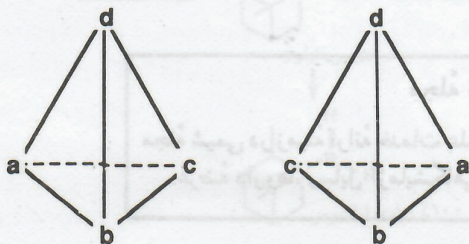


شیمی فضایی کربوهیدراتها

رابرت شالبرگر، واندا وینن

چون دوشکل تارتريك اسید فعال نوری بودند برای پاستور این سؤال پیش آمده که «آیا اتمهای اسید واقعی، روی قوسهای يك مارپیچ راست بر اجتماع کرده اند، یا روی رئوس يك چهار وجهی نامنظم قرار دارند، یا به اجتماع خاصی از نوع نامتقارن و یا نوعی دیگر تمایل دارند؟» پاستور معتقد بود که به این سؤالات نمی توان پاسخ گفت. در این سؤال يك اصل اساسی حاکم بر شیمی فضایی بنا نهاده شده بود. پاستور این اصل را به عنوان «نامتقارنی» مولکولی توجیه نمود. از آنجا که ساخت واژه های جدید فرانسوی تنها مختص فرهنگستان فرانسه است، عبارت «نامتقارنی *dissymmetry*» معمولاً در فرهنگها یافت نمی شود؛ وقتی هم یافت شود، به همان مفهومی که پاستور مورد استفاده قرار می داد، تعریف نشده است و این در حالی است که این واژه با همان مفهوم در متون علمی مورد استفاده قرار می گیرد. طبق فرهنگ جدید بین المللی وبستر، تعریف «نامتقارنی *dissymmetry*» عبارت است از «فقدان تقارن» که مترادف است با واژه «بی تقارنی *asymmetry*» از این رو، هنگامی که مقاله پاستور ترجمه شد، در تمام متن «*dissymmetry*» را به «*asymmetry*» تبدیل کردند.

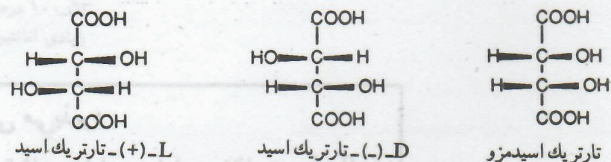
در جریان توجیه هندسه يك مارپیچ، با مسئله ای ادراکی برخورد می شد که جهت رفع آن، پاستور عبارت نامتقارن را به کار برد. با وجود اینکه يك مارپیچ منظم بر تصویر آینه ای خود انطباق نپذیرد است، بی تقارن نبوده و دارای محور تقارن می باشد. عبارت جدید برای نامتقارنی، واژه کایرالیته است. اندکی بعد، وانت هوف و لوبل جهت توصیف علت امکان وجود ترکیباتی که از نظر نوری مخالف یکدیگرند، نظریه اتم کربن «بی تقارن» را ارائه دادند. وانت هوف دریافت که وقتی به اتم کربن چهار وجهی چهار گروه متفاوت متصل بوده و هر يك، توسط پیوندها، مستقیماً به رئوس چهار وجهی متصل باشند، امکان ایجاد دو تصویر آینه ای وجود دارد که همان گونه که در زیر نشان داده شده بر یکدیگر انطباق پذیر نیستند.



قندهای ساده، دارای چند اتم کربن بی تقارن اند و از این رو وجود چندین ایزومر پیکربندی یا هم پیکر برای آنان امکان پذیر است. این قندها در محلول، تعادلی بین شکلهای ویژه ای از هم پیکرها و نیز بین شکلهای حلقوی، با اندازه های متفاوت برقرار می کنند. این حلقه ها ذاتاً کایرال بوده و قادرند چندین پیکربندی را به خود بگیرند. منشأ دیگر خصلت کایرالی، اتصالات گلیکوزیدی الیگو ساکاریدها و پلی ساکاریدهاست.

همان طور که پیشرفت در توسعه اصول عمومی فضا شیمیایی عمیقاً تحت تأثیر مطالعاتی قرار گرفته است که منجر به تعیین ساختار قندها به صورت بلورین یا محلول شده است، در اینجا نیز موضوع شیمی فضایی کربوهیدراتها به شکل تاریخی مورد بررسی قرار می گیرد. شیمی فضایی به عنوان يك موضوع آموزشی، هنگامی معرفی شد که لویی پاستور دریافت که دوشکل پلورین سدیم آمونیوم تارترات موجود در يك مخلوط راسمیک از هر نظر مشابه اند، بجز اینکه یکی، تصویر آینه ای انطباق نپذیرد دیگری است. در محلول نیز، قدرت چرخش نوری یکسان ولی با علامت مخالف داشتند. هر يك از این ترکیبات از نظر تقارن، فاقد عنصر تقارن «نوع دوم» بوده و در نتیجه بر ساختار تصویر آینه ای خود انطباق پذیر نیست. شیوه کلاسیک مقایسه این است که دست چپ را می توان تصویر آینه ای انطباق نپذیر دست راست در نظر گرفت. اثبات عدم انطباق پذیری، با استفاده از این واقعیت است که دستکش چپ را، بجز با پشت و رو کردن آن، نمی توان روی دست راست قرار داد.

در مورد سدیم آمونیوم تارترات یکی از شکلهای آن نور قطبیده مسطح را به راست می گرداند (راست بری) و دیگری به چپ (چپ بری). سومین شکل، یعنی مزو، از نظر نوری بی اثر است. در طرح فیشر ساختار شکلهای این اسید به صورت آزاد به قرار زیر است:



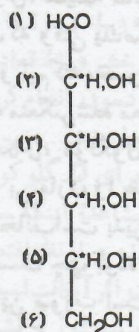
شکل L تارتريك اسید، راست بر (+) و شکل D آن، چپ بر (-) می باشد.

ترقی گذاشت. ادراك و تصور کربن بی تقارن، که به صورت اتم کربن
 استخلاف شده به صورت بی تقارن تعریف شده بود، منجر به تناقضهایی
 می گردد. این تناقضها را می توان با یکی از دوروش ذیل بر طرف
 کرد: یکی به کارگیری نکات قاعده دار فضاشیمیایی که توسط زیگل^۱
 و میسلو^۲ معرفی شده، و یا اینکه ضابطه انطباق ناپذیری بر ساختار
 تصویر آینه ای را، به شیوه وانت هوف، ضرورتی مطلق در نظر
 بگیریم. ضابطه اخیر به طور یکسان در مورد تارتریک اسیدها به کار
 گرفته می شود تا علت فعالیت نوری ترکیبات D و L و عدم فعالیت
 نوری شکل مزد را توجیه کند. ترکیب L - (+)، دارای دو کربن
 بی تقارن با پیکربندی R می باشد، به عبارت دیگر (۲R, ۳R) -
 تارتریک اسید است که بر تصویر آینه ای خود، D - (-) - تارتریک
 اسید یعنی (۲S, ۳S) - تارتریک اسید، انطباق پذیر نیست. مزد -
 تارتریک اسید و یا (۲S, ۳S) - تارتریک اسید از لحاظ نوری بی اثرند
 زیرا فعالیت نوری آنها در داخل مولکول خنثی می شود.

