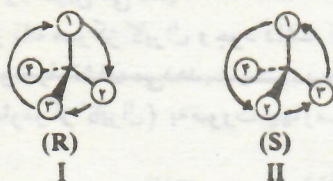


شیمی فضایی «مطلقاً» آسان

فیلیپ بیوچامپ

کایرال) پیش می‌روم. دانشجو بازوها، دستها وانگشتهای خود را به عنوان یک جعبه مدل مولکولی که همیشه در دسترس است به طور مؤثری به کار می‌گیرد. با استفاده از یک شکل چهار وجهی که در آن اعداد به جای اتمها نماینده اولویتهای نسبی باشند، می‌توان این روش را به آسانی ارائه کرد. وقتی پایین مرتبه‌ترین گروه دور از ناظر باشد، مانند I و II،



پایین مرتبه‌ترین گروه از ناظر دور است.

برای تعیین پیکربندی مطلق مشکلی وجود ندارد. دانشجو فقط باید دایره‌ای را که از گروههای استخلافی ۱، ۲ و ۳ می‌گذرد؛ دنبال کند. اگر دنبال کردن دایره به طرف راست باشد، پیکربندی مطلق R است و اگر به طرف چپ بچرخد، پیکربندی مطلق S است.

اما، اگر پایین مرتبه‌ترین گروه به سوی ناظر باشد، کل مولکول باید بچرخد. گاهی به دانشجو گفته می‌شود که پایین مرتبه‌ترین گروه را به سوی خود بگیرد و انتساب علامت را معکوس کند. لیکن به دست آوردن پیکربندی مطلق به این شیوه، تجسمی واقعی از مرکز کایرال نمی‌دهد.



پایین مرتبه‌ترین گروه به سوی ناظر است.

وقتی پایین مرتبه‌ترین گروه به سوی دانشجو باشد، معمولاً در سمت چپ یا راست است. باروشی که در اینجا شرح داده شده است، اگر گروه پایین مرتبه به سمت چپ باشد، به دانشجو گفته می‌شود که بازوی چپش را به عنوان گروه پایین مرتبه در نظر بگیرد (بازو،

تجربه به من نشان داده است که دانشجویان مبتدی در شیمی آلی وقتی سعی می‌کنند نمایشهای شیمی فضایی سه بعدی را بر حتی یک مرکز کایرال مجسم کنند، با مشکلات عمده‌ای مواجه می‌شوند و البته با دو یا تعداد بیشتری مراکز کایرال مشکلات بیشتری دارند. به نظر نمی‌رسد که برای تشخیص مراکز کایرال (چهار گروه استخلافی مختلف) یسا برای تعیین ترتیب اولویت گروههای استخلافی (بالاترین عدد اتمی طبق قواعد توالی کان-اینگولد-پریلوگ) به نظر مشکل زیادی وجود داشته باشد. تصاویر فیشرا^۲ به آسانی درک می‌شود. اما برای هر آناتیومر مولکولی که تنها یک مرکز کایرال داشته باشد دوازده تصویر ممکن وجود دارد (برای هر دو آناتیومر جمعاً ۲۴ تصویر).

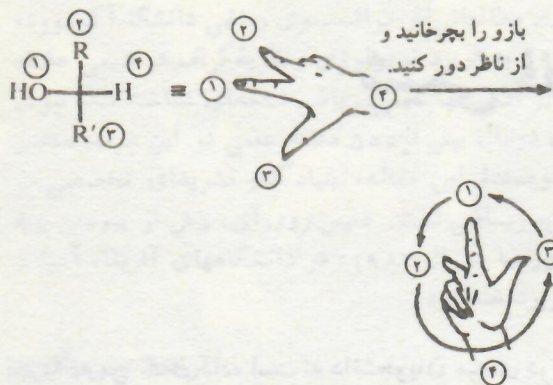
ورزش ذهنی لازم برای چرخاندن مراکز کایرال در فضا، روی کاغذ یا در ذهن، برای دانشجو بسیار خسته کننده است. مدل‌های مولکولی، اگر در دسترس باشد به این امر کمک می‌کند، اما فرایند سرهم کردن دقیقاً درست آنها برای دانشجویان مبتدی چنان وقت گیر است که به ندرت به چنین روشی روی می‌آورند. وقتی ساختمانهای دارای چند مرکز کایرال به تصاویر خاص فشرده منحصراً شود (که معمولاً طولیترین زنجیر کربنی در وضع عمودی است) پایین مرتبه‌ترین گروه (غالباً هیدروژن) به طرف دانشجو واقع می‌شود. این حالت مخالف جهتی است که دانشجو برای تعیین پیکربندی مطلق بدان نیاز دارد. اهتمام برای ترسیم مجدد چند اتم در مولکولی که چند مرکز کایرال دارند؛ غالباً نومیذانه بی نتیجه می‌ماند.

با درماندگیهایی که در اوایل من خودم داشتم، روشی ابداع کرده‌ام که به نظر می‌آید برای تعیین پیکربندیهای مطلق بسیار ساده و مؤثر باشد. همزمان با آن دانشجویان مهارتهایی برای تجسم سه بعدی در خود پرورش می‌دهند که معادل تمرین زیاد با مدل‌های مولکولی است. برای استفاده از این روش دانشجویان باید تشخیص دهند که مراکز کایرال در کجا واقع است و باید بتوانند اولویتهای مناسب را به گروههای استخلافی اختصاص دهند. آنان به یکی از دو بازو، شست و دو انگشت اول خود نیز نیاز دارند.

