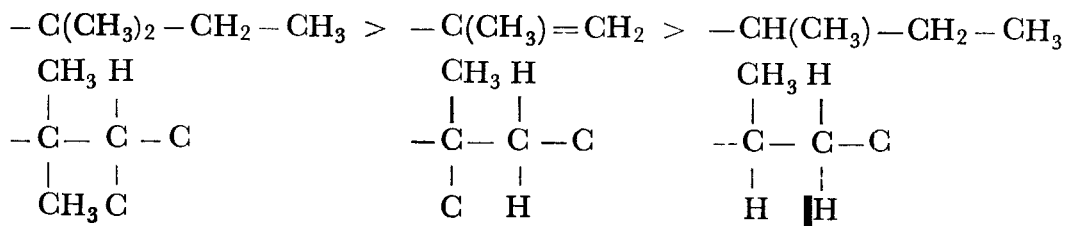
(سری B)



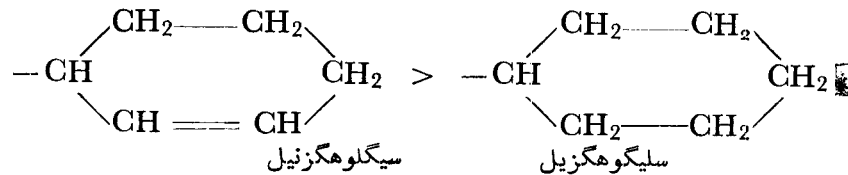


باید دانست که فقط اتم سیرنشده تکرار میشود اتم‌های مجاور را بصورت عادی بکار می‌بریم. اتم‌های تکراری با ظرفیت اشباع شده به اتم‌های فرضی مربوط بوده و نمره اتمی، اتم‌های اخیر صفر در نظر گرفته میشود. در نتیجه میتوان سری دیگر را بصورت زیر نوشت.

(سری C)



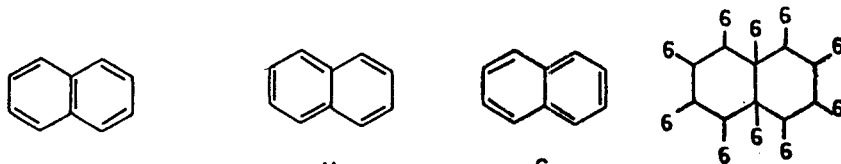
در مورد ترکیبات حلقوی که دارای اتصال چندگانه می‌باشد روش مشابهی را در پیش می‌گیرند.



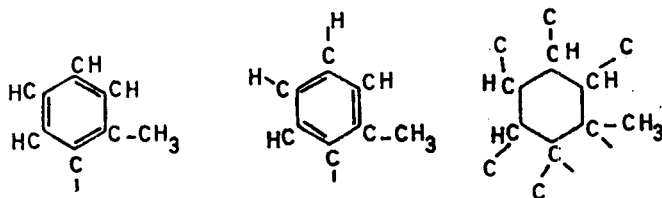
حلقه‌های آروماتیک (Aromatic rings):

وقتی حلقه‌ای از بندهای ساده و دوگانه که یک‌درمیان قرار گرفته، تشکیل یابد حالت مزدوج بسته‌ای (Closed Conjugation) بوجود آید. میتوان چندین فرم مزومر نوشت. نفتالین وریشه ارتوتولیل مثال مناسبی در این مورد می‌باشد. فرم‌های مختلف پس از مضاعف شدن، با هم دیگر یکسان هستند. بنابراین انتخاب فرمول مزومر خاصی اجباری نیست.

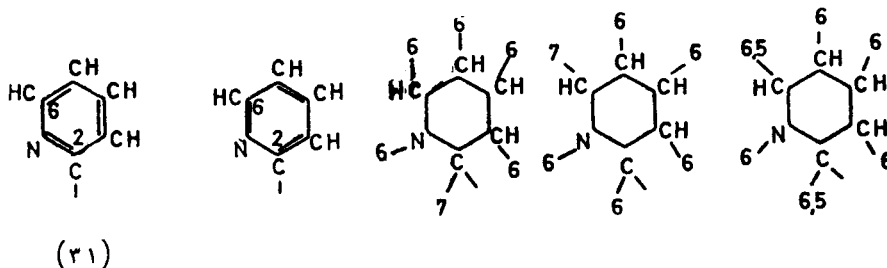
(۲۹)



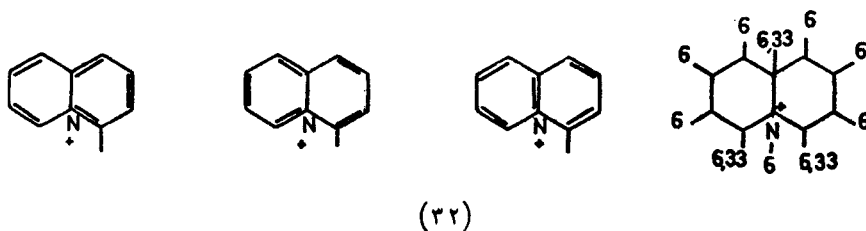
(۲۰)



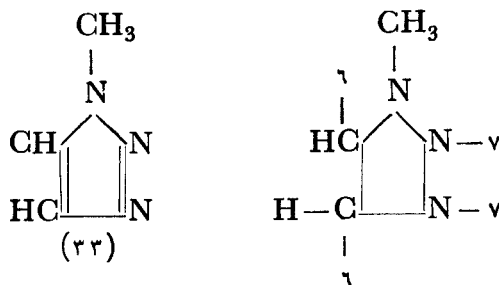
اگر ترکیب حلقوی دارای اتم ناجور باشد فرمول‌های مختلف مزومر مربوط ، پس از مضاعف نمودن نتیجه یکسانی بدست نمی‌آید فرمول‌های گسترده مختلف 2-Pyridyl (جسم شماره ۳۱) بصورت زیر می‌باشد .



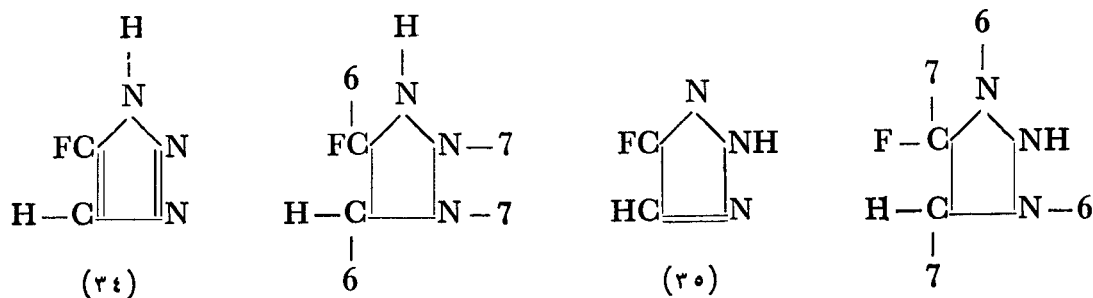
بجای اتم‌های تکراری ، نمره اتمی مربوط به هر یک را قرار می‌دهیم . عدد ۶ بجای کربن و عدد ۷ را برای ازت در نظر می‌گیریم . سپس میانگین نمره‌های اتمی استخلاف را در نظر گرفته و در نتیجه فرمول نهائی بدست می‌آید . یون کینولیزینیوم Quinolizinium (شماره ۳۲) را می‌توان بصورت زیر نوشت :



طریقه فوق ، یعنی پیدا کردن معدل نمرات اتمی ، تنها برای حلقه‌هاییکه می‌توانند سیستم بسته‌ای از اتصالات ساده و دوگانه تشکیل دهند ، قابل اجراء می‌باشد و این روش برای رادیکال ۱-متیل، ۱ و ۲-تری‌آزول (۳۳) بکار نمی‌رود .