پیکربندی قندها

هنگامی که ترکیبی تنها دارای یک کربن بی تقارن باشد، ایزومرهای
 پیکربندی آنان تیومرند. چنانچه تعداد کربن بی تقارن بیش از یک
 باشد، احتمال وجود دیاستریومرها یعنی ایزومرهای پیکربندی که
 آنان تیومر نباشند، بیشتر می شود. مزد - تارتریک اسید دیاستریومر
 D - و L - تارتریک اسید می باشد.

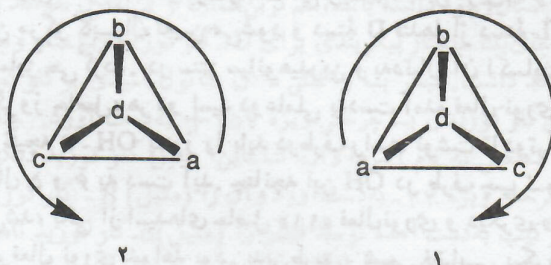
کاربرد نظر وانت هوف و لوبل منجر به توجیهی برای وجود
 قندهای متعددی شد که همگی دارای فرمول مولکولی $C_6H_{12}O_6$
 بودند؛ و این مسئله خود به اعتبار نظر آنان قدرت بخشید. هر ترکیب
 با n اتم کربن بی تقارن، دارای 2^n ایزومر پیکربندی یا هم پیکراست؛
 از این رو، برای شکل راست زنجیر ترکیبی با فرمول $CH_{12}O_6$ «۳»،
 که در آن اتمهای کربن ۲ تا ۵ بی تقارن اند، حداقل 2^4 یعنی ۱۶
 ایزومر فضایی وجود خواهد داشت. هشت تا از این ایزومرها
 دیاستریومر بوده و متعلق به یک گروه آنان تیومری اند و هشت تای
 دیگر نیز به گروه آنان تیومری دیگری تعلق دارند.



۳

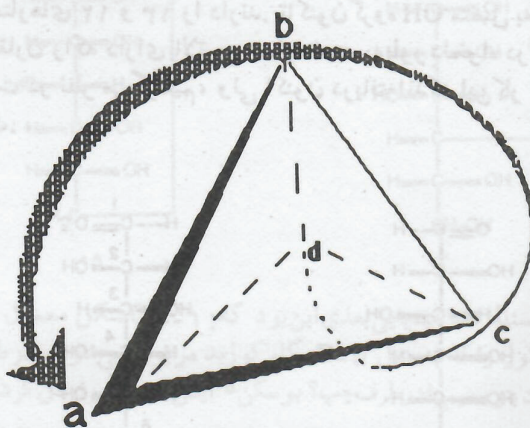
امیل فیشر در صدد برآمد تا ساختاری را قاطعانه به (D) - گلوکوز
 طبیعی نسبت دهد و این شکل اجمالی توسط هودسون^۳ و پرسیوال^۴
 ارائه شد. فیشر دریافت که گلوکوز مانوز، فیل اوزازونهای یکسان

اگرچه این دو ساختار به صورت دو چهاروجهی منظم ترسیم شده،
 و به وسیله اسامی متفاوت روی رئوسشان، به صورت انطباق ناپذیر
 در آمده اند، ولی مفهومی را که این نظریه می رساند، این است که
 این چهار وجهها از نظر هندسی نامنظم اند زیرا، چهار استخلاف
 مختلف روی کربن دارای اندازه های متفاوت می باشند. به هر حال
 در هر دو مورد چهار وجهها انطباق پذیر نمی باشند. هنگامی که
 عدد اتمی a بزرگتر از عدد اتمی b باشد، به همین ترتیب
 ($a > b > c > d$) و با این توالی، ته چهاروجهی را با d که در
 «دور دست» قرار دارد، مشخص کنیم؛ ترتیب دز جهت عقربه های
 ساعت a به b و بعد به c «۱»، شکل R (از واژه یونانی *rectus*
 به معنی راست) و ترتیب در خلاف جهت عقربه های ساعت «۲»،
 شکل S (از واژه یونانی *sinister* به معنی چپ) خواهد بود.



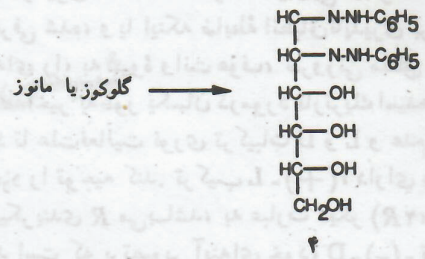
چهار استخلاف موجود، اندازه های یکسانی ندارند و در نتیجه
 طول هیچ یک از اضلاع چهاروجهی با دیگری برابر نیست و
 هیچ یک از سطوح آن نیز مساوی دیگری نیست. از این رو، همان طور
 که در شکل ۱ نشان داده شده، رئوس آن را می توان به صورت یک
 مارپیچ مشخص کرد. نظر بر این است که، فعالیت نوری بر اثر
 پرهم کنش آرایشهای رنگساز کایرال و مؤلفه های راست گرد و چپ گرد
 نور قطبیده دایره ای ایجاد می شود.

در شناسایی هندسه رئوس یک چهاروجهی نامنظم، وانت هوف
 اظهار داشت «حالت مشخصه یک اتم کربن بی تقارن آرایش مارپیچی
 آن است.» با وجود بحران خاصی که این گفته موجب شد، شیمی
 فضایی، که در ابتدا بر اساس کربن «بی تقارن» بود، به سرعت روبه

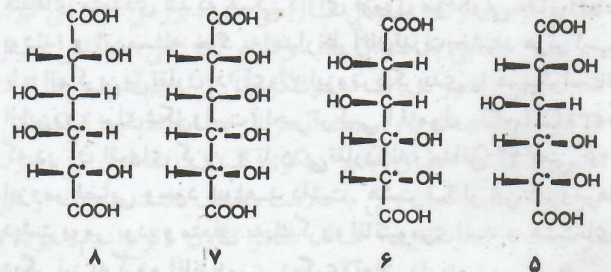


شکل ۱. رئوس یک چهاروجهی منظم که با یک الگوی مارپیچی راست گرد تجسم شده
 است.

می دهند «۴»، از این رو پیکربندی حول اتمهای کربن ۳ تا ۵ برای گلوکوزومانوز نیز به مراحل یکسان است و لسی پیکربندی حول ۲- C با آنان متفاوت می باشد.



