

ROZDZIAŁ P-9 OKREŚLANIE KONFIGURACJI I KONFORMACJI

- P-90 Wprowadzenie
- P-91 Graficzne przedstawianie i nazywanie stereoizomerów
- P-92 System pierwszeństwa Cahn-Ingolda-Preloga (CIP) i reguły sekwencji
- P-93 Określanie konfiguracji
- P-94 Konformacja i deskryptory konformacyjne

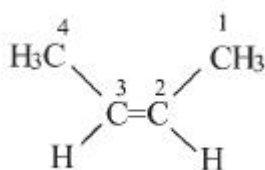
P-90 WPROWADZENIE

Ten rozdział dotyczy jedynie głównych zasad określania konfiguracji i konformacji związków organicznych. W nomenklaturze systematycznej struktura związku organicznego jest opisywana jednym lub kilkoma afiksami dodanymi do nazwy, która sama w sobie nie opisuje stereochemicznej konfiguracji lub konformacji. Afiksy te określa się ogólnym mianem stereodeskryptorów. Tak więc stereoizomery, takie jak enancjomery, różnią się w nazwie jedynie użytym stereodeskryptorem. W przeciwieństwie do tego izomery '*cis-trans*' mogłyby mieć różne nazwy ze względu na różne stereodeskryptory lub też nazwy uzależnione od użytego systemu nomenklatury. Także niektóre zachowane nazwy zwyczajowe zawierają w sobie własny opis stereochemiczny, np. kwas maleinowy, cholesterol i inne związki opisane w rozdziale P-10.

Celem uzyskania jednoznacznego opisu stereoizomerów Cahn, Ingold i Prolog (odn. 34, 35) zaproponowali porządek starszeństwa dla ligandów (atomów i grup) przyłączonych do atomu węgla lub innych atomów, określany zwyczajowo jako 'system priorytetu (pierwszeństwa) CIP'. Priorytet ustala się przy użyciu 'reguł sekwencji'. Reguły te omawiane są w P-92. Następnie opisane jest ich zastosowanie do jednostek stereogenicznych, głównie – do najbardziej typowych związków spotykanych w chemii organicznej. Związki otrzymywane syntetycznie omawiane są w P-93, zaś związki naturalne – w rozdziale P-10.

W przypadku, gdy do opisu izomerów *cis-trans*, diastereoizomerów lub enancjomerów możliwe jest użycie różnych stereodeskryptorów, jeden z nich zaleca się jako preferowany. Ten preferowany stereodeskryptor wykorzystuje się przy tworzeniu preferowanej nazwy IUPAC (PIN). W nomenklaturze ogólnej można oczywiście użyć każdy odpowiedni stereodeskryptor.

Przykład:



(2Z)-but-2-en (PIN) *cis*-but-2-en

P-91. GRAFICZNE PRZEDSTAWIANIE I NAZYWANIE STEREOIZOMERÓW

- P-91.1 Graficzne przedstawianie stereoizomerów
- P-91.2 Stereodeskryptory
- P-91.3 Nazywanie stereoizomerów

P-91.1 GRAFICZNE PRZEDSTAWIANIE STEREOIZOMERÓW

Rysunki opisujące konfigurację muszą być sporządzane ze szczególną uwagą. Służą temu zalecenia wydane w 1996 roku (odn. 37). Nowy zestaw zaleceń proponuje obecnie dokument zatytułowany ‘Graphical representation of stereochemical configuration, IUPAC Recommendations 2006’ (odn. 38). ‘Graficzny zapis konfiguracji stereochemicznej, IUPAC, Zalecenia 2006’.

W ogólności zwykła linia opisuje wiązania leżące dokładnie w płaszczyźnie rysunku. Wiązania z atomami leżącymi powyżej tej płaszczyzny przedstawiane są jako zaczerniony klin  (startuje się od atomu leżącego w płaszczyźnie rysunku usytuowanego na ostrzu klina); wiązania zaś z atomami usytuowanymi poniżej tej płaszczyzny przedstawia się jako przerywany klin  interpretowany analogicznie do klina zaczernionego (startuje się od atomu leżącego w płaszczyźnie rysunku usytuowanego na ostrzu klina). Jeżeli konfiguracja nie jest znana, wówczas fakt ten wyraźnie zaznacza się przy użyciu falistej linii o stałej amplitudzie . W taki sposób rysuje się wiązania w niniejszej książce z wyjątkami występującymi w dziedzinie związków naturalnych, omówionymi dokładnie w rozdziale P-10 dla węglowodanów.

W niniejszym rozdziale pojedynczy zapis graficzny opisuje konfigurację absolutną chiralnej cząsteczki.

P-91.2 STEREODESKRYPTORY

Konfigurację związku organicznego wskazuje w sposób systematyczny jeden lub więcej afiksów dodanych do nazwy, która sama w sobie nie określa konfiguracji; takie afiksy nazywa się ‘stereodeskryptorami’.

P-91.2.1 Zalecane stereodeskryptory**P-91.2.2 Pomijanie stereodeskryptorów****P-91-2.1 Zalecane stereodeskryptory**

Stereodeskryptory dzieli się na dwa typy:

P-91.2.1.1 Stereodeskryptory Cahna-Ingolda-Preloga (CIP)**P-91.2.1.2 Stereodeskryptory nie będące stereodeskryptorami CIP****P-91.2.1.1 Stereodeskryptory Cahna-Ingolda-Preloga (CIP)**

Wybrane stereodeskryptory opisane w systemie pierwszeństwa Cahna-Ingolda-Preloga (CIP) nazywane ‘stereodeskryptorami CIP’, zalecane są przy wskazywaniu konfiguracji związków organicznych, jak opisano i poparto przykładami w rozdziale niniejszym, a także stosowano w rozdziałach od P-1 do P-8 oraz w nomenklaturze związków naturalnych w rozdziale P-10. Następujące stereodeskryptory używane są jako stereodeskryptory preferowane (patrz P-92.1.2):

- (a) ‘*R*’ i ‘*S*’ przy opisie konfiguracji absolutnej tetrakoordynacyjnych (zawierających cztery ligandy) centrów chiralności;
- (b) ‘*r*’ i ‘*s*’ przy opisie konfiguracji absolutnej centrów pseudoasymetrycznych;
- (c) ‘*M*’ i ‘*P*’ w opisie konfiguracji absolutnej indywiduum aksjalnego lub planarnego ‘przy użyciu reguły helisowości’;
- (d) ‘*m*’ i ‘*p*’ w opisie konfiguracji absolutnej pseudoasymetrycznej indywiduum aksjalnego lub planarnego przy użyciu reguły helisowości;
- (e) ‘*seqCis*’ i ‘*seqTrans*’ przy opisie konfiguracji enancjomorficznych wiązań podwójnych.