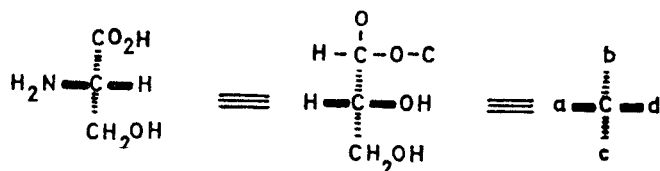
هرگاه در ترکیب (۳۳) جای متیل ، ئیدروژن قرار گیرد ، بجای فرم مزومر ، دو فرم توتومر بدست می‌آید (۳۴ و ۳۵) .



با وجود آنکه قاعده سکانس نسبتاً پیچیده بنظر می رسد ولی درعمل قابل درك می باشد.

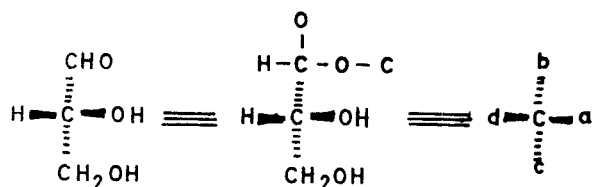
مثال و تمرینات عملی:

ابتدا دو ترکیب ساده یعنی D- گلیسرآلدئید و L- سرین بعنوان مثال ذکر میشود که جسم اول مبناء برای ئیدراتهای کربن و دومی برای آمینواسیدها به کار می رود.



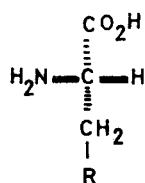
(۳۶)

در گروه آلدئیدی، در فرمول مضاعف آن بایستی دو اکسیژن در نظر گرفته شود و در سکانس جلوتر از گروه CH_2OH قرار می گیرد. بنابراین گلیسرآلدئید بصورت (D) - گلیسرآلدئید نامیده می شود. در مورد L- سرین میتوان نوشت:



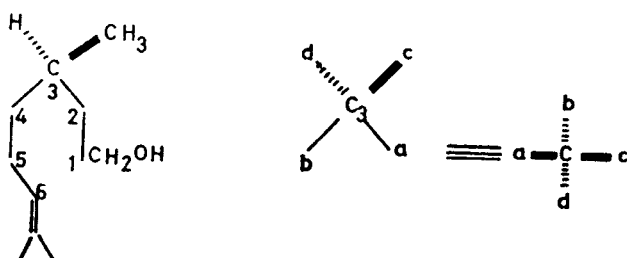
(۳۷)

در نتیجه آرایش S بوده و (S) - سرین نامیده می شود. آمینواسیدهای بعدی این سری که دارای فرمول کلی (۳۸) می باشند. فرم S بخود می گیراند با استثنای سیستئین که فرم (R) را دارا می باشد.



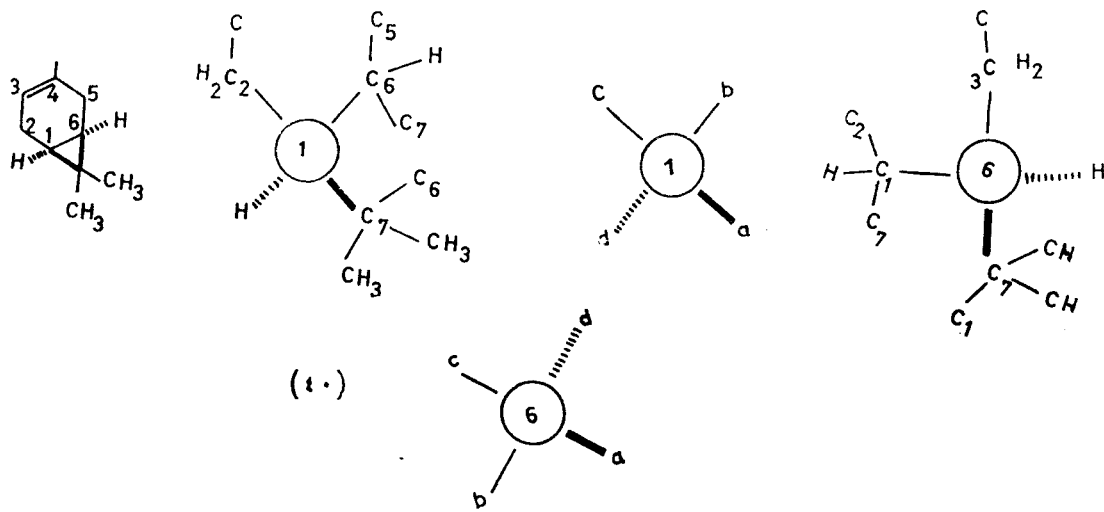
(۳۸)

حال در مورد ترکیباتی که علامت D و L در آنها قابل اجراء نیست چند مثال ذکر می شود. (+) سیترونال را می توان بصورت زیر نوشت:



(۳۹)

که در آن $H=d$ و گروههای $C(CHH)$ که در موقعیت ۲ و ۴ قرار دارند جلوتر از $C(HHH)$ قرار می‌گیرند در نتیجه گروه متیل را باید C در نظر گرفت زنجیر $C^*H_2-C^*H_2-O$ نسبت به زنجیر $C^*H_2-C^*H_2-C^*$ حق تقدم دارد. در نتیجه جسم (۳۹)، (R) - سیستمونال نامیده می‌شود. در $(-)$ -۳-کارن، $[(-)3-Caren]$ (۴۰) دو مرکز کیریال، کربن ۱ و کربن ۶ وجود دارد و جسم $(1S, 6R)$ -۳-کارن نامیده می‌شود.



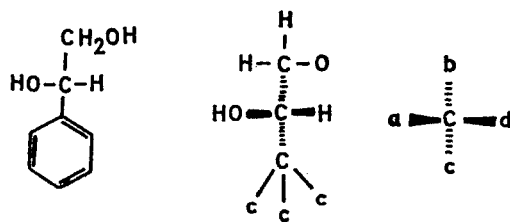
در کربن شماره ۱، ترتیب قرار گرفتن سکانس بصورت زیر می‌باشد.



بنابراین آرایش آن فرم (S) را دارا می‌باشد ولی در کربن ۶ وضع سکانس بصورت زیر است:



آرایش کربن ۶ بصورت (S) در سیاید در جسم شماره (۴۱) یعنی (+)-۱-فنیل، ۲ اتان دی‌ال گروهی که دارای اتم اکسیژن می‌باشد یعنی گروه $C(OHH)$ جلوتر از $C(CCG)$ حلقه آروماتیک قرار می‌گیرد.