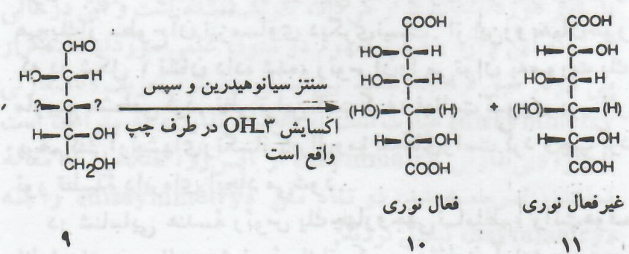
فیشر باتکیه بوجود یا عدم وجود تقارن، پیکربندی نسبی آنها را به دست آورد. به عبارت دیگر وجود یا عدم وجود فعالیت نوری آنها را در نظر گرفت که این مسئله خود، توسط اسید قندهای ناحلقه ای که از طریق اکسایش و یا توسط الکل قندهای ناحلقه ای که از طریق کاهش به دست می آیند، آشکار می شود. رهیافت به کار گرفته شده، وجود یا عدم وجود صفحه تقارن آینه ای را برای اسیدها (یا الکلها) مشخص می کرد. اکسایش مانوز و گلوکوز اسیدهای دو عاملی ای ایجاد می کند (ساختارهای ۵ و ۶) که هر دو فعال نوری و فاقد صفحه تقارن آینه ای اند. اسیدهای (یا الکلها) دو عاملی، با ساختارهای ۷ و ۸ به واسطه داشتن صفحه تقارن آینه ای غیرفعال نوری اند.



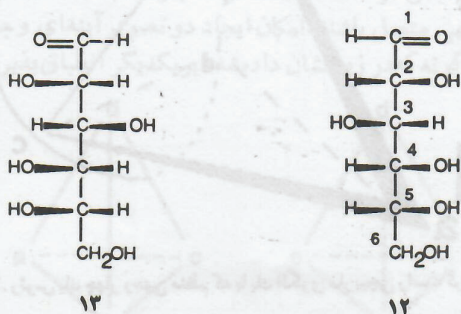
درک مفهوم این روش، همیشه ساده نیست ولی در بطن خود حاوی این واقعیت است که وقتی يك صفحه آینه ای، جسم متقارنی مثل مولکول آب را دو نیم کند، تصویر ایجاد شده در آینه با نیمه دیگر مولکول که در آینه منعکس شده معادل و بر روی آن انطباق پذیر است. در این حالت انعکاس، مولکول را «به خود بر می گرداند». هنگامی که يك اتم کربن بی تقارن را جلوی آینه قرار دهیم، تصویر آن دارای جهت داری مخالف است بدین معنی که تصویر سمت راست آن، در خود ساختار، سمت چپ بوده و برهم انطباق پذیر نیستند. تجسم این مسئله به این صورت است که ترتیبهای تقدم اتم کربن چهاروجهی نامتقارن را معکوس در نظر بگیریم و یا این مسئله را به صورت تشکیل يك مارپیچ چپ گرد از يك مارپیچ راست گرد تجسم کنیم. در نتیجه، چنانچه دو گروه هیدروکسیل ساختار ۵ را به صورت (R, R) در نظر بگیریم، صفحه آینه ای نیمساز این مولکول تصویری به صورت (S, S) از آن دو ایجاد می کند. بنابراین پیکربندی R, R به همراه تصویرش، S, S، مجموعه ای متقارن الطرفین* است. این

* یعنی ترکیبی از چپ و راست مثل بدن انسان

مسئله برای ساختارهای ۷، ۸ و ۹ - تارتریک اسید نیز صدق می کند. در ضمن، وقتی گروههای منعکس شوند در شکل ۵، (R, R) باشند نیمه دیگر مولکول به حتم (S, R) خواهد بود و در نتیجه به جای اینکه ساختاری متقارن الطرفین باشد، کایرال و فعال نوری است. به عنوان يك نمونه، عملاً از پنتوز که فعال نوری بوده و گاهی به صورت D-آرابینوز از آن یاد می شود، استفاده می کنیم؛ پیکربندی نسبی این ترکیب در ۳- C را مجهول در نظر می گیریم. D-آرابینوز بر اثر اکسایش، اسید دو عاملی و فعال نوری می دهد. چنانچه ۴-OH را به طور دلخواه در طرف راست بنویسیم، گروه OH متصل به ۲- C را باید در طرف چپ بنویسیم، چون بدون توجه به پیکربندی ۳- C، اسید دو عاملی جور دیگر از نظر نوری بی اثر خواهد بود. گروه OH متصل به اتم کربن بی تقارنی را که دارای بالاترین شماره است در طرف راست می نویسیم؛ بدین طریق پیکربندی این مرکز کایرال تعیین می شود و دسته D قندها از دسته L آنها متمایز می گردد. در سنتز سیانوهیدرین و به دنبال آن اکسایش دو هگزوز حاصل، هر دو اسید دو عاملی به دست آمده فعال نوری اند. در نتیجه ۳-OH پنتوز را باید در طرف راست نوشت تا دو ترکیب فعال ۵ و ۶ به دست آید. چنانچه این OH در طرف چپ نوشته می شد، یکی از اسیدهای حاصل «۱۱» فعال نوری و دیگری «۱۰» غیرفعال نوری خواهد بود. بدین طریق، شیمی فضایی پیکربندی نسبی D-آرابینوز «۹»، به صورت (۲S, ۳R, ۴R) - تتراهیدروکسی پنتانال معرفی شده است.



مطالعات پیوسته در این مورد منجر به تعیین قواعدی برای خانواده های D- و L- آلدئیدو- و کتوهگزوزها شده است. از پیکربندیهای نسبی D- و L- گلوکوز ثابت شده است که این دو، ساختارهای ۱۲ و ۱۳ را دارند. تاکنون گروه OH متصل به کربن بی تقارن را که دارای بالاترین شماره است به طور دلخواه در طرف راست در نظر می گرفتیم، ولی اکنون دریافته اند که این کار قطعی است.



می دانست که گروههای OH مجاور با موقعیت مسیس در حلقه‌های پنج‌عضوی، از نظر فضایی تمایل به واکنش با یون بورات دارند و بدین طریق قدرت اسیدی (و در نتیجه رسانایی ویژه) مخلوط واکنش را افزایش می‌دهند. از طرف دیگر، گروههای OH مجاور با موقعیت توانس از این نظر، بی‌اثرند. بوسکن دریافت که شکل معمول D-گلوکوز با چرخش ویژه 112° است که با بوریک اسید واکنش می‌دهد، و چون در همین شکل، ۱-OH و ۲-OH پیکربندی مسیس به‌خود می‌گیرند، آن را α -D-گلوکوز نامیده و ساختار شماره ۱۴ را به آن نسبت می‌دهد. بنابراین β -D-گلوکوز، بین ۱-OH و ۲-OH پیکربندی توانس خواهد داشت. این هم‌پیکرها را آنومر، یعنی «فوق» ایمر، می‌نامند. از این رو، به جای هشت هم‌پیکر، ۱۶ هم‌پیکر به‌دسته D تعلق دارند. نکته مشخص‌کننده α -D آنومر این است که اتم کربن آنومری، همان پیکربندی کربن مرجح را دارد، در حالی که در β -D آنومر، این پیکربندی معکوس است.