Przy określaniu konfiguracji względnej stereodeskryptor ‘*rel*’ połączony z ‘*R*’ lub ‘*S*’ jest preferowany w stosunku do stereodeskryptorów ‘*R**’ lub ‘*S**’. Racematy opisuje się deskryptorem ‘*rac*’, który jest preferowany w stosunku do stereodeskryptorów ‘*RS*’ lub ‘*SR*’.

W nomenklaturze ogólnej zalecane są następujące stereodeskryptory’:

- ‘*R_a*’ i ‘*S_a*’ przy określaniu konfiguracji indywiduów molekularnych o chiralności aksjalnej;
- ‘*R_p*’ i ‘*S_p*’ przy określaniu konfiguracji indywiduów molekularnych o chiralności planarnej;
- ‘*r_a*’ i ‘*s_a*’ przy określaniu konfiguracji pseudoasymetrycznych osi stereogenicznych;
- ‘*r_p*’ i ‘*s_p*’ przy określaniu konfiguracji pseudoasymetrycznych płaszczyzn stereogenicznych;

Stereodeskryptory CIP pisane dużą literą zmieniają się w wyniku operacji odbicia w lustrze (tzn. ‘*R*’ przechodzi w ‘*S*’ i ‘*S*’ przechodzi w ‘*R*’), natomiast stereodeskryptory CIP pisane małą literą są niezmiennie względem operacji lustrzanego odbicia (tzn. ‘*r*’ pozostaje ‘*r*’, zaś ‘*s*’ pozostaje ‘*s*’). Są one zapisywane kursywą, aby zaznaczyć, że w porządku alfanumerycznym nie są one brane pod uwagę w pierwszej kolejności (patrz P-16.6).

P-91.2.1.2 Stereodeskryptory nie będące stereodeskryptorami CIP

Stereodeskryptory nie będące stereodeskryptorami CIP dzielą się na dwie kategorie:

- P-91.2.1.2.1 Stereodeskryptory stosowane w nomenklaturze podstawnikowej;
- P-91.2.1.2.2 Stereodeskryptory stosowane w nomenklaturze związków naturalnych opisane w rozdziale P-10.

P-91.2.1.2.1 Stereodeskryptory używane jako stereodeskryptory preferowane oraz używane w ogólnej nomenklaturze

Stereodeskryptory używane w systematycznych nazwach podstawnikowych przy określaniu konfiguracji w preferowanych nazwach IUPAC oraz używane w nomenklaturze ogólnej (niektóre z nich zalecane są tylko w nomenklaturze ogólnej):

(a) Stereodeskryptory używane w preferowanych nazwach IUPAC

- (i) ‘*E*’ i ‘*Z*’ przy opisie konfiguracji diastereomorficznych alkenów $R^1R^2C=CR^3R^4$ ($R^1 \neq R^2$, $R^3 \neq R^4$ ale ani R^1 ani R^2 nie musi być różne od R^3 lub R^4), kumulenów $R^1R^2C[=C]_nCR^3R^4$, układów na przykład $R^1R^2C=NOH$ i $HON=C\{[CH_2]_n\}C=NOH$.

Grupę o wyższym pierwszeństwie spośród grup połączonych z jednym końcowym podwójnie związanym atomem alkenu, oksymu etc. lub kumulenu (tzn. R^1 lub R^2) porównuje się z grupą o wyższym pierwszeństwie spośród grup połączonych z drugim podwójnie związanym atomem (tzn. R^3 lub R^4). Stereoizomer określa się jako ‘*Z*’ (zusammen = razem) jeżeli obie te grupy leżą po tej samej stronie płaszczyzny odniesienia przechodzącej przez podwójne wiązanie i prostopadłej do płaszczyzny zawierającej wiązania łączące te grupy z atomami węgla tworzącymi podwójne wiązanie. Drugi z izomerów określa się jako ‘*E*’ (entgegen = przeciwny). Deskryptory te mogą być stosowane do struktur z ułamkowym rzędem wiązania, zawierającym się w przedziale między jeden i dwa; a także do podwójnych wiązań łączących pierwiastki inne niż węgiel.

(ii) ‘A’ i ‘C’ przy opisie absolutnej konfiguracji centrów stereogenicznych pentakoordynacyjnych (zawierających pięć ligandów, jak w przypadku bipiramidy trygonalnej lub piramidy kwadratowej) i heksakoordynacyjnych (zawierających sześć ligandów, jak w przypadku oktaedru).

(b) Następujące stereodeskryptory zalecane są w ogólnej nomenklaturze:

(i) ‘*cis*’, ‘*trans*’ i ‘*r*’, ‘*c*’, ‘*t*’ używane są, odpowiednio przy określaniu konfiguracji diastereomorficznych podwójnych wiązań (patrz P-93.4.2.1.1) oraz względnej konfiguracji związków alicyklicznych (patrz P-93.5.1.3);

(ii) ‘*endo*’, ‘*egzo*’, ‘*syn*’ i ‘*anti*’ używane są przy określaniu konfiguracji względnej w niektórych pierścieniowych układach von Baeyera (patrz P-93.5.2.2.1).