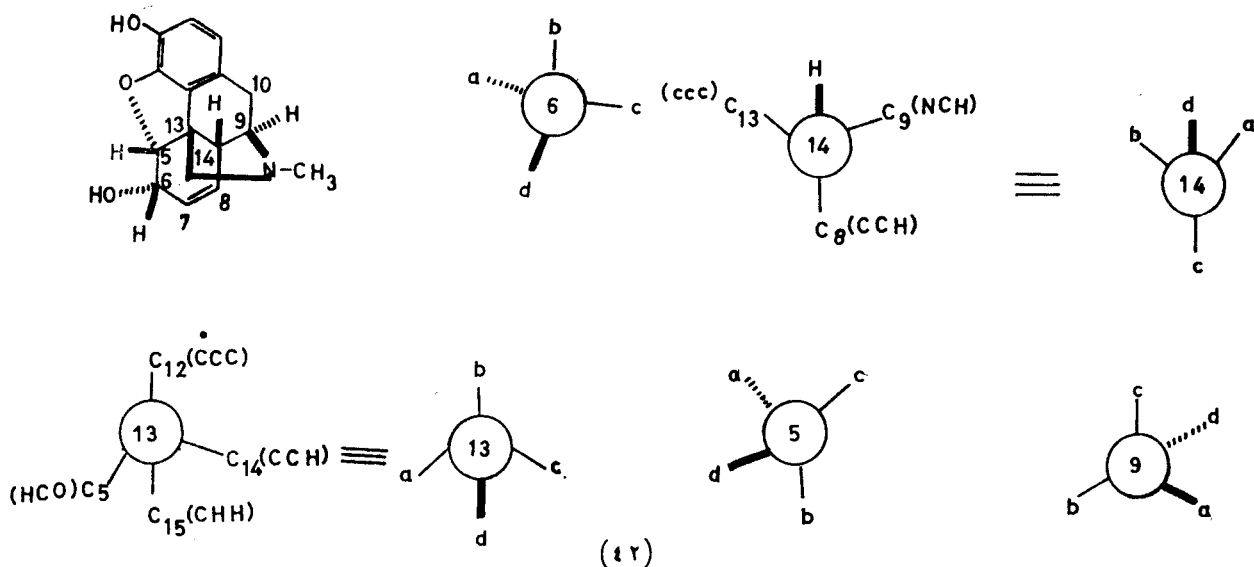


(۴۱)

آرایش این جسم بصورت S بوده و (+)-۱-فنیل، ۲ اتان دی‌ال نامیده می‌شود.

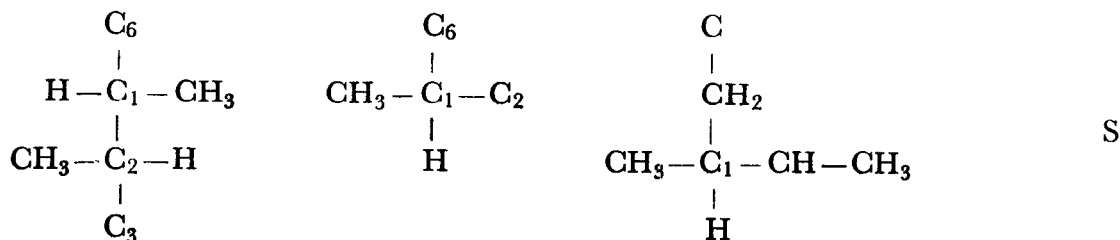
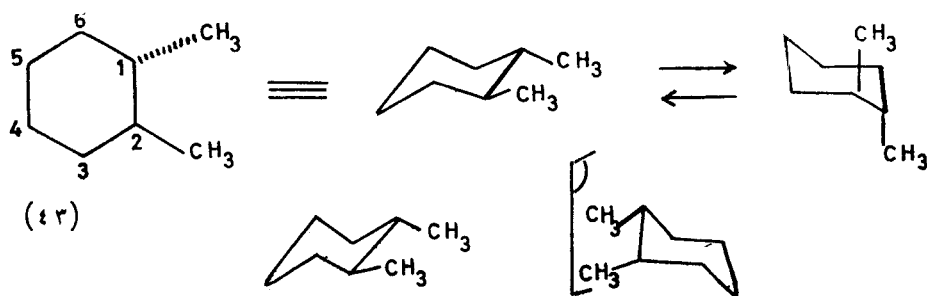
ترکیب بطور نسبی پیچیده عبارتست از مرفین طبیعی (۴۲) بوده که در آن کربن ۵، ۶، ۹، ۱۳، ۱۴، ۱۵

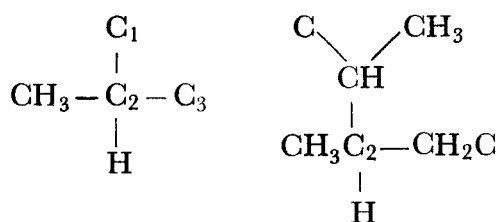
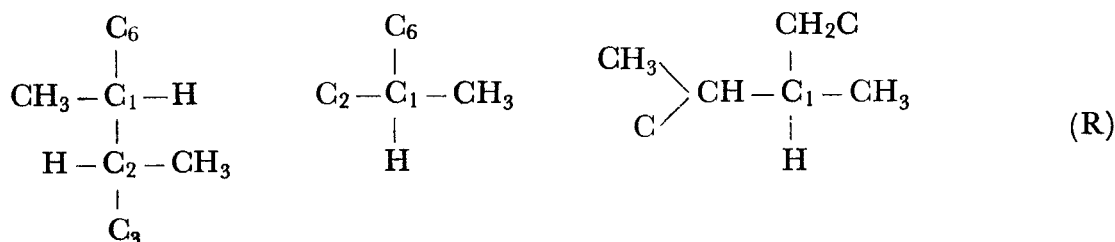
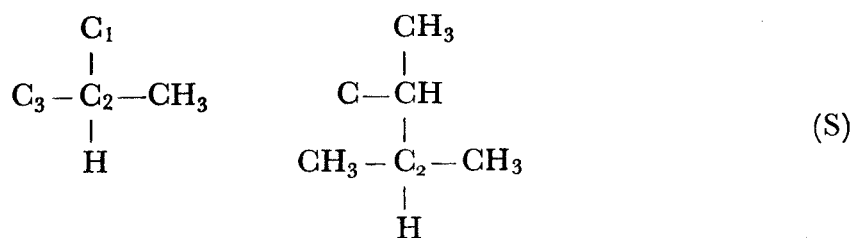
بترتیب دارای آرایش (۵R) و (۶S) و (۹R) و (۱۳S) و (۱۴R) می‌باشند.



مشتقات سیلگوهگزان

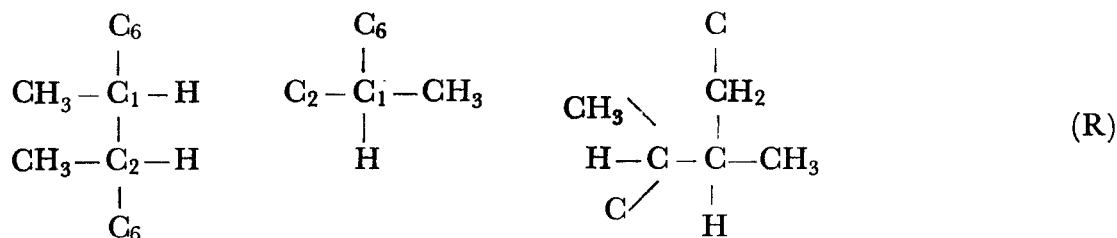
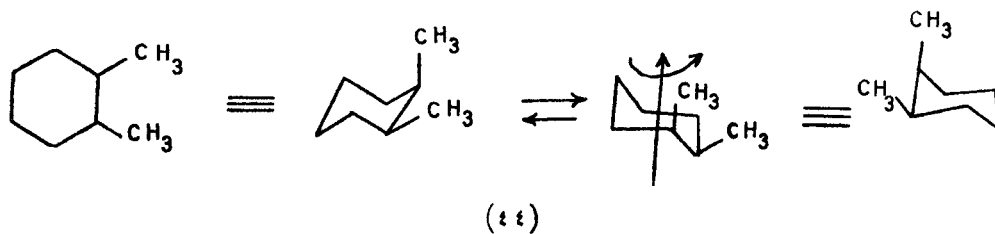
ترکیبات مختلف دی‌متیل‌سیکلوهگزان، مثال مناسبی برای این سری می‌باشد. ۱ و ۲ دی‌متیل‌سیکلوهگزان (۴۳) فرمی که در آن هر دو متیل بصورت محوری قرار دارند (دی‌آکسیال aa) و فرمی که در آن دو متیل بصورت استوائی (دی‌اکواتوریال ee) بسهرلت بهم دیگر قابل تبدیل می‌باشند. در فرم دی‌آکسیال چهار اثر متقابل بوتان (فرم Syn) وجود دارد و انرژی آن برابر با ۶٫۳ کیلوکالری می‌باشد. ولی اختلاف انرژی دو فرم برابر با ۲٫۷ کیلوکالری می‌باشد بنابراین ۹۹٪ از بصورت فرم دی‌اکواتوریال می‌باشد. ملکول حالت عدم تقارن (dissymetry) و یا تصویر خود در آئینه قابل انطباق نمی‌باشد. و فرم dl وجود دارد.