این یافته که D-گلوکوز دو شکل آنومری دارد، راه حلی بود برای تعدادی از مشاهدات غیرقابل توجیهی که تاکنون ذکر شده: مهمترین آنها این واقعیت بود که دی‌ساکارید تجارتنی (ساکاروز)، دارای چرخش ویژه ثابتی با مقدار 52° بود، حال آنکه چرخش ویژه شکل معمول D-گلوکوز از حدود 112° تا مقدار 52° تغییر می‌کرد. علت این پدیده (تغییر چرخش نوری) معلوم نبود. دوبرونفوت^۱ در ۱۸۴۶ چنین می‌پنداشت که تغییر چرخش نوری ناشی از تعادلی است بین گونه‌های مختلف مولکولی (و در نتیجه باید بیش از یک D-گلوکوز وجود داشته باشد)؛ اما فیشر منشأ آن را تشکیل گلوکوز آبدار می‌دانست و بالاخره لوری^۲ نشان داد که تغییر چرخش نوری (عبارتی که خود او ارائه داد) به علت تشکیل تعادلی بین شکل‌های α -D و β -D-گلوکوز است؛ و نیز اینکه شکل سوم تانرت، با چرخش ویژه 52° به تعادلی بین این دو مربوط می‌شود. با شروع از شکل بلورین معمولی (112°)، روند تغییر چرخش نوری سیر «نزولی» داشت و به مقدار تعادلی 52° می‌رسید. به عکس با شروع از شکل بلورین β -D-گلوکوز (19°) روند تغییر چرخش نوری «صعودی» بوده و به همان چرخش ویژه تعادلی می‌رسیده است. طبق محاسباتی که بعداً توسط هودسون انجام گرفت، این تعادل دارای 64% β - و 36% α -D-گلوکوز بود.

یافتن دو شکل آنومری برای D-گلوکوز مسئله فضا شیمیایی دیگری را نیز حل کرد. یعنی مشاهده اینکه سلولوز و نشاسته، گرچه آشکارا با یکدیگر متفاوت‌اند، و از نظر اقتصادی پلی‌ساکاریدهای مهمی به‌شمار می‌آیند، هر دو در اثر آب‌کافت اسیدی، تولید D-گلوکوز می‌کنند. علت تفاوت خواص سلولوز و نشاسته این است که واحد تکرار شونده در بسپار سلولوز β -D-گلوکوز و در نشاسته، α -D-گلوکوز است.

شکل‌های حلقه‌ای قندها

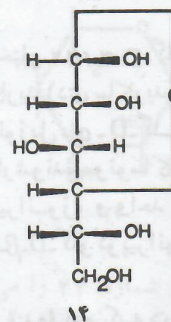
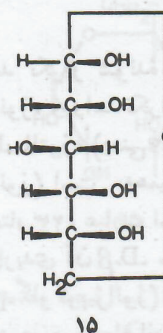
این نتیجه‌گیری را که شکل‌های حلقه‌ای قندها، مانند ساختار ۱۴،

با استفاده از روش‌های نامگذاری پیکربندی، D-گلوکوز ناحلقه‌ای عبارت است از (۲R، ۳S، ۴R، ۵R) - پنتاهیدروکسی هگزانال. برای اتمهای کربن بی‌تقارن شکل حلقه‌ای و شش کربنی D-گلوکوز نیز به صورت (۲R، ۳S، ۴S، ۵R) مشخص شده است. بنابراین اصلاحات موجود در تعیین تقدم‌های مرجع برای تشخیص ساختار فضاشیمیایی قندها که با قرارداد R و S انجام می‌شوند، می‌تواند صحیح باشد.

شکل‌های آنومری قند

مورد خاصی از هم‌پیکرها، آنومرهای قند است. توضیح فیشر در مورد هم‌پیکرهای قند پس از تردید در اینکه قندها دارای نوعی ساختار حلقه‌ای به نام همی استال هستند، با بن بست روبرو شد. اگر همی استال وجود داشته باشد، اتم کربن شماره ۱ بی‌تقارن خواهد بود و به جای یک ساختار پیکربندی برای D-گلوکوز، دو ساختار وجود خواهد داشت. فیشر با واکنش دادن متانول اسیدی بر گلوکوز، متیل گلوکوزیدی با چرخش ویژه 157° به دست آورد. چندی بعد شخصی به نام آلبردا وان اکشتاین^۱ متیل گلوکوزید دیگری با چرخش ویژه 34° به دست آورد و آن را (متیل) β -گلوکوزید، و ترکیب به دست آمده توسط فیشر را (متیل) α -گلوکوزید نامید. تانرت^۲ سپس دریافت که حداقل دو یا شاید سه «D-گلوکوز» بدون استخلاف با چرخش‌های ویژه حدود 112° ، 52° و 19° وجود دارند. آرمسترانگ نشان داد که ساختار دو متیل گلوکوزید، مستقیماً با دو گلوکوز تانرت که چرخش آنها 112° و 19° است در ارتباط‌اند.

آلدوزها و کتوزها از طریق واکنش گروه کربونیل با یک گروه هیدروکسی و به وسیله خاصیت درون مولکولی همی استال یا همی کتال ساختارهای حلقه‌ای به‌خود می‌گیرند. کولی^۳ پیشنهاد کرد که تشکیل حلقه بین موقعیتهای یک و دو است تا بدین طریق خواص جزئی آلدیدی گلوکوز توجیه شود. اما تولنز^۴ عقیده داشت که این ساختار یا حلقه اکسید «۴، ۱» (ساختار ۱۴) و یا حلقه اکسید «۶، ۱» (ساختار ۱۵) می‌باشد.

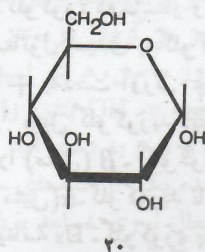
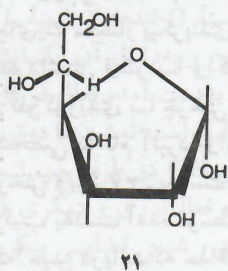


مسئله فضا شیمیایی بعدی این بود که: ۱-OH شکل معمول D-گلوکوز را که به متیل α -D-گلوکوزید مربوط می‌شود، در طرف راست بنویسیم یا در طرف چپ؟ بوسکن^۵ این مسئله را حل کرد. او

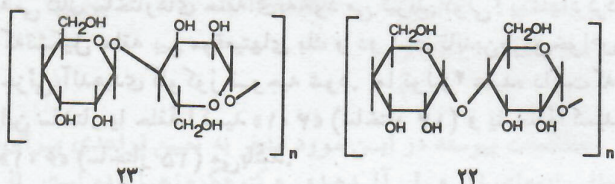
1. Alberda Van Ekenstein
2. Tanret
3. Colley
4. Tollens
5. Böeseken

1. Dubrunfaut 2. Lowry

هاورث سپس، باشیوه‌ای متفاوت از ساختار شماره ۱۹ ساختار حلقه‌های پنج و شش عضوی، برای $D-\alpha$ -گلوکوز را ترسیم کرد. در روش او، این ساختارها به صورت اجسام مسطح سه‌بعدی رسم شده، و سطح حلقه عمود بر صفحه کاغذ در نظر گرفته شده بود. جهت مشخص کردن این قرارداد، لبه جلویی شکل را، مثل ساختارهای ۲۱ و ۲۰، سایه‌دار می‌کردند. به علاوه، قرارداد ترتیب شماره گذاری اتم کربن در این جاد جهت حرکت عقربه‌های ساعت است. گروه‌های استخلافی اتم کربن، که در «بالای» صفحه حلقه قرار دارند، به طرف بالای صفحه کاغذ و آنهایی که در «زیر» صفحه حلقه قرار دارند، به طرف پایین این صفحه رسم می‌شوند. با اضافه کردن پسوند «-وز» به ماهیت شبه فوران و پیران حلقه قندها، می‌توان ترکیب شماره ۲۰ را نوعاً $D-\alpha$ -گلوکوپیرانوز، و ترکیب شماره ۲۱ را $D-\alpha$ -گلوکوفورانوز نامید.