(c) Stereodeskryptory nie zalecane już w systematycznej nomenklaturze podstawnikowej ale używane w nomenklaturze związków naturalnych (patrz rozdział P-10):

(i) Deskryptory ‘D’ i ‘L’ używane przy opisie konfiguracji węglowodanów (odn. 27 i P-102), aminokwasów i peptydów (odn. 18 i P-103) oraz cyklotoli (odn. 39 i P-104);

(ii) Deskryptory ‘*erythro*’ i ‘*treo*’, używane są w systematycznej nomenklaturze węglowodanów na równi z takimi deskryptorami jak ‘*arabino*’ i ‘*gluko*’ (patrz odn. 27 i P-102);

(iii) Stereodeskryptory ‘ α ’, ‘ β ’ używane są w nomenklaturze związków naturalnych przy opisie konfiguracji absolutnej alkaloidów, terpenów oraz terpenoidów, steroidów i innych związków opisanych w P-101;

(iv) Stereodeskryptory ‘*cis*’, ‘*trans*’ oraz ‘*all-E*’ i ‘*all-trans*’ używane są w nomenklaturze karotenoidów i związków o podobnej strukturze (patrz odn. 40 i P-101.6);

(v) Deskryptor ‘*mezo*’ używany jest w nomenklaturze węglowodanów do opisu związków takich, jak alditole i kwasy aldarowe, które są symetryczne i tym samym optycznie nieczynne (patrz P-102.5.6.6.5);

(vi) Stereodeskryptor ‘*ambo*’ opisuje powstawanie stereoizomerów w reakcji niestereogenicznego centrum chiralnej cząsteczki lub reakcji związku chiralnego ze związkiem racemicznym, które zwykle nie tworzą mieszaniny 50:50. Aby to zaznaczyć używa się przedrostka ‘*ambo*’ (patrz P-93.1.4 i P-103.3.4).

W preferowanych nazwach IUPAC stereodeskryptor musi być poprzedzony lokantem, który określa każdą jednostkę stereogeniczną, jak to podano w rozdziale P-91.3. Gdy konfiguracja nie jest znana albo musi pozostać nieokreślona z uwagi na brak homogeniczności konfiguracyjnej, używa się pisanego kursywą symbolu ‘ ξ ’ lub ‘ Ξ ’ poprzedzonego niezbędnym lokantem (patrz P-91.3). Symbol ‘ ξ ’ (mała grecka litera ‘ksi’) zastępuje stereodeskryptory CIP pisane małą literą, takie jak ‘*r*’, ‘*s*’, ‘*m*’, ‘*p*’. Zaś symbol ‘ Ξ ’ (duża grecka litera ‘ksi’) zastępuje stereodeskryptory CIP pisane dużą literą, takie jak ‘*R*’, ‘*S*’, ‘*M*’, ‘*P*’ oraz stereodeskryptory nie będące stereodeskryptorami CIP: ‘*E*’, ‘*Z*’, ‘*seqCis*’ i ‘*seqTrans*’.

P-91.2.2 Pomijanie stereodeskryptorów

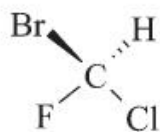
Pomijanie stereodeskryptorów opisujących wiązania podwójne zalecane jest w przypadku od trój- do siedmioczłonowych związków alicyklicznych, w których każde wiązanie podwójne ma ustanowioną konfigurację – ‘Z’ w przypadku węglowodorów oraz ‘Z’ lub ‘E’ w zależności od budowy ligandów otaczających wiązanie podwójne (patrz P-93.5.1.4.1.). Nazwy takie jak cykloheksen czy cyklohepta-1,3,5-trien są jednoznaczne i dodanie stereodeskryptora ‘Z’ nie wnosiloby żadnej dodatkowej informacji. W ośmioczłonowych pierścieniach użycie stereodeskryptora ‘Z’ lub ‘E’ z odpowiednim lokantem jest niezbędne w preferowanych nazwach IUPAC związków zawierających jedno wiązanie podwójne, takich jak (Z)-cyklookten i (E)-cyklookten, nie jest niezbędne natomiast w odpowiednich: di-, tri- lub tetraenie takim jak 1,3,5,7-cyklooktatetraen. Począwszy od pierścieni dziewięcioczłonowych używanie stereodeskryptorów jest już niezbędne. Pomijanie stereodeskryptorów jest także zalecane w nazwach układów von Baeyera (P-93.5.2.3), nazwach związków ‘spiro’ (P-93.5.3.3.), układów skondensowanych (P.93.5.4), układów cyklofanu (P.93.5.5.3) oraz zespołach identycznych pierścieni i układów pierścieni (P-93.5.7).

P-91.3 NAZYWANIE STEREOIZOMERÓW

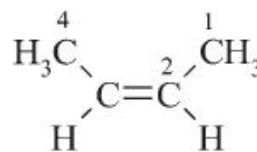
Stereodeskryptory dodaje się do nazwy konstruowanej zgodnie z procedurą tworzenia preferowanych nazw IUPAC opisaną w rozdziale P-59.1. Zasady wyrażone w regule E-0 z. (odn. 1) i w regule R-7.0 (odn.2) mówiące, że ‘stereodeskryptory nie zmieniają nazwy ani numeracji związku wynikającej z zasad, reguł i konwencji opisanych w niniejszych zaleceniach’ pozostaje tu ciągle ważna – szczególnie dla preferowanych nazw IUPAC. Zagnieżdżanie symboli mogłoby bowiem zmienić wzór zagnieżdżania ustalony wcześniej przed wprowadzeniem tych afiksów. Kwestię tę omawia i ilustruje P-91.6.

W preferowanych nazwach IUPAC stereodeskryptory umieszcza się bezpośrednio przed tą częścią nazwy, której one dotyczą. Przed całą nazwą umieszcza się je wtedy, gdy dotyczą całego związku macierzystego; umieszcza się je w nawiasie z następującym po nim myślnikiem. Gdy dotyczą one podstawników, umieszczane są przed odpowiadającym podstawnikowi przedrostkiem. Poprzedzane są liczbowym lub literowym lokantem, opisującym pozycję jednostki stereogenicznej, której ten lokant dotyczy. Stosuje się tu ogólne zasady numeracji (patrz P-14.4).