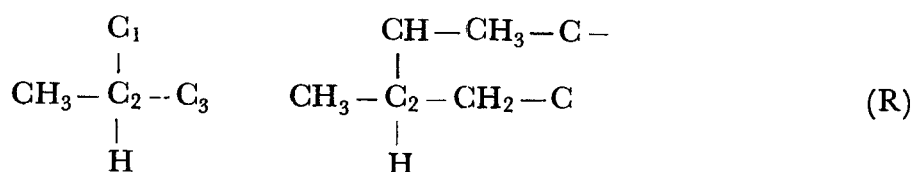
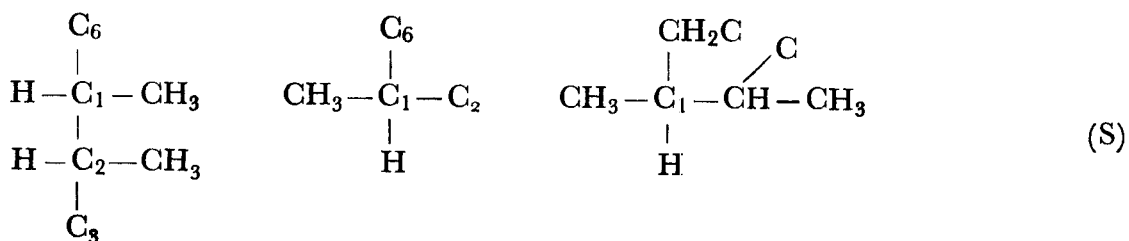
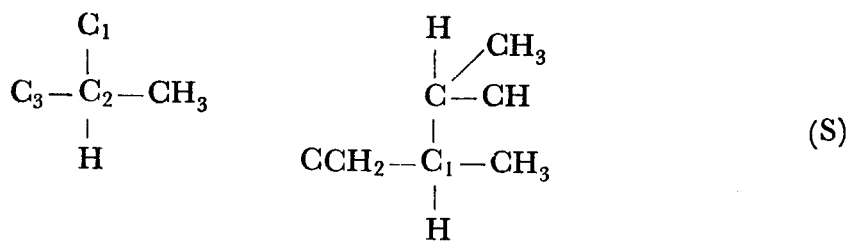




هر کدام از فرم‌های چرخشی دیگر (روتامر) یعنی ترکیبات دی‌آکسیال به ترتیب دارای آرایش SS و RR می‌باشند.

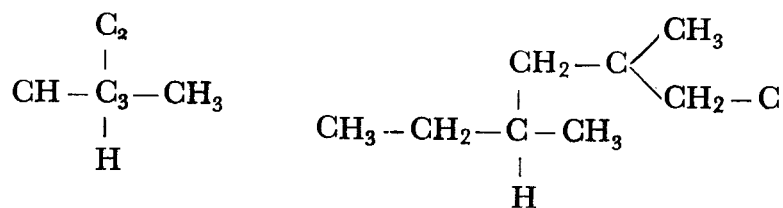
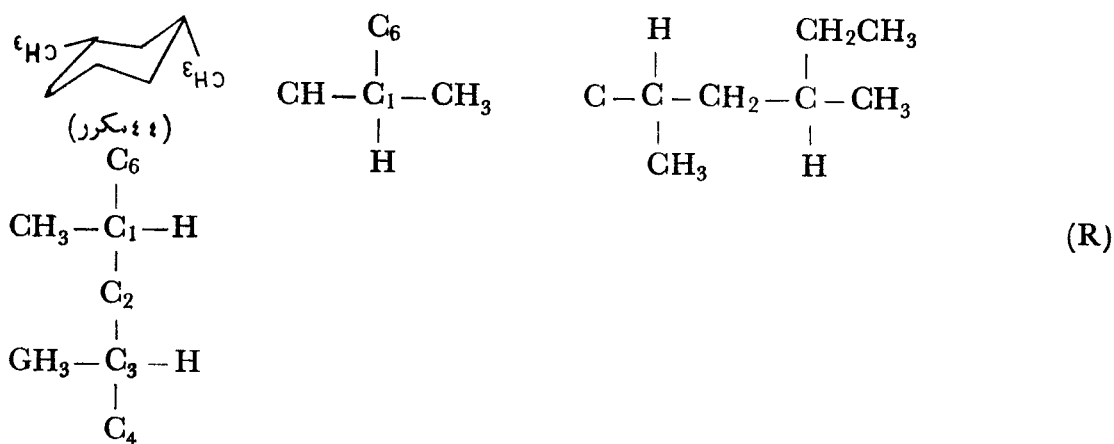
ب - سپس ۱ و ۲ دی‌متیل‌سیکلوهگزان (εε): ایزومرسیس اهمیت زیادتری داراست در هر یک از پیکره (کنفورمسیون)، گروه‌های متیل بصورت محوری و استوائی می‌باشد. پایداری هر دو فرم بیک اندازه بوده و به نسبت ۱:۱ وجود دارد. ملکول دارای اجزاء تقارن نمی‌باشد. چرخش فرم ae منجر به ایجاد فرم سمت راست می‌شود. جدا کردن فرم در حرارت معمولی امکان پذیر نمی‌باشد تنها در حرارت پائین دو ایزومر نوری وجود دارد. روتامر هر کدام در نمایش فیشر آرایش یکسان دارند.





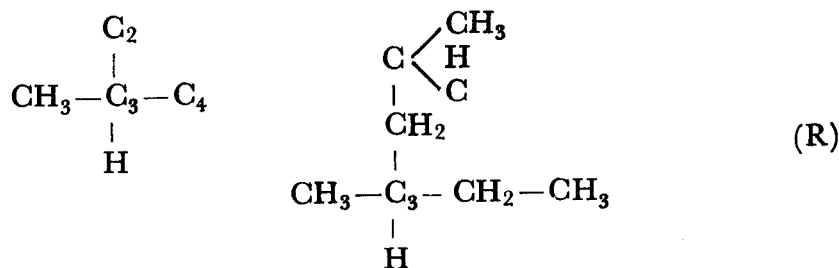
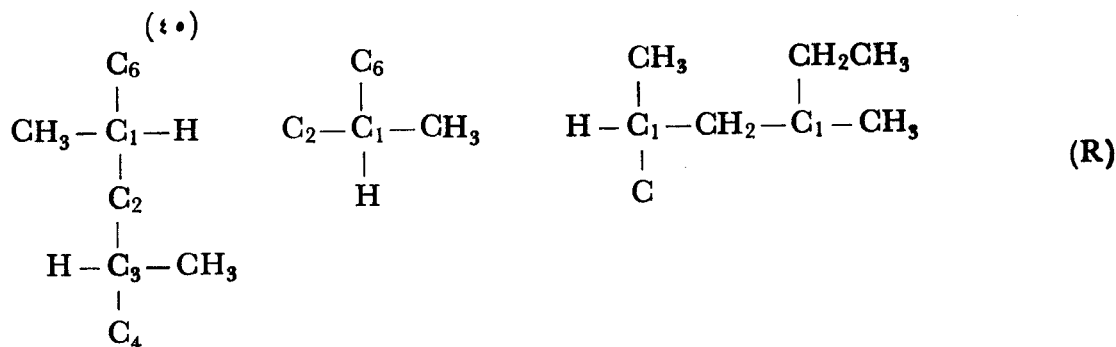
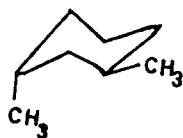
۱ و ۳ دی متیل سیکلوهگزان :

الف) سپس ۱ و ۳ دی متیل سیکلوهگزان (εε مکرر) - سلکول دارای سطح تقارن می باشد بنابراین فعالیت نوری ندارد (مزو).