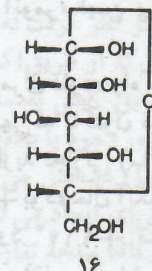
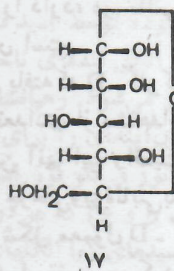
ساختارهای هاورث ۲۰ و ۲۱ برای تجسم ساختار قندها در اولیگو- و پلی ساکاریدها مناسب است، از سوی دیگر ساختارهای نوع اول مزبور، که برای نشاسته و سلولوز معرفی شده، به ترتیب ساختارهای شماره ۲۲ و ۲۳ اند.



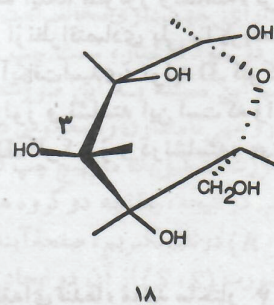
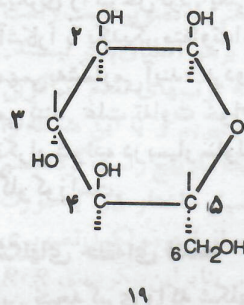
واحد تکرار شونده مونوساکارید در ساختار ۲۲، $D-\alpha$ -گلوکو-پیرانوز، و واحد تکرار شونده اولیگو ساکارید (دی ساکارید) آن، $D-\alpha$ -مالتوز، (یعنی $D-\alpha$ -۴-گلوکوپیرانوزیل- $D-\alpha$ -گلوکو-پیرانوز) است. به همین ترتیب واحد تکرار شونده مونوساکارید در ساختار ۲۳، عبارت است از $D-\beta$ -گلوکوپیرانوز، و واحد دی-ساکاریدی آن $D-\beta$ -سلوبیوز (یعنی $D-\beta$ -۴-گلوکوپیرانوزیل- $D-\beta$ -گلوکوپیرانوز) می‌باشد.

در همین مرحله از تکمیل شیمی فضایی قندها بود که دریافتند قندها در حالت محلول دارای چندین شکل توتومری اند. یکی از این شکلها ساختاری ناحلقه‌ای دارد چون قندها، برخی خواص یک ترکیب کربونیل دار استخلاف نشده را از خود نشان می‌دهند. امکان وجود شکلهای مختلف حلقه‌ای هست، و چون شکل پیرانوز شش عضوی برای اغلب پنتوز و هگزوزها مساعد است، هنگامی که مقادیر چشمگیری از فورانوز پنج عضوی موجود باشد، چنین

پنج عضوی هستند به نظریه کرنش-کشیدگی باینر نسبت می‌دهند. این مسئله ادامه داشت، زیرا معلوم شده بود که ۷-لاکتونهای اسیدهای قند نیز ساختار حلقه‌ای پنج عضوی دارند. در نتیجه لازم شد تا از طریق متیل دار کردن، چرخش نوری، اکسایش با برم و سایر روشها، شواهد متعددی جمع آوری کنند تا بدین طریق ثابت شود که شکل معمولی قندهای آزاد (پنتوزها و هگزوزها) حلقه شش عضوی است و نه پنج عضوی. پرلین^۱ و آیبیل^۲ مورد نقض جالبی برای این موضوع ارائه دادند. با وجود این، همان ماهیت شش عضوی حلقه قندها، به عنوان ساختار معمولیشان پذیرفته شد. باید روشهایی در نظر می‌گرفتند تا این ساختار را با دقت تمام به تصویر در آورند. ساختار فیشر-تولنز برای $D-\alpha$ -گلوکوز «۱۶»، پیکربندی هر اتم کربن بی‌تقارن را به دقت نشان می‌دهد، ولی پیوندهای کووالانسی و یگانه اتری که حلقه را مسدود می‌کنند، بی‌تناسب اند.



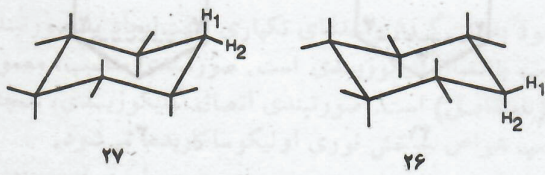
ساختار شماره ۱۷ اصلاً شباهتی به ساختار شماره ۱۶ نداشته و مفهوم خاص خود را دارد. این نوع ساختار توسط درو^۳ و هاورث^۴ ارائه گردیده است. مطابق طرح آنها گروه هیدروکسی متیلن برون حلقه‌ای، به طور افقی رسم می‌شود، این خود می‌رساند که مطابق شکل ۱۸، مولکول را باید از دیدی نگاه کنیم که $C-3$ «نزدیک» و اتم اکسیژن حلقه، «دور» قرار بگیرد. ساختار شماره ۱۹ شکل مسطح ساختار ۱۸ است و در آن، حلقه درست روی صفحه کاغذ رسم شده است. پیوندهای کووالانسی یگانه در ساختار ۱۹، که با خطوط پر نشان داده شده، نشان می‌دهد که استخلافهای حلقه کربنی بر حلقه عمود بوده و به سمت ناظرند؛ یعنی «بالای» حلقه قرار دارند. پیوندهای کووالانسی یگانه که با خط چین رسم شده، به سمت پشت کاغذ و در زیر صفحه حلقه می‌باشند. به علاوه، در ساختار چاپی D -گلوکوز از نوع هاورث، شماره گذاری اتم کربن ترتیبی در جهت خلاف حرکت عقربه‌های ساعت دارد. به هر حال، این قند D -گلوکوز است.



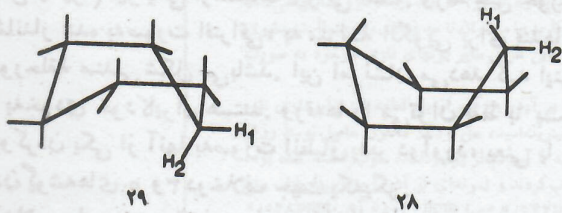
1. Perlin 2. Isbell 3. Drew 4. Haworth

ایزومرهای صورتبندی (همصورت)

هنگامی که شکل فورانوزوپیرانوز قندها و نیز روش تجسم آنها را پیشنهاد کردند، هاورث در تحلیل نهایی خود متذکر شد که حلقه‌ها را نباید مسطح در نظر گرفت. زاویه بین پیوندهای کربن-کربن-کربن خوردن و یا تابدار شدن یک شکل منظم و متقارن هندسی می‌توان عنصر نامتقارن دیگری به نام کایرالیته را نیز برای آن به حساب آورد. با وجود این، هاورث عقیده داشت که کشف این موضوع را برای نسلهای آینده متخصصان شیمی فضایی باقی بگذارد. این مسئله دری به‌اروی «زمینه وسیعی از تحقیقات در مورد صورتبندی گروه‌ها، که متمایز از ساختار و پیکربندی است» می‌گشاید. از این رو، عبارت «صورتبندی» به‌زمینه شیمی فضایی وارد شد. با به‌کار گرفتن تحقیقات زاگسه-موهر در مورد شیمی فضایی سیکلوهگزان، اصول اولیه تحلیل صورتبندی قندها، استنتاج شد. ترکیبات شماره ۲۶ و ۲۷ دو شکل صندلی سیکلوهگزان هستند که انرژی مناسبی دارند.