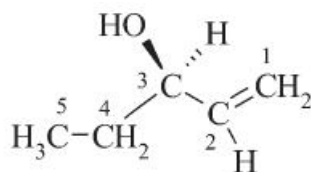
Przykłady:



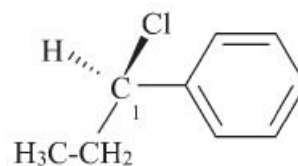
(R)-bromo(chloro)fluorometan (PIN)



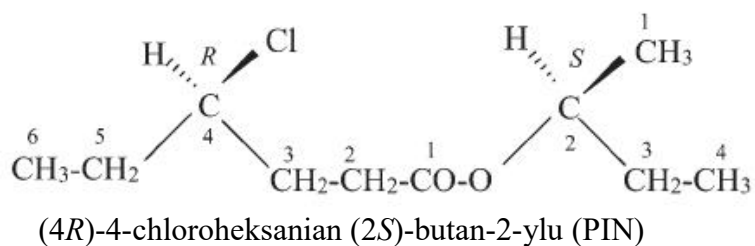
(2Z)-but-2-en (PIN)



(3R)-pent-1-en-3-ol (PIN)
(patrz P-92.2.1.2.1)

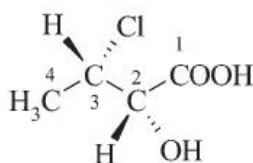


[(1R)-1-chloropropyl]benzen (PIN)

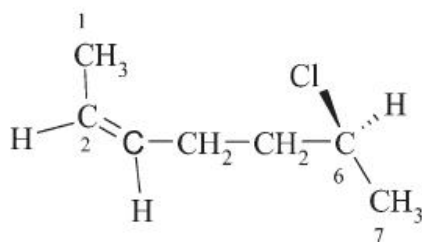


Gdy cząsteczka zawiera więcej niż jedną jednostkę stereogeniczną, opisaną wyżej procedurę stosuje się do każdej z tych jednostek a konfigurację struktury macierzystej wyraża się w postaci zbioru symboli. W nazwach związków symbole te wraz z ich lokantami zapisuje się w nawiasie i rozdziela przecinkami, po nawiasie umieszcza się myślnik i całość umieszcza przed kompletną nazwą lub nazwą podstawnika. Użyte stereodeskryptory umieszcza się w nazwie w rosnącym porządku odpowiadających tym deskryptorom lokantów.

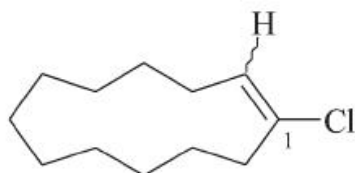
Przykłady:



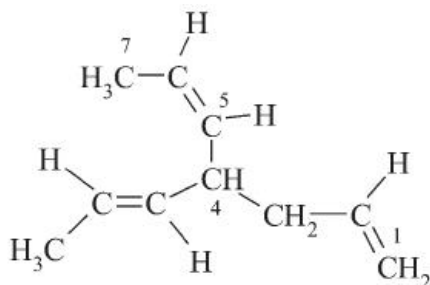
kwas (2*S*,3*S*)-3-chloro-2-hydroksybutanowy (PIN)



(2*Z*,6*S*)-6-chlorohept-2-en (PIN) (numerowanie – patrz P-14.4)



(1*E*)-1-chlorocyklododek-1-en (PIN)



(5*Z*)-4-[(1*E*)-prop-1-en-1-yl]hepta-1,5-dien (PIN)

Uwaga! Ponieważ wzór ilustruje jedynie wiązania podwójne, nazwa nie zawiera stereodeskryptora centrum chiralności, którym jest tu atom węgla 'C-4'.

P-92 SYSTEM PIERWSZEŃSTWA CAHNA-INGOLDA-PRELOGA (CIP) I REGUŁY SEKWENCJI

- P-92.1 System Cahna-Ingolda-Preloga (CIP). Ogólna metodologia
- P-92.2 Reguła sekwencji **1**
- P-92.3 Reguła sekwencji **2**
- P-92.4 Reguła sekwencji **3**
- P-92.5 Reguła sekwencji **4**
- P-92.6 Reguła sekwencji **5**

P-92.1 SYSTEM CAHNA-INGOLDA-PRELOGA (CIP): OGÓLNA METODOLOGIA

- P-92.1.1 Jednostki stereogeniczne
- P-92.1.2 Reguły przypisywania konfiguracji
- P-92.1.3 Reguły sekwencji
- P-92.1.4 Hierarchiczne grafy skierowane (digrafy)¹
- P-92.1.5 Eksploracja hierarchicznych digrafów
- P-92.1.6 Ranking ligandów – zastosowanie pięciu reguł sekwencji

P-92.1.1 Jednostki stereogeniczne

Jednostką stereogeniczną (tzn. jednostką generującą stereoizomerię) jest ugrupowanie w obrębie molekularnego indywiduum, które można uznać za generujące stereoizomerię. W każdej chiralnej cząsteczce musi być obecna przynajmniej jedna jednostka stereogeniczna. Nie jest jednak odwrotnie – cząsteczka, w której obecne są jednostki stereogeniczne nie musi być chiralna. W preferowanych nazwach IUPAC wszystkie jednostki stereogeniczne muszą być dokładnie określone, chyba że istnieje możliwość pominięcia tego uszczegółowienia na podstawie uwarunkowań omówionych w P-91.2.2.

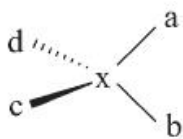
Chiralność jest własnością obiektu (a tym samym własnością molekularnego indywiduum), polegającą na nienakładalności na swoje odbicie lustrzane. Jeżeli obiekt (indywiduum molekularne) jest nakładalny na swoje odbicie lustrzane, określa się go jako ‘achiralny’. Większość pojęć związanych z zagadnieniem konfiguracji i omawianych w tym rozdziale jest zdefiniowana w literaturze źródłowej (odn. 37).

Podstawowe typy jednostek stereogenicznych obecnych w indywiduach molekularnych zawierających atom mające nie więcej niż cztery ligandy omówione są niżej:

- (a) Centrum chiralności. Ugrupowanie atomów złożone z atomu centralnego ‘X’ i rozróżnialnych ligandów ‘a’, ‘b’, ‘c’ i ‘d’, takie, że zamiana miejscami dowolnych dwóch spośród ligandów ‘a’, ‘b’, ‘c’ i ‘d’ prowadzi do stereoizomeru (patrz także P-93.5.3.2).

¹¹ Graf skierowany, w języku angielskim directed graph, w skrócie digraph.
Proponujemy używanie spolszczonej wersji skrótu: digraf.

Przykład:



centrum chiralności oznaczane jako '*R*' dla sekwencji: ' $a > b > c > d$ '

(b) Oś chiralności. Oś, wzdłuż której usytuowany jest zbiór ligandów w sposób prowadzący do trwałego uporządkowania przestrzennego, nienakładalnego na swoje odbicie lustrzane. Przykładowo: w allenie $abC=C=Ccd$ oś chiralności wyznaczona jest przez wiązania $C=C=C$, zaś w *orto*-podstawionej pochodnej 1,1'-bifenylu atomy '*C*-1', '*C*-1'', *C*-4 i '*C*-4'' leżą na osi chiralności [patrz odn.37].