ب) ترانس ۱ و ۳ دی متیل سیکلوهگزان (εε):

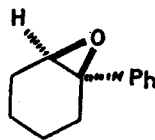
در این ترکیب یکی از گروهها بحالت آکسیال و گروه دیگر به حالت اکواتوریال می باشد و جسم دارای اجزاء تقارن نمی باشد.



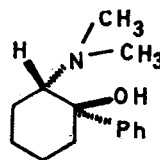
۱ و ۴ دی متیل سیکلوهگزان :

ایزومرهای سیس و ترانس ۱ و ۴-دی متیل سیکلوهگزان بواسطه دارا بودن اجزاء تقارن فعالیت نوری ندارند.

آرایش سایر ترکیبات سیکلوهگزان با روش مشابهی تعیین میگردد. مثلاً ترکیب (۴۶) (۱R و ۲R) و ۱، ۲-اپوکسی ۱- فنیل سیکلوهگزان و ترکیب (۴۷) (۱R و ۲R) - فنیل ترانس ۲-دی متیل آمینوسیکلوهگزان نامیده می شود.



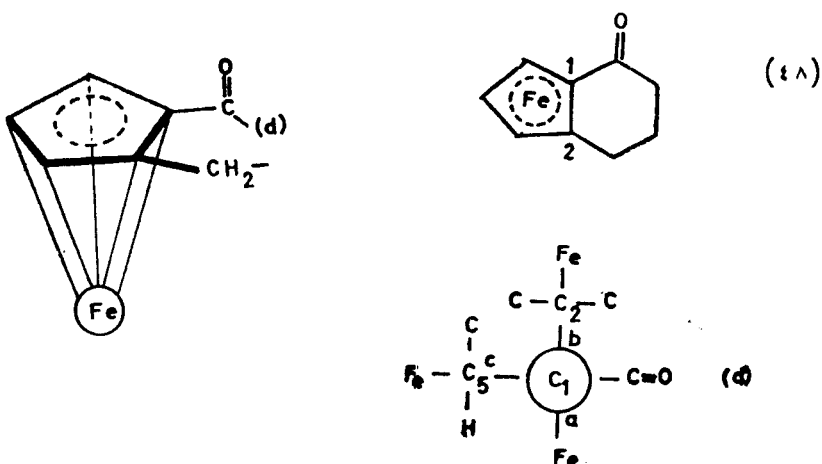
(۴۶)



(۴۸)

ترکیبات π کمپلکس: برای نشان دادن فعالیت نوری (کی رالیتی) در ترکیبات آلی فلزی، میتوان فروسنوسیکلوهگزانون (۴۸) Ferroceno Cyclo Hexanon (+) را بعنوان مثال ذکر نمود. این جسم دارای فعالیت نوری می باشد و مقدار درجه چرخش آن در اتانل برابر $[\alpha]_D = +0.85^\circ$ می باشد.

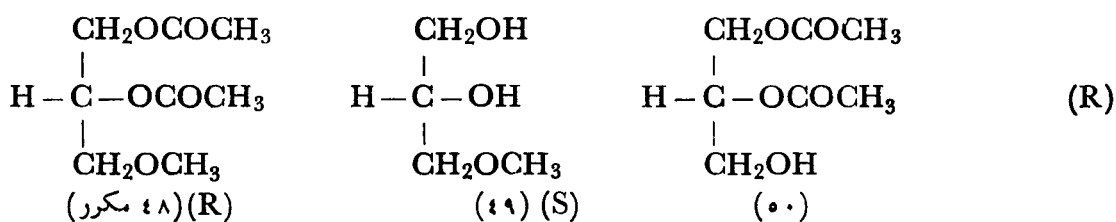
از نظر تعیین کیریالیتی تمام سلکول، کافی است که وضعیت کربن C_1 روشن شود. میتوان چهار گروه سکانس را بصورت $a=Fe$ در نظر گرفت $d=C_1-C(C=O)c=C_5b=C_2a=Fe$ در زیر صفحه مربوط به c, b, d قرار می گیرد.



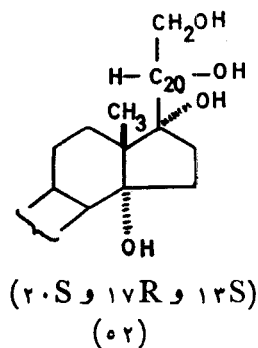
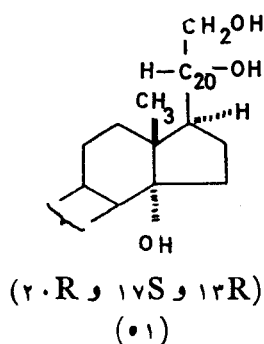
وترتیب سکانس بصورت $a > b > c > d$ بنابراین جسم (۴۸) بصورت (1S) و یا (2R, 1S) فرسکلوهگزانون نامیده می شود.

محدودیت فاعده سکانس:

استفاده از فاعده سکانس برای تعیین آرایش ترکیبات آلی تابع مدل هندسی می باشد. بنابراین فقط در مورد ترکیباتی که آرایش مطلق آنها روشن باشد قابل اجراء می باشد. فاعده سکانس نمی تواند رابطه بین سری شیمیائی و بیوژنتیکی برقرار کند. با تغییر مختصری در سلکول علامت جسم عوض می شود. مخصوصاً با عوض کردن استخلاف روی مرکز فعال و یا اتم مجاور این امر انجام پذیر می باشد که در مشتقات گلیسرول (۴۸ مکرر و ۴۹ و ۵۰) بخوبی نمودار است.

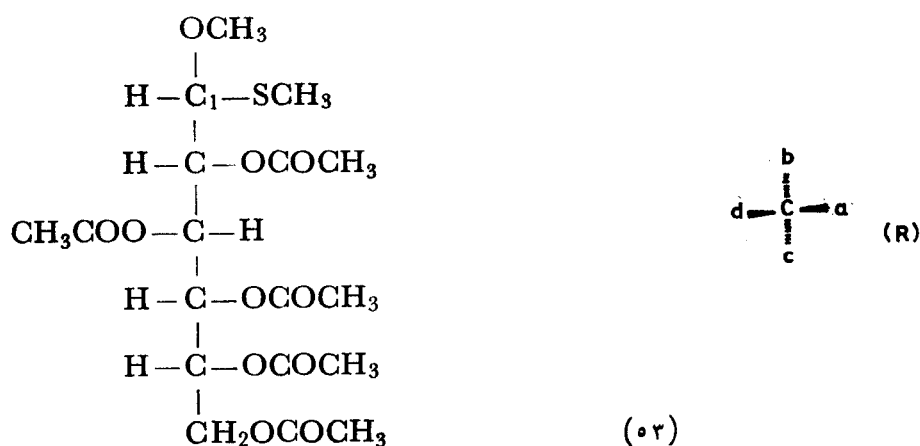


هم چنین میتوان ترکیبات استروئیدی را نیز بعنوان مثال ذکر کرد (۵۱ و ۵۲).