من معمولاً با مولکولهای دارای یک مرکز کایرال شروع می‌کنم و به سرعت به مولکولهای پیچیده‌تر (با دو یا چند مرکز

1. Cahn-Ingold-Prelog 2. Fischer

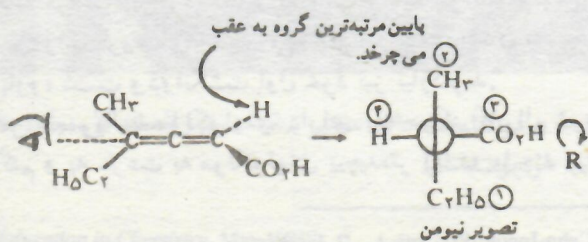
در دومین مرکز کایرال گلوکوز، باز هم یک هیدروژن گروه پایین مرتبه است و در سمت راست و به سوی ناظر واقع است. این بار بازو و دست راست را به کار می‌گیریم.



یا کمی تمرین این روش برای تعیین پیکربندی مراکز کایرال بسیار کارآمد خواهد شد. خواننده ممکن است بخواهد فوراً بگوید که سومین مرکز کایرال گلوکوز R و مرکز چهارم نیز R است. یک بار که کلیه مراکز کایرال یک ایزومرفضایی شناخته شده، کلیه مراکز کایرال در سایر ایزومرهای فضایی آن را از روی این تحلیل ساده می‌توان تعیین کرد. هر مرکز کایرال یا با مراکز کایرال ایزومرفضایی اصلی یکسان است یا انعکاس آن است. در این صورت مشکلترین مسئله حرکت دادن ذهنی مولکول در فضا یا ترسیم مجدد آن بر کاغذ، به طوری که پایین مرتبه‌ترین گروه دورتر باشد، نیست، بلکه در چنین ساختمانی تعیین اولویت احتمالاً مشکلتر است.

با استفاده از قوه تصور می‌توان این نگرش را به انواع دیگر مولکولهای کایرال نیز تعمیم داد. کایرالیتته محوری که در سیستمهای آلن یافت می‌شود، غالباً برای نشان دادن مولکولهای کایرال فاقد اتم کربن کایرال ارائه می‌شود. روشی را که در بالا شرح داده شد با کمی اصلاح می‌توان برای تعیین پیکربندی در این سیستمها به کار برد.

برای تعیین اولویت در مولکولهای آلن، پایین مرتبه‌ترین گروه از چهار گروه متصل به سه کربن آلن به طرف عقب چرخانده می‌شود. دو گروه استخلافی روی کربن جلویی همواره مراتب ۱ و ۲ را می‌گیرد، در حالی که به گروههای استخلافی کربن عقبی مراتب ۳ و ۴ تعلق می‌گیرد. در این صورت دنبال کردن گروههای استخلافی از ۱ به ۲ به ۳ پیکربندی مطلق R (چرخش در جهت حرکت عقربه ساعت) یا S (چرخش در عکس جهت حرکت عقربه ساعت) را به دست می‌دهد. مثالی در زیر آمده است.

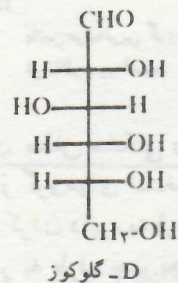


راست یا چپ، همواره به عنوان گروه پایین مرتبه در نظر گرفته می‌شود). شست و دوانگشت اول باقی ساختمان چهاروجهی را تشکیل می‌دهد. بدین ترتیب، مولکول III (بالا) به صورت زیر در می‌آید:

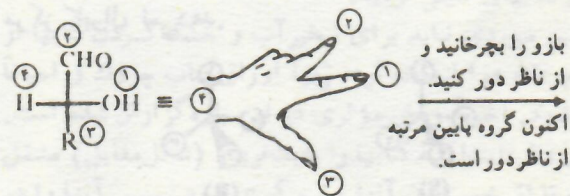


بازو که مرتبه چهارم را دارا شد، بلافاصله شست و دوانگشت اول مراتب خود را بازمی‌یابند. حال فقط با پیچاندن بازو، گروه پایین مرتبه از ناظر دور و پیکربندی صحیح مجسم می‌شود. وقتی بازو وانگشتان به شیوه‌ای که گفته شد، قرار گرفت، بسیار شبیه به شکل چهار وجهی می‌شود و بدین ترتیب دانشجو در این فرایند تجسم سه بعدی را تمرین می‌کند.

وقتی بیش از یک مرکز کایرال وجود داشته باشد، این روش ارزش بیشتر خود را نشان می‌دهد. سیستم پیچیده‌ای نظیر D-گلوکوز (با چهار مرکز کایرال) به صورت چهار مسئله تک مرکزی ساده در می‌آید.



در نخستین مرکز کایرال گلوکوز، هیدروژن پایین‌ترین مرتبه را دارد و در سمت چپ و به سوی ناظر است. با استفاده از روش بالا، بازو و دست چپ را به کار می‌گیریم.



گردش در جهت حرکت عقربه ساعت = R