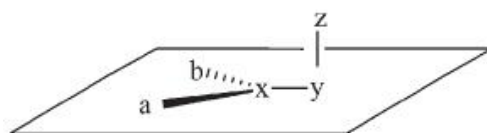
Przykład:



oś chiralności oznaczana jako '*M*' dla sekwencji: ' $a > b$ ' i ' $m > n$ '

(c) Płaszczyzna chiralności. Planarna jednostka '*a*-*x*-*b*' połączona z sąsiednim fragmentem cząsteczki wychylonym z tej płaszczyzny wiązaniem *y*-*z*, co skutkuje ograniczonym skręceniem powodującym, że płaszczyzna ta nie może znaleźć się w płaszczyźnie symetrii.

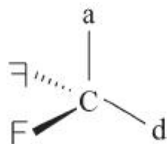
Przykład:



płaszczyzna chiralności oznaczana jako '*M*' dla sekwencji: ' $a > b$ '

(d) Jednostki stereogeniczne nazywają się pseudoasymetrycznymi (centrum, oś lub płaszczyzna) jeżeli mają rozróżnialne ligandy '*a*', '*b*', '*c*' i '*d*', z których dwa i tylko dwa są wzajemnymi nienakładalnymi odbiciami lustrzanymi (są enancjomorficzne). Te enancjomorficzne ligandy oznacza się symbolami: ' $\overline{r}$ ' i ' $\overline{s}$ ' zgodnie z propozycją Preloga i Helmchena (patrz odn. 36). Stereodeskryptory '*r/s*' i '*m/p*' opisujące pseudoasymetryczne jednostki stereogeniczne są niezmiennie względem operacji odbicia lustrzanego (na przykład '*r*' pozostaje '*r*' a '*s*' pozostaje '*s*') ale przechodzą w siebie nawzajem w wyniku zamiany miejscami dowolnych dwóch ligandów ('*r*' staje się '*s*', zaś '*s*' staje się '*r*'). Do opisu pseudoasymetrycznych jednostek stereogenicznych używa się stereodeskryptorów pisanych małą literą.

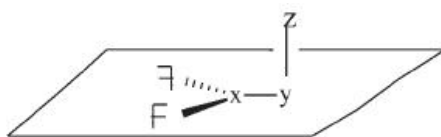
Przykłady:



pseudoasymetryczna jednostka stereogeniczna oznaczana jako '*r*'
dla sekwencji: ' $a > F > \text{d}$ '
(F i d są ligandami enancjomorficznymi)



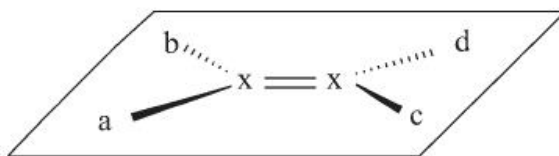
pseudoasymetryczna jednostka stereogeniczna oznaczana jako '*m*'
dla sekwencji: ' $a > b$ i $F > \text{d}$ '
(F i d są ligandami enancjomorficznymi)



pseudoasymetryczna jednostka stereogeniczna oznaczana jako '*m*'
dla sekwencji: $F > \text{d}$
(F i d są ligandami enancjomorficznymi)

(e) Izomery *cis/trans* zawierające podwójne wiązanie. Ugrupowanie składające się z podwójnego wiązania z różnymi ligandami, które umożliwiają wystąpienie izomerii *cis-trans*.

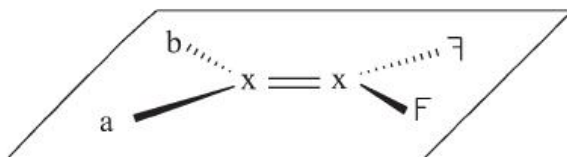
Przykład:



Podwójne wiązanie oznaczane jako '*E*' dla sekwencji: $a > b$ i $d > c$

(f) Enancjomorficzne wiązanie podwójne

Przykład:



enancjomorficzne wiązanie podwójne oznaczane jako
 ‘seqCis’ dla sekwencji: $a > b$ i $F > 7$
 (F i 7 są ligandami enancjomorficznymi)

P-92.1.2 Reguły przypisywania konfiguracji

Rozdział ten opisuje system pierwszeństwa CIP, który został rozwinięty tak, aby obejmować wszystkie związki zawierające atomy o wiązalności do sześciu włącznie dla związków organicznych oraz wszystkie konfiguracje i konformacje tych związków (odn. 34, 35, 36). Jego opis dotyczący sposobu określania konfiguracji i konformacji omawia właśnie niniejszy rozdział.

P-92.1.2.1 Reguła chiralności, stereodeskryptory ‘R’, ‘S’, ‘R_a’, ‘S_a’, ‘R_p’ i ‘S_p’

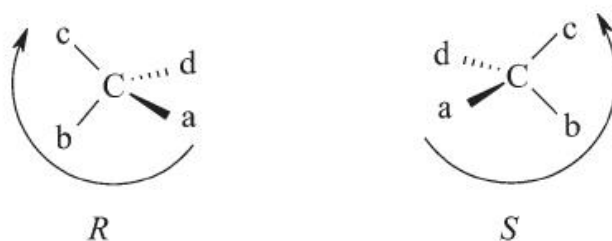
Dla tetraedrycznej jednostki stereogenicznej zawierającej cztery różne ligandy, reguła chiralności opiera się na uporządkowaniu tych ligandów (z łańcuchami i pierścieniami włącznie) w porządku następstwa określanym często jako porządek pierwszeństwa. Do celów niniejszego opisu porządek ten wygodnie jest zapisać ogólnie: $a > b > c > d$, gdzie symbol ‘>’ oznacza: ‘ma pierwszeństwo przed’ lub ‘poprzedza’. Ten porządek następstwa uzyskuje się poprzez konstruowanie ‘hierarchicznych digrafów’ i wykorzystanie opisanych niżej reguł sekwencji.