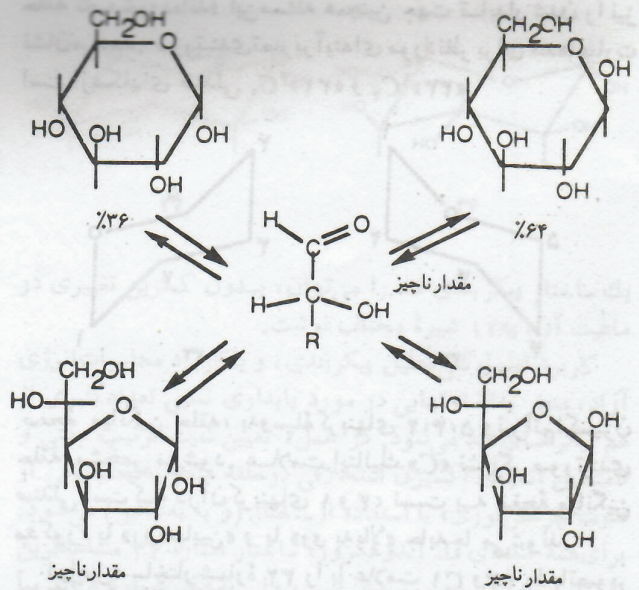


این دو شکل در صورتی که هیدروژن‌ها نشاندار نباشند معادل‌اند چون شکل ۲۷، با پروتونهای غیر نشاندار، را می‌توان با چرخاندن شکل ۲۶، که پروتونهای آن نیز غیر نشاندارند، به دست آورد. در محدوده دمای محلول، ۲۶ و ۲۷ شدیداً در تعادل‌اند و یکی از آنها با واژگون‌سازی حلقه دیگری تشکیل می‌شود. نتیجه واژگون‌سازی حلقه، از طریق چرخش حول پیوندهای کووالانسی یگانه، این است که همه هیدروژنهای یک صورتبندی که در موقعیت محوری قرار دارند در صورتبندی دیگر، در موقعیت استوایی قرار می‌گیرند و به‌عکس. این ترکیبات با پروتونهای نشاندار انطباق پذیر نبوده و در نتیجه انانتیومرند. علاوه بر دو شکل صندلی برای سیکلوهگزان، امکان وجود ساختارهای قایقی شکل ۲۸ و ۲۹ نیز هست.



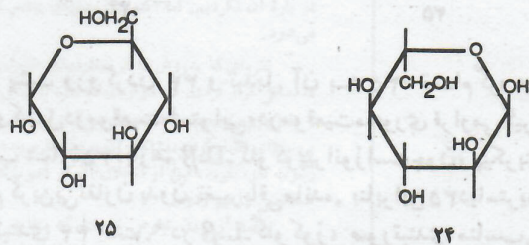
برای ساختار حلقه‌های قندهای ناجور حلقه نیز، امکان چندین صورتبندی صندلی و قایقی، وجود دارد. مثلاً دو شکل صندلی و شش شکل قایقی «اصلی» همراه با تعدادی شکل‌های قایقی «تابدار» برای آن شناخته شده. برخلاف «انانتیومری» در ساختارهای صندلی شکل

1. Sachse-Mohr



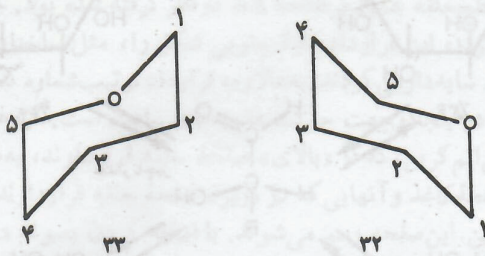
شکل ۲. شکل‌های توتومری D-گلوکوز در محلول

مساوردی مشهود می‌باشد. شکل ۲ نشانگر ترکیب تقریبی دیاستریومری D-گلوکوز در آب است. همان‌طور که در ساختارهای ۲۲ و ۲۳ و نیز شکل ۲ نشان داده شده است، معمولاً لبه جلویی حلقه‌های فورانوزوپیرانوز را سایه نمی‌زنند تا نشان دهند که حلقه‌ها باید در معرض دید و عمود بر صفحه کاغذ باشند. با اینکه اشاره‌هایی بر این قرارداد، که حلقه بر صفحه کاغذ عمود است، وجود دارد ولی با این حال اغلب به دست فراموشی سپرده می‌شود. چنانچه این مسئله فراموش نشود، ساختار هاورث برای D-α-گلوکوپیرانوز را می‌توان به‌دو ایزومر مختلف تنظیم کرد، به قسمی که ماهیت اصلی آن تغییر نکند. دو روش تجسم انانتیومر D-α-گلوکوپیرانوز، یعنی α-L-گلوکوپیرانوز، به صورت ساختارهای ۲۴ و ۲۵ ارائه شده است.



ساختار شماره ۲۴ را می‌توان به دو طریق از شماره ۲۵ به دست آورد: یکی اینکه با روش شیمیایی پیکربندی هر کربن بی‌تقارن را پس و پیش کنیم، و دیگر اینکه به‌طور ذهنی ساختار ۲۵ را بر روی آینه قرارداد و ساختار منعکس شده را رسم کنیم. ساختار ۲۵ نیز با قراردادن آینه درست راست اتم کربن آنومری به دست می‌آید. در هر دو مورد ترکیب مزبور α-L-گلوکوپیرانوز است و هر یک را می‌توان به ۱۲ شیوه مختلف تنظیم کرد، بدین طریق که هر بار یکی از اضلاع حلقه شش ضلعی را روی صفحه کاغذ قرار دهیم.

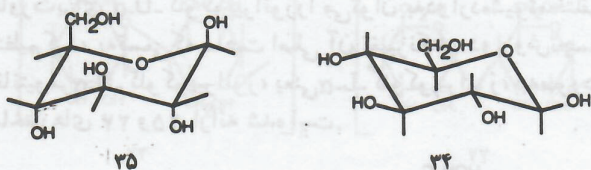
حلقه تاب خورده‌اند؛ این مسئله همچنین جهت تابدار شدن را نیز نشان می‌دهد. صورتبندی تصویر آینه‌ای مورد نظر برای قندها عبارت است از شکل‌های صندلی C_1 «۳۲» و C_4 «۳۳».



صفحه میانگین حلقه، به وسیله کربنهای ۲، ۳، ۵، و نیز اتم اکسیژن حلقه مشخص می‌شود. علامت ایتالیک «C» نشانگر صورتبندی صندلی است که در آن کربنهای ۱ و ۴، نسبت به صفحه میانگین مذکور، یا «رو به پایین» و یا «رو به بالا» جابه‌جا می‌شوند.