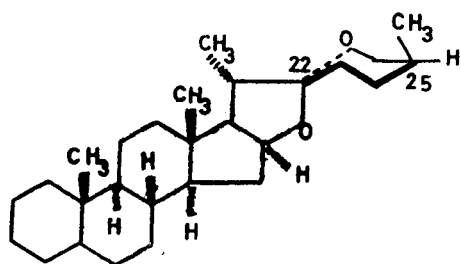


چگونگی استفاده از علامت R و S در ترکیباتی که آرایش آنها مطابق سیستم‌های قبلی برقرار می‌باشند:

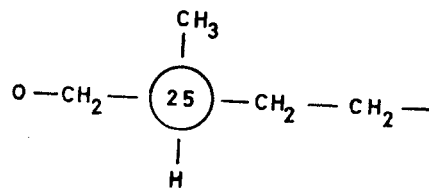
قاعده سکانس در مورد تمام ترکیباتی که دارای فعالیت نوری هستند قابل اجرا می‌باشد. حال باید دید چگونه این قاعده جانشین سیستم‌های D و L برای اسیدهای آمینه و هیدراتهای کربن، α و β برای استروئیدها می‌گردد. سیستم R و S را میتوان در تمام حالات بکار برد ولی سیستم‌های قبلی در موردی که رابطه بین ترکیبات یک سری و یا سریهای نزدیک مطالعه شوند، جالب می‌باشد. در مورد تیدراتهای کربن سیستم معمولی شامل اسامی آرابو (arabo) و گلوکو (gluco) α و β برای موقعیت یک و D ، L بوده که برای ترکیباتی مانند ترکیب (۵۱) بکار نمی‌رود. آرایش این ترکیب بعلت داشتن گوگرد در موقعیت ۱ مطابق سیستم جدید تعیین می‌گردد و بنام (IR) آلدئید و گلوکز، دی‌متیل منوتیواستال پنتاستات نامیده می‌شود.



در مورد استروئیدها کمتر اسامی مشترک وجود دارد. اسکلت استروئیدی را در روی سطح در نظر می‌گیرند و علامت α و β برای توصیف استروئوسیمی آنها کافی می‌باشد. قاعده سکانس در مورد استخلافهای روی حلقه‌های اسپرو اضافی برای زنجیر افقی که در کربن ۱۷ قرار دارد بکار می‌رود. حلقه اسپرو در سطح کلی سلکولی بوده و α و β در مورد آن بکار نمی‌رود. ترکیب استروئیدی (۵۴) بصورت (۲۰S)- β -اسپروستان نامیده میشود.



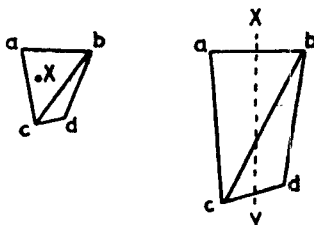
(۵۴)



محور فعالیت نوری (Chiral axis)

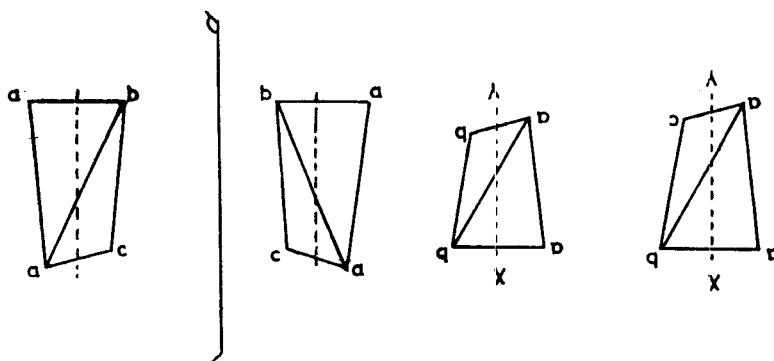
برخی آلن‌ها و ترکیبات بی‌آریل فعالیت نوری از خود نشان میدهند بنابراین لازم است در مورد

کی رالیه این نوع ترکیبات بحث شود. بفرض اگر یک چهاروجهی (Tetrahedron) شکل (۵۵) بصورت (۵۶) کشیده شود، مرکز فعال x به محور فعال xy تبدیل می گردد. در این صورت داشتن فعالیت



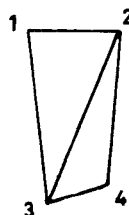
(۵۵) (۵۶)

نوری شرط وقید کمتری دارد. درحالی که در مورد مرکز باید چهار استخلاف مختلف وجود داشته باشد. در مورد محور فعال کافیسست که a با b و c با d متفاوت باشند (۵۷ و ۵۸). بنابراین ترکیباتی که با اشکال (۵۷ و ۵۸) تطبیق می نمایند فرم های فعال نوری دارند. ویدین ترتیب مثلاً مدل (۵۷) با تصویر خود درآئینه اختلاف داشته بنابراین از نظر نوری فعال می باشد.



(۵۷) (۵۸)

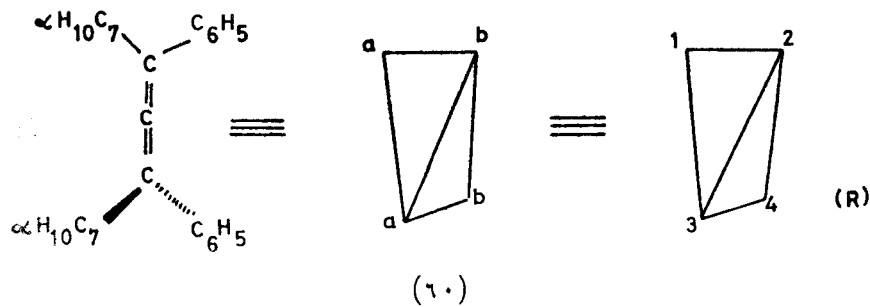
برای بکاربردن قاعده سکانس باید شرط دیگری را نیز ذکر نمود. گروههای نزدیک جلوتر از گروههای دورتر در سکانس قرار می گیرند. اگر چهاروجهی از سمت x نظاره شود a و b نزدیک و c و d دورتر قرار می گیرند در نتیجه ترتیب سکانس بصورت $a > b > c > d$ می باشد. برای مشخص کردن علامت S و R باید مدل از سمت مخالف نظاره شود.



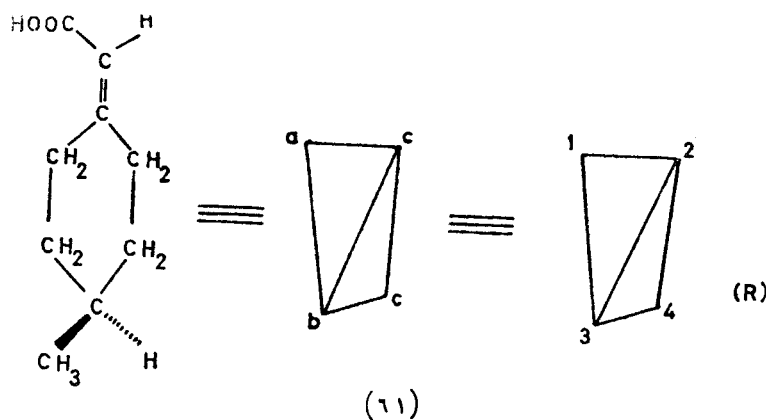
(۵۹)

بنابراین مدل (۵۷) فرم (R) که بصورت مدل (۵۹) نیز میتوان نوشت و تصویر آن درآئینه آرایش S خواهد داشت. ساده ترین مثال در مورد ترکیباتی که دارای کی رالیه محوری می باشد میتوان یک

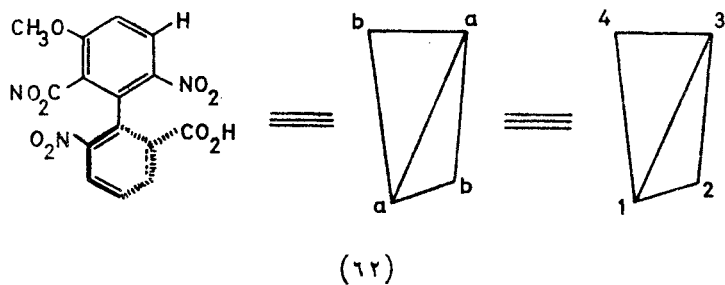
آلن را ذکر نمود (۶۰) که این جسم دارای آرایش (R) می باشد.