Reguła chiralności sformułowana została przez Preloga i Helmchena (patrz odn. 36, podrozdział 5.1) w następujący sposób: ‘droga kolejności dla ligandów o największym pierwszeństwie oglądana jest od strony przeciwnej względem ligandu o najmniejszym pierwszeństwie i w zależności od tego, czy droga ta skierowana jest w prawo, czy w lewo, jednostka chiralna oznaczana jest symbolem ‘R’ lub ‘S’, albo – jeżeli jest ona pseudoasymetryczna – symbolem ‘r’ lub ‘s’.

Reguła ta stosuje się do centrów stereogenicznych, stereogenicznych osi i stereogenicznych płaszczyzn.

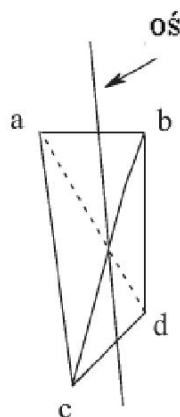
P-92.1.2.1.1 Centra stereogeniczne

Dla sekwencji $a > b > c > d$ dwa enancjomeryczne centra stereogeniczne opisywane są symbolami ‘R’ lub ‘S’ w zależności od sensu chiralności zilustrowanego niżej.

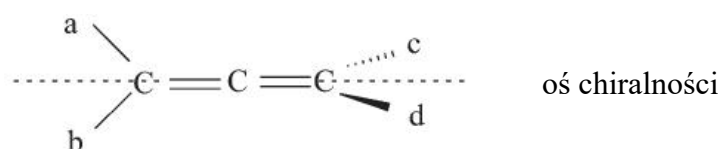


P-92.1.2.1.2 Osie stereogeniczne

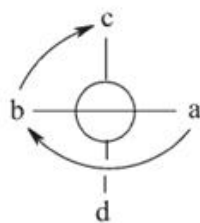
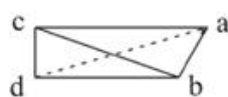
Struktury z osiową chiralnością rozpatrujemy jak wydłużony tetraedr oglądany wzdłuż osi, przy czym kierunek, w którym patrzy się na ten tetraedr nie ma tu znaczenia (patrz podrozdział 2.5.2, odn. 36). Chiralność aksjalna odnosi się do stereoizomerii będącej konsekwencją nie planarnego uporządkowania czterech grup w pary wokół osi chiralności. Oś chiralności jest to oś, wzdłuż której usytuowany jest zbiór ligandów w sposób prowadzący do trwałego uporządkowania przestrzennego, nienakładalnego na swoje odbicie lustrzane. Na przykład: w allenie $abC=C=Ccd$ oś chiralności wyznaczona jest przez wiązania $C=C=C$, a w 2,2',6,6'-czteropodstawionej pochodnej 1,1'-bifenylu atomy: 1, 1', 4, 4' leżą na osi chiralności.



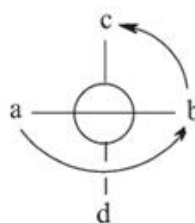
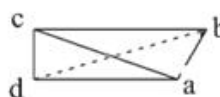
W związkach chiralnych, których chiralność wywodzi się z obecności centrum stereogenicznego niezbędne jest wystąpienie czterech różnych atomów lub grup: 'a', 'b', 'c' i 'd'. W przypadku wydłużonego tetraedru wymóg ten nie jest już potrzebny ze względu na zredukowaną symetrię. Niezbędne jest jedynie, aby 'a' było różne od 'b' zaś 'c' różne od 'd'; tak więc związki zawierające dwie takie same pary ligandów 'a' i 'b' są chiralne, gdy 'a' jest różne od 'b'.



Konfigurację określa się tu przy użyciu deskryptorów 'P' (lub ' R_a ') i 'M' (lub ' S_a ') przypisywanych następująco:



P (lub R_a)

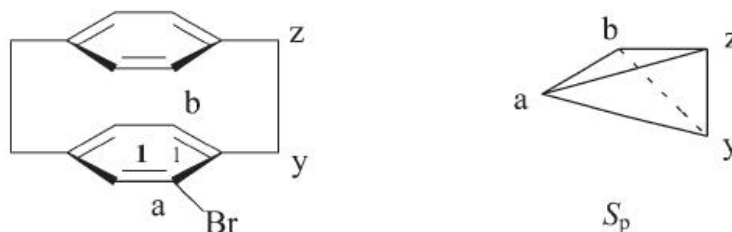


M (lub S_a)

Ligandy (atomy lub grupy) umieszcza się w układzie wydłużonego tetraedru. Wybiera się dwa podstawniki usytuowane wcześniej w szeregu pierwszeństwa – po jednym z każdej pary – przy użyciu reguły sekwencji. Dla par: $a > b$ i $c > d$ chiralność opisuje się symbolem ' P ' (lub ' R_a '), jeżeli droga od ' a ' do ' b ' a następnie do ' c ' odbywa się zgodnie z ruchem wskazówek zegara, gdy patrzy się w kierunku ' d '. Jeżeli odbywa się ona w kierunku przeciwnym, symbolem chiralności jest ' M ' (lub ' S_a ').

P-92.1.2.1.3 Płaszczyzny stereogeniczne

Chiralność planarna jest pojęciem odnoszącym się do stereoizomerii wywodzącej się z usytuowania względem płaszczyzny (płaszczyzny stereogenicznej) grup leżących poza tą płaszczyzną (patrz 2.5.2, odn. 36). Jej przykładem może być atropoizomeria jednopodstawionego cyklofanu, w którym płaszczyzna stereogeniczna jest podstawionym 'amplifikantem fanu' (patrz P-26). Ta konfiguracja jest określana przy użyciu stereodeskryptorów ' R_p ' i ' S_p ' przypisywanych następująco:



Tetraedr (tetraedryczną jednostkę stereogeniczną) uzyskuje się przez połączenie leżących w płaszczyźnie atomów ' a ' i ' b ' z atomami ' y ' i ' z '. Sens chiralności uzyskuje się poprzez ustalenie (w oparciu o konwencjonalne reguły) szeregu pierwszeństwa $a > b > c > d$ czyli $a > b > y > z$ dla podanego wyżej cyklofanu. Tak więc do opisu powyższej konfiguracji używa się deskryptora ' S_p ' i przyporządkowuje się ją atomowi węgla ' $C-1$ '.