در اصل، ساختار شماره ۳۲ را با علامت C_1 و ۳۳ را با تصویر آینه‌ای آن یعنی C_4 ، نشان می‌دهند. علامت C_1 به کرات با مشخصه کربن شماره یک (C-1) اشتباه می‌شود؛ همچنین جهت تمایز صورتبندیهای پیچ‌دار، پوشش شبه فوران و قایقی شکل تابدار باید از زیرنویسها و بالانویسها استفاده می‌شود. در نتیجه پیشنهاد شد که برای مشخص کردن همه صورتبندیهای قند، از زیرنویس و بالانویس استفاده شود. از این رو، چنانچه برای یک قند، صورتبندی مورد نظر ۳۲ یا ۳۳ باشد، صورتبندی آناتیمو مر آن، صورتبندی تصویر آینه‌ایش خواهد بود.

به علاوه، پشت و رو کردن $D-\beta$ -گلوکوپیرانوز در صورتبندی C_1 «۳۳»، موجب تشکیل صورتبندی تصویر آینه‌ای آن، یعنی C_4 «۳۵»، می‌شود. این دو در محلول، با یکدیگر در تعادل اند.

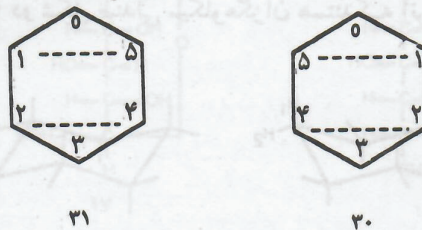


با پشت و رو کردن ۳۴ و تبدیل آن به ۳۵، تمام گروه‌های هیدروکسیل در موقعیت استوایی، در موقعیت محوری قرار می‌گیرند. ترکیب شماره ۳۵، باز هم $D-\beta$ -گلوکوپیرانوز است چون، پیکربندی هراتم کربن بی تقارن بدون تغییر باقی مانده. بنابراین ۳۵ دیاستریومر صورتبندی ۳۴ است. در β -گلوکوز، صورتبندی مناسب C_1 است. با وجود این، و با اینکه پیکربندی کلیه کربنهای بی تقارن، مخالف قبل است، تمام گروه‌های استخلافی، دچار همان جابه‌جایی محوری/استوایی می‌شوند. این جابه‌جایی برای صورتبندی C_1 قند نیز یافت شده است؛ مثلاً برای مقایسه با ساختارهای حلقه‌ای هاورث ۲۴ و ۲۵، ساختارهای ۳۶ و ۳۷ را در نظر می‌گیریم.

از آنجا که دیاستریومر عبارت است از ایزومری که آناتیمویر نباشد، ایزومرهای صورتبندی و پیکربندی یک قند، دیاستریومرند و همچنین شکل‌های حلقه‌ای فورانوز و پیرانوزیک قند نیز دیاستریومرند.

سیکلو هگزان که منتج از نشاندار کردن افتراقی و فرضی پروتونهاست، دو شکل صندلی یک ساختار قند، واقعاً «انانتیومرند». اتمهای کربن قندهای ناجور حلقه از نظر الکترونی متفاوت اند، زیرا گروه‌های هیدروکسیل استخلافی نیز از نظر الکترونی هم ارز نیستند. از طرفی، پروتونهای استخلافی روی حلقه در شکل صندلی سیکلو هگزان، از نظر الکترونی یکسان اند. از این رو شکل‌های حلقه‌ای چین خورده در قندهای ناجور حلقه، کایرال هستند؛ در صورتی که ساختار صندلی شکل سیکلو هگزان چنین نیست.

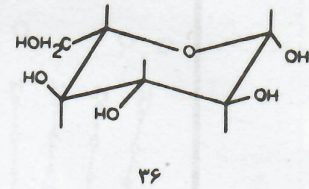
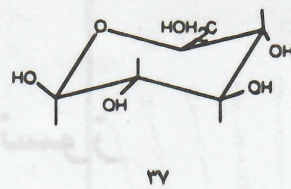
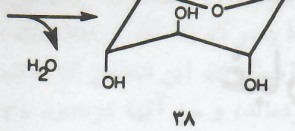
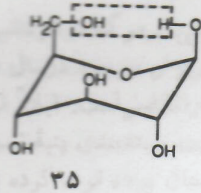
اثبات خصلت کایرالی قندهای ناجور حلقه واضح است و موجب می‌شود تا در مقایسه و تضاد با اصول تقارن و عملیات آن، مبانی «اصول خصلت کایرالی» و «عملیات کایرالی» را مطرح کنیم. از آنجا که شش ضلعیهای مسطح ۳۰ و ۳۱ به طور متفاوت، و به ترتیب در جهت حرکت و خلاف حرکت عقربه‌های ساعت نشاندار شده‌اند، بر روی صفحه‌ای که روی آن قرار دارند، انطباق پذیر نیستند.



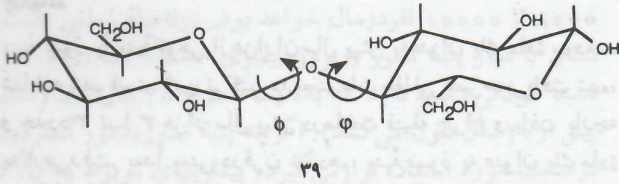
بنابراین نشاندار کردن افتراقی یک جسم هندسی منظم (متقارن)، یکی از عملیات کایرالی است (رجوع شود به چهاروجهی منظم و نیز سیکلو هگزان با پروتونهای نشاندار شده به صورت افتراقی). با پریدن شکل‌های ۳۰ و ۳۱ از روی کاغذ، آنها را به صورت ورقه‌هایی درمی‌آوریم؛ در این حالت، هر یک متقارن می‌شوند چون، به واسطه یک چرخش ساده، بر یکدیگر انطباق پذیرند. به عبارت دیگر، خصلت کایرالی‌ای که در ناحیه دو بعدی برقرار است، در سه بعد از بین می‌رود. چنانچه در هر یک از ورقه‌ها، گوشه صفر (0) را در راستای خطی چینی که بین ۵ و ۱ رسم شده، به طرف ناظر؛ و نیز گوشه ۳ را در خلاف جهت تا بزیم، این ورقه‌ها مجدداً انطباق ناپذیر می‌شوند. علت این است که علاوه بر نشاندار شدن گوشه‌ها به صورت افتراقی چین خورده نیز شده‌اند. بنابراین چین خوردن (تابدار شدن، پیچ و تاب داشتن و غیره) نیز یکی از عملیات کایرالی است. ورقه چین خورده و نشاندار شده به صورت افتراقی، به منزله الگوی برای قندهای ناجور حلقه صندلی شکل می‌باشد. این امر نشان می‌دهد که اینها نیز به خودی خود کایرال هستند. ورقه‌ها را می‌توان فقط با پشت و رو کردن یکی از آنها به صورت انطباق پذیر در آورد، یعنی با تاب کردن گوشه‌های 0 و ۳ در خلاف جهت یکدیگر.