در اسید (۶۱) حلقه سیرشده، جای اتصال دوگانه قرار میگیرد. آرایش این جسم نیز بصورت (R) می باشد.



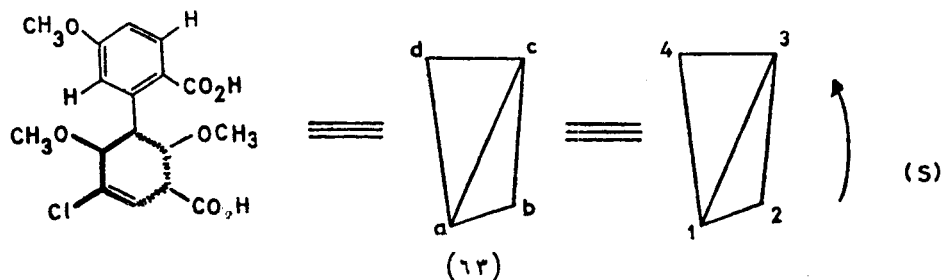
وضعیت هندسی در مورد بی آریل های جاگیر که دو سطح آنها برهم عمودند یکسان می باشد. در این نوع ترکیبات نیز میتوان مدلهائی از نوع مدلهائی که قبلاً ذکر شد بدست آورد. در ترکیب (۶۲) ۳ - متوکسی - ۶ و ۶' - دی نیترو فنیک اسید، میتوان استخلافهای ارتورا، بعبارت دیگر نزدیکترین جفت $\text{NO}_2/\text{CO}_2\text{H}$ موجود در حلقه را در نظر گرفت.



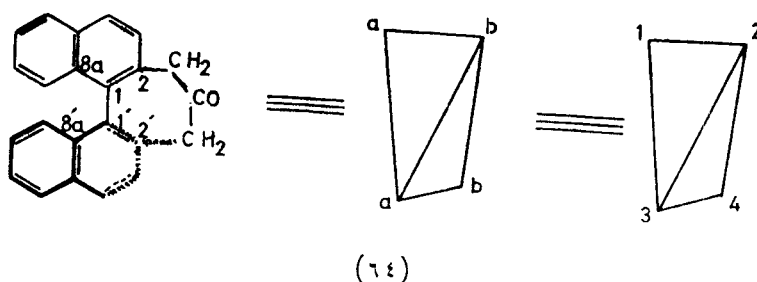
بنابراین آرایش این جسم بصورت (S) می باشد.

در ترکیب (۶۳) میتوان نزدیکترین جفت را که مشخص کننده وضعیت باشد انتخاب کرد. در این در این ترکیب دو گروه CH_3O قابل تشخیص نیست. بنابراین در این ترکیب گروه $\text{Cl}/\text{CO}_2\text{H}$ مورد نظر

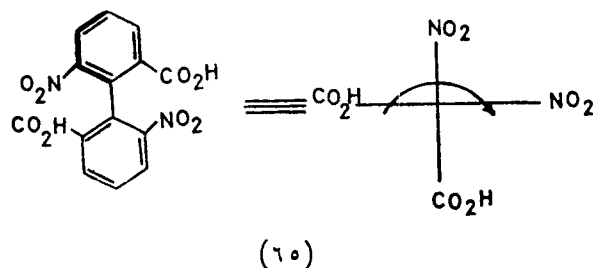
قرار می گیرد. درحالی که در ترکیب (۶۲) لازم نیست دورتر از جفت H/CO_2H متوجه شوند. در ترکیب (۶۳) جفت H/OCH_3 بر روی نتیجه اثری ندارد. بنابراین آرایش جسم بصورت (S) می باشد.



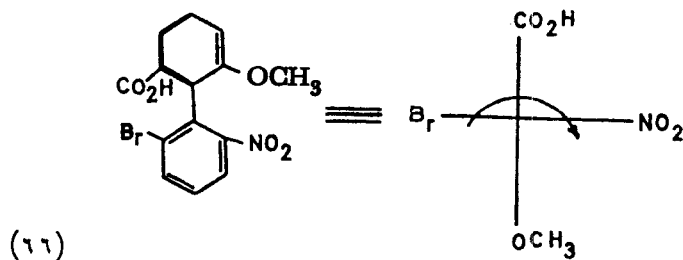
ترکیب (۶۴) پیچیده بنظر می آید ولی باسانی قابل حل است در این ترکیب محور عبارت از ۱ و ۱' بوده و ناحیه 8α نسبت به ۲ و $8'\alpha$ نسبت به ۲' جلوتر قرار می گیرد. آرایش جسم حالت (R) دارد.



در مورد آرایش بی آریل های فعال میتوان بصورت دیگری نیز عمل کرد. دو حلقه در امتداد پیوند الحاقی حلقه عمود بوده و میتوان چهار محل ارتورا در سطح و زوایای قائمه نسبت به این پیوند مشخص کرد. بطوریکه نمایشی از بی فنیل که شبیه فرمولهای تصویری فیشری می باشد بدست می آید. در اینجا نیز گروههای نزدیک نسبت به گروههای دور حق تقدم داشته و از طرف دیگر گروه NO_2 نسبت به گروه CO_2H جلوتر



قرار می گیرد. گروه CO_2H که در جسم عقب تر جا دارد، در سکانس نیز در آخر قرار می گیرد. بنابراین جسم (۶۵) آرایش (R) دارد. همچنین آرایش جسم (۶۶) نیز بصورت (R) خواهد بود.



بطوریکه ملاحظه میشود ، بدو طریق میتوان آرایش بی‌فنیل‌ها را تعیین کرد . در هر حال نتیجه یکسان بدست می‌آید.

نتیجه :

برای نمایش آرایش ترکیبات آلی میتوان از روش R. S. Cahn: C.K ؛ Ingold V. Prelog استفاده کرد . و این روش بر سایر سیستم‌های معمولی برتری دارد و تعیین آرایش ، با این روش کاملاً روشن و بدون ابهام می‌باشد. در نتیجه میتوان اجسام را از نظر آرایش آنها گروه‌بندی کرد. ولی همانطوریکه قبلاً بحث شد نمی‌توان مواد یک‌سری را با هم مقایسه کرد زیرا با عوض کردن یک استخلاف علامات R و S تغییر می‌کند.

* * *

تشکر :

از سرکار خانم دکتر آسامنگ رئیس بخش شیمی قسمت مدارك علمی وزارت علوم و آموزش عالی بخاطر مساعدتی که در جمع‌آوری منابع علمی نموده‌اند ، صمیمانه تشکر می‌نمایم.