P-92.1.2.2 Reguła helisowości: stereodeskryptory ' M ' i ' P '

Helisowość jest sensem chiralności indywiduum molekularnego o kształcie helisy, propelera, śruby [patrz odn. 37]. Reguła 'helisowości' została sformułowana przez Preloga i Helmchena (patrz, 5.1, odn. 36) w następujący sposób: w zależności od tego, czy helisa jest lewo- czy prawoskrętna jest ona definiowana odpowiednio jako 'ujemna' (oznaczana symbolem ' M ') lub 'dodatnia' (oznaczana symbolem ' P ').

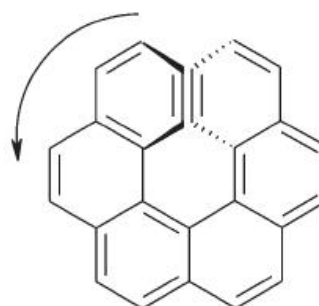
Stosując ten system do opisu konformacji i konfiguracji rozważa się kąt skręcenia między ustalonymi grupami (grupami odniesienia) związanymi z atomami połączonymi tym wiązaniem lub osią. Znak mniejszego kąta skręcenia między grupami odniesienia definiuje sens chiralności helisy (patrz: 'kąt torsyjny' P-94.2).

P-92.1.2.2.1 Oś stereogeniczna

Chiralność heksahelicenów oznaczana jest stereodeskryptorami '*M*' i '*P*'.

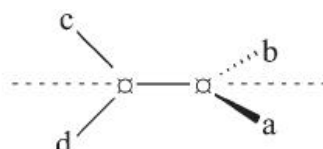
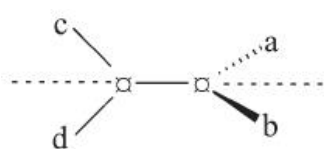


(P)-heksahelicen (PIN)

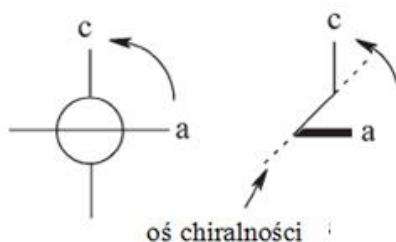


(M)-heksahelicen (PIN)

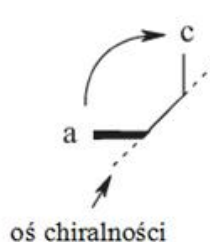
Reguła helisowości może być także stosowana do chiralnych osi w allenach i bifenylach. Patrząc wzdłuż osi chiralności widzi się ligandy uporządkowane w parze. Gdy posuwamy się od bliższego ligandu mającego pierwszeństwo w parze w kierunku dalszego atomu lub grupy mającej pierwszeństwo w parze, chiralność opisuje się symbolem '*M*' wtedy, gdy jest to ruch przeciwny do ruchu wskazówek zegara, zaś symbolem '*P*' wtedy, gdy jest to ruch zgodny z ruchem wskazówek zegara. Stereodeskryptory '*M*' i '*P*' używane są w preferowanych nazwach IUPAC. Najmniejszy lokant na osi stawiany jest przed stereodeskryptorem.



oś chiralności



oś chiralności

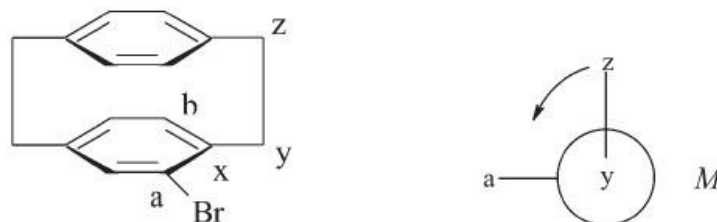
M

oś chiralności

P

P-92.1.2.2.2 Płaszczyzna stereogeniczna

Stereodeskryptory '*M*' i '*P*' przyporządkowywane są w następujący sposób:



Płaszczyzna odniesienia cząsteczki jest opisana poprzez relację: ' $a > b$ '. Element leżący poza płaszczyzną i przyłączony do leżącej w płaszczyźnie osi ' $x - y$ ', oznaczony jest literą ' z '. Gdy ' z ' obraca się do płaszczyzny w kierunku grupy ' a ', która poprzedza grupę ' b ', kąt skręcenia jest ujemny. Podaną wyżej konfigurację opisuje się stereodeskryptorem '*M*'. Najmniejszy lokant w płaszczyźnie odniesienia umieszcza się przed stereodeskryptorem.

P-92.1.2.2.3 Na ogół nie obserwuje się odpowiedniości między stereodeskryptorami '*R/S*' i '*M/P*'. Istotnie, porównując opisaną wyżej konwencję do procesu określania konfiguracji '*R/S*' otrzymujemy: dla osi chiralności '*M*' = '*R*' i '*P*' = '*S*', podczas gdy dla płaszczyzny chiralności relacja jest tu odwrotna: '*M*' = '*S*' i '*P*' = '*R*'.

P-92.1.3 Reguły sekwencji

Aby określić porządek następstwa (poprzedzania) atomów i grup używa się 'reguł sekwencji' (podanych w odn. 34, 35, 36). W tym rozdziale używa się szerszego zbioru reguł zaproponowanego przez autorów: Mata, Lobo, Marshall i Johnson (odn. 41) wraz z modyfikacjami podanymi przez Custera (odn. 42) oraz Hirschmanna i Hansona (odn. 43).

Reguły te oparte są na hierarchicznym porządku właściwości ligandów: właściwościach materialnych i topologicznych ujętych w regułach sekwencji **1** i **2**, właściwościach geometrycznych ujętych w regułach **3** i **4** oraz właściwościach topograficznych ujętych w regule **5**. Właściwości związane z pierwszymi czterema regułami sekwencji są niezmiennie względem operacji lustrzanego odbicia, podczas gdy właściwość związana z regułą piątą w trakcie tej operacji ulega zmianie.

Rozróżnia się ligandy monodentne (monowalencyjne, acykliczne) lub n-dentne (cykliczne), jak podano w P-92.2.1.3.

Reguły sekwencji są hierarchiczne tzn. każda reguła musi być wyczerpująco zastosowana w określonym porządku dopóki nie nastąpi jednoznaczne rozstrzygnięcie:

P-92.1.3.1 Reguła sekwencji **1** składa się z dwóch części:

- (a) większa liczba atomowa poprzedza mniejszą;
- (b) węzeł powtórzonego atomu, któremu odpowiadający węzeł niepowtórzonego atomu jest rdzeniem lub bliższy rdzenia, zajmuje wyższą pozycję niż węzeł powtórzonego atomu, któremu odpowiadający węzeł niepowtórzonego atomu jest dalej od rdzenia.