علایم رایج جهت توجیه ماهیت کایرال قندهای ناجور حلقه، مشخص کننده کربنی (کربنهایی) است که نسبت به صفحه «میانگین»

این واقعیت که خصلت کایرالی‌ای را که یک جسم در تعداد بعد معینی از خود نشان می‌دهد، در پیوستار با تعداد بعد بیشتر از بین می‌رود، خصوصیت بی نظیری در مفهوم خصلت کایرالی است و آن را از مفهوم تقارن متمایز می‌کند. احتمالاً علتش این است که مفاهیم «خصلت شبه کایرالی» یا «خصلت پیش کایرالی» شناخته شده‌اند. در تحلیل نهایی، این نظریات، خصلت کایرالی دو بعدی را آشکار می‌کنند.



درخاتمه این بحث متذکر می شویم که هنوز هم مرکزسومی برای خصیلت کایرالی در ساختار کربوهیدراتها وجود دارد. اتصال گلیکوزیدی بین واحدهای تکپاری دی ساکاریدها، عنصرسومی از لحاظ نامتقارنی در یک ترکیب به وجود می آورد. علت آن، وجود زوایای مناسب (ϕ و ψ) که در ۳۹ نشان داده شده می باشد؛ و این



نیز خود به علت گردش واحدهای تکپاری جهت ایجاد یک صورتبندی مناسب با اتصال گلیکوزیدی است. صورتبندی مناسب، معمولاً کج (نامقابل) است. صورتبندی اتصال گلیکوزیدی، همچنین موجب خواص چرخش نوری اولیگوساکاریدها می شود. ترجمه نوش آفرین فلاحیان

• Carbohydrate Stereochemistry

Robert S. Shallenberger & Wanda J. Wienen
Journal of Chemical Education, January 1989

یک ساختار پیکربندی قند را می توان، بدون کمترین تغییری در ماهیت آن، به ۱۲ شیوه مختلف نوشت.

کاربرد اصول کلی تحلیل پیکربندی، و یا کاربرد محاسبات انرژی آزاد، منجر به قضاوتهایی در مورد پایداری نسبی تعداد کثیری از هم پیکره های قند می شود. در عمل، تعیین کمیت ترتیب جفتی و نامقابل اتمهای اکسیژن استخلافی در حلقه منجر به تخمینهایی از قدرت چرخش نوری، با استفاده از ساختار (و یا به عکس) می شود. برای همه تندهای D- آلدوهگوزوز، ساختار شماره ۳۴ مساعدترین ساختار پیکربندی و صورتبندی است، ولی به عکس شماره ۳۵ تقریباً مناسب نیست. علتش این است که تفاوت انرژی دوساختار، به تعداد گروههای هیدروکسیل محوری بستگی دارد. سایر هگوزوزها که نه تماماً محوری و نه تماماً استوایی هستند، انرژی حد واسط دارند. این خود می رساند که برخلاف موقعیت تعادلی ۱:۱ بین ساختارهای سیکلو هگزان هم ارز (شماره ۲۶ و ۲۷)، موقعیت تعادلی موجود بین ساختارهای ۳۴ و ۳۵، تقریباً به طور کامل به سمت چپ انتقال پیدامی کند. به علاوه، با محاسبه می توان نشان داد که ساختار ۳۴، راست بر و ساختار ۳۵، چپ بر می باشد. ماهیت چپ بری محاسبه شده برای ساختار ۳۵ با این نکته ثابت می شود که ساختار ۳۸ (چپ گلوکوزان) چپ بر است.

درجه خلوص نقره ای که با آسکوربیک اسید رسوب می کند

زمانی که گزارش روش تخلیص نقره به وسیله کاهش یون کمپلکس دی آمین نقره توسط آسکوربیک اسید را منتشر کردیم [مجله شیمی، سال اول، شماره دوم، ص ۶۵]، متذکر شدیم که نقره تهیه شده نسبتاً خالص است، لیکن از لحاظ کمی بجای در باره آن نکردیم. اما اکنون آزمایشهای بیشتر نشان داده است که در واقع با روش ما نقره با درجه خلوص بالایی تولید می شود.

نقره ای که به روش ما از محلولهای نقره نیترات حاوی ۲۵٪ از یک یون فلزی دیگر تولید شده بود، مورد تجزیه مقدماتی قرار گرفت. در مواردی که نقره با نیکل، کبالت، کادمیم یا روی همراه بود، مقدار فلز ناخالصی، به میزان ۱ تا ۲۴۰ ppm ($\mu\text{g/g}$) به دست می آمد. ناخالصی مس، حدوداً مقدار ۹۰ تا ۱۴۰ درصد از نقره را تشکیل می داد. بررسیهای انجام گرفته، نشانگر آن بود که نقره به دست آمده از نقره کلرید را می توان تا حد زیادی، به وسیله شستشوی رسوب نقره کلرید، قبل از اتعادل آن در آمونیاک، تخلیص کرد، و بدین طریق سایر یونهای فلزی موجود به صورت ناخالصی را نیز زدود.

جهت آزمودن خلوص نقره ای که مطابق این روش به دست می آید، ۳۹ گرم از یک قطعه فلز خام حاوی نقره (نقره، همراه با مس، برنج، آهن و سایر فلزات) را در حداقل حجم نیتریک اسید، حل کردند. محلول حاصل توسط روش گزارش شده، هم با بلور نقره کلرید و هم با گرد نقره رسوب کرده، که با آب مقطر یون زد شده خوب شسته شده بود، به کار گرفته شد. گرد نقره تهیه شده را که ۱۹ گرم وزن داشت ذوب کردند و نمونه ای از آن را به وسیله طیف بینی نشری پلاسما جریانی مستقیم تجزیه نمودند. این تجزیه نشانگر ۴۴۰ ppm مس، ۳۰ ppm آهن، ۲۸ ppm روی و ۱۶ ppm نیکل بود. مقادیر آرسنیک، کبالت، کادمیم، منگنز، سرب و کروم نمونه، کمتر از حد آشکار سازی دستگاه بود.

با این نتایج می توان گفت که چنانچه ناخالصیها فقط نمونه های ذکر شده باشند، کل مقدار ناخالصی ۱۰ فلز از ۲۰ ppm تجاوز نمی کند. ولی با جمع مقادیر واقعی این فلزات (Ni, Cu, Fe, Zn) که به احتمال زیاد با این روش، بالاتر از حدود تعیین مقدار بوده است، می بینیم که کل ناخالصی ۱۱۸ ppm را می شود. در واقع می فهمیم که نقره، احتمالاً با باقی جرم موجود برابر نیست؛ ولی اگر چنین باشد، نشانه آن است که درجه خلوص نقره بیش از ۶N۵، (یعنی کمتر از ۱ ppm ناخالصی) می باشد.

از این رو، ما روش خودمان را در صورتی که تهیه نقره با درجه خلوص زیاد، مورد نظر باشد توصیه می کنیم. همچنین، اگر شستشوی رسوبها به خوبی انجام شود، منطقی است که این نقره را دارای «خلوص واکشگری» دانسته و آن را چه از نظر کمی و چه کیفی در آزمایشگاه مورد استفاده قرار دهیم.