References منابع

- 1) Eliel, E. L. «Stereochemistry of carbon Carbon Compounds». Mc crow -Hill Book, co, Newyork. 1962.
- 2) Eliel. E. L, Allinger. N. L, Angyal, S. J, and Morrison. G. A. Conformational Analysis, John Wiley and Sons. Inc. 1965.
- 3) Dwight. F, Mowery. Jr; J. chem, Educ 46, 272, (1962).
- 4) Brial, Thèse; Docteur - ingénieur. Montpellier 1968.
- 5) R. S. Cahn, C. K. Ingold, and prelog, V. «Experientia» 12, 81, 1956.
- 6) R. S. Cahn. J, Chem, Educ, 41, 11, 1964.
- 7) R. S. Cahn, C. K. Ingold. and V. Prelog; Angew, Chem. 78. 413 1966.
- 8) A. P. Trentiev and V. M. Potatov. Tetrahedron 1, 119, 1957
- 9) D. J. Cram and G, S, Hammond. Chimie organique, 160, 1965.
- 10) J. Tirouflet et Tanturier. Bull, Soc, Chem Fr. 595, 600, 1966.
- 11) Karl. Shlogl; Topics in stereochemistry; Edited By. N, Allinger, E. L. Eliel, Jehn Wiley and sons, New - York. Vol 1. 39. 1967.
- 12) Gian Carlo. Berti, Bruno. Macchia. Franco , Macchia and luigi . Monti, J. org. Chem. 33. 4045. 1969
- 13) A. Julg. Chimie théorique, Dunod, 1967.
- 14) V. Prelog. M. Wilhelm and D. B, Bright, Helv. Chim, Acta. 37. 221. 1954.
- 15) John. D. Roberts, marjosic. C. Caserio, Modern Organic chemistsy. W. A. Benjamin. Inc. 1967.
- 16) R. S. Cahn, and C. K. Ingold; J. Chem. So. C. 612, 1955.

La règle de Séquence

Mohammad Raouf Darvich

Département de Chimie, Faculté des Sciences,

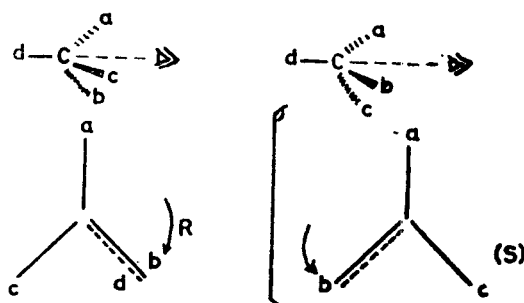
Universté de Téhran

Ce système de détermination de la configuration absolue a été élaboré par Cahn, Ingold et Prelog. Plusieurs méthodes de détermination de la configuration absolue ont été decrites pour des domaines limités : D et L pour les acides aminés et les hydrates de Carbon, α et β pour stéroïdes, mais elle ne sont pas généralisables.

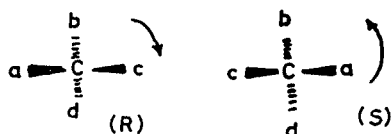
Asymétrie et activité optique

La condition essentielle pour qu'il y ait activité optique est qu'une molécule ne soit pas identique à son image dans un miroir, on a souvent appelé cette condition d'Asymétrie, mais c'est incorrect, car il existe des molécules non superposables dans un miroir qui possèdent des axes de symétrie : L'auteur appelle « Chirality » la condition nécessaire et suffisante pour qu'il y ait activité optique. Ce terme exprime la non identité d'une molécule et de son image dans un miroir.

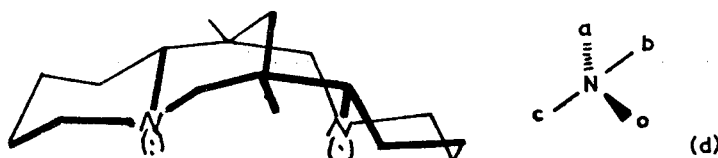
Le Carbon asymetrie. La cause la plus fréquente de l'activité optique en chimie organique, l'existence de carbon asymétrique qu'on appelle C, a, b, c, d il faut lire dans l'ordre $a > b > c > d$ si on regarde le modèle sur le coté opposé à



d on peut lire la séquence a , b , c dans le sens aiguilles d'une montre, le carbon est R (latin Rectus). dans le cas contraire le carbon est S (Sinister). Pour appliquer la règle de séquence il faut considerer des rprésentations tridimensionnelles. Or la représentation courante est plane , comm celle de Fisher , dans ce cas , il est commode de placer toujours d en bas.



Quelquefois, la structure moleculaire fixe l'orientation d'un atome trivalent comme l'azote qui peut devenir un centre actif. C'est le cas de l' α -sparteine.

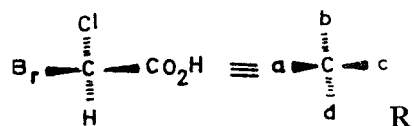


Il manque alors une quatrième substitution sur l'azote, on l'obtient en tenant compte du doublet de l'azote. Comme c'est une substitution fantôme on lui donne le numero atomique Zero.

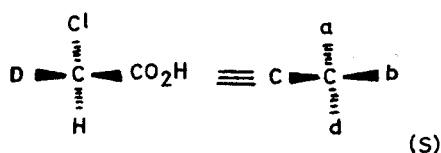
La règle de séquence .

La règle de séquence est la méthode de classement des groupes a , b , c , d pour attribuer les symboles R ou S.

Règle 1. On classe les groupements par numéro atomique décroissant.



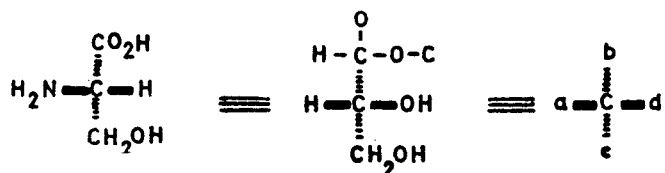
Règle 2. On classe les groupements par nombre de masse décroissant.



Ordre décroissant des groupes principaux sont :

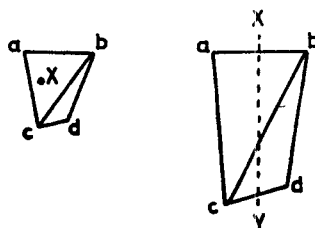
I, Br, Cl, SO²R, SOR, SR, SH, F, OCOR, OR, OH, NO₂, NHCOR, HR₂, NHR, CCl₃, COCl, CO₂R, CO₂H, CONH₂, COR, CHR, CR₂OH, CHOH, CH₂OH, C₆H₅, CR₃, CHR₂, Cl₂R, CH₃, D, H.

Exemple. Pour C-glyceroaldehyde on peut avoir :



L'axe d'activité optique

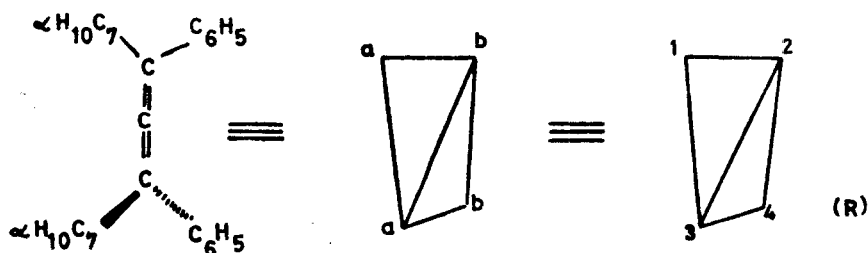
Certains allenes et des composés biaryle présente une forme d'activité optique différente. Supposons que l'on allonge un tétraèdre, le centre actif X devient alors un axe actif XY.



la condition d'existence de l'activité optique est alors moins stricte tandis que dans le cas du centre actif il fallait que les quatre substituants soient différents, dans le cas d'un axe actif il suffit que a diffère de b et c de d.

Pour appliquer la règle de séquence il faut ajouter une condition, les groupes proches précèdent les groupes éloignés. L'ordre de priorité est toujours a > b > c > d.

Exemple



Conclusion : Ce systeme a le grand avantage d'être universellement applicable et sans ambiguité ce qui est intéressant pour cataloguer et répertorier les produits. Mais , comme on a va qu'il ne permet pas de comparer les produits d'une même serie, car le changement d'une substitution peut entraîner le changement des symboles.