P-92.1.3.2 Reguła sekwencji **2**

Większa liczba masowa poprzedza mniejszą.

P-92.1.3.3 Reguła sekwencji 3

Przy rozpatrywaniu podwójnych wiązań lub planarnych atomów związanych z czterema ligandami, konfiguracja '*seqcis*' = '*Z*' poprzedza konfigurację '*seqtrans*' = '*E*' a ta z kolei poprzedza niestereogeniczne wiązania podwójne.

P-92.1.3.4 Regułę sekwencji 4 najlepiej jest rozpatrywać w trzech częściach:

- (a) chiralne jednostki stereogeniczne poprzedzają pseudoasymetryczne jednostki stereogeniczne, a te z kolei poprzedzają jednostki niestereogeniczne.
- (b) Gdy dwa ligandy mają różne pary deskryptorów, wówczas ten, w którym pierwsza wybrana para stanowi parę deskryptorów *podobnych*; ma pierwszeństwo przed tym, dla którego odpowiednia para stanowi parę deskryptorów *niepodobnych* (patrz P-92.5.2.1 w kwestii dyskusji i przykładów dotyczących tej reguły)
 - (i) parami deskryptorów *podobnych* są: '*RR*', '*SS*', '*MM*', '*PP*', '*RM*', '*SP*', '*seqCis/seqCis*', '*seqTrans/seqTrans*', '*RseqCis*', '*SseqTrans*', '*MseqCis*', '*PseqTrans*' ...;
 - (ii) parami deskryptorów *niepodobnych* są: '*RS*', '*MP*', '*RP*', '*SM*', '*seqCis/seqTrans*', '*RseqTrans*', '*SseqCis*', '*PseqCis*', '*MseqTrans*'....
- (c) '*r*' poprzedza '*s*' a '*m*' poprzedza '*p*'

P-92.1.3.5 Reguła sekwencji 5

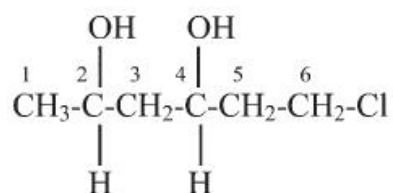
Atom lub grupa opisana deskryptorem '*R*', '*M*' i '*seqCis*' mają pierwszeństwo przed atomami lub grupami enancjomorficznymi względem nich, opisanymi deskryptorami '*S*', '*P*' lub '*seqTrans*'.

P-92.1.4 Hierarchiczne digrafy

Celem ustalenia porządku poprzedzania ligandów w jednostce stereogenicznej, atomy tej jednostki ustawiane są w diagram hierarchiczny zwany 'digrafem' złożonym z różnych gałęzi (patrz 3 w odn. 36) reprezentujących ligandy. Digraf należy utworzyć dla każdej jednostki stereogenicznej i – gdy w cząsteczce występuje kilka grup stereogenicznych – należy utworzyć kilka digrafów. Każdy atom tworzący szkielet cząsteczki musi być ponumerowany albo przy użyciu zasad numerowania systematycznego stosowanych w nomenklaturze związków organicznych, albo przy zastosowaniu umownego sposobu numerowania, do wyłącznego użytku w regułach pierwszeństwa grup opisanych w P-92.1.6. Osobne reguły stosuje się do cząsteczek acyklicznych, osobne – do podwójnych i potrójnych wiązań i osobne – do cząsteczek cyklicznych.

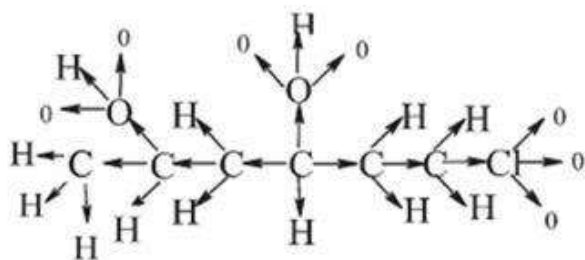
P-92.1.4.1 Cząsteczki acykliczne

Digrafy odpowiadające cząsteczce 6-chloroheksano-2,4-diolu podano niżej:

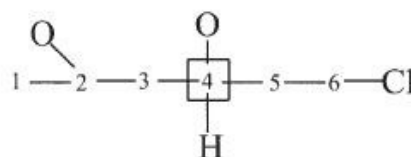
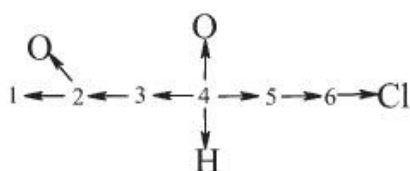


6-chloroheksano-2,4-diol (PIN)

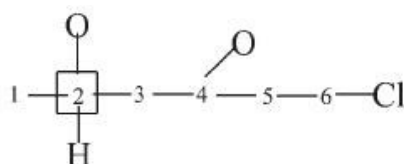
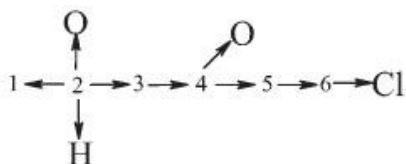
Kompletny digraf opisuje wszystkie monodentne ligandy; aby zapewnić tetraligandowość wszystkich atomów oprócz atomu H, wprowadzono 'atomy fantomalne'. Atomy te mają liczbę atomową równą zero i oznaczane są symbolem '0'. Takie kompletne digrafy użyteczne są w złożonych przypadkach, jednak w większości wypadków dla prostych związków wystarczające są digrafy uproszczone; podają one istotne informacje niezbędne dla uporządkowania ligandów. Niżej przedstawiono dwa typy uproszczonych digrafów, w których symbole atomów szkieletowych zastępuje się lokantami używanymi do opisu cząsteczki. Atomy wodoru i atomy fantomalne pomija się. Graf po prawej stronie, bez strzałek, używany będzie w całym niniejszym rozdziale, z wyraźnym jednak zaznaczeniem, której opisywanej jednostki stereogenicznej on dotyczy.



kompletny digraf dla centrum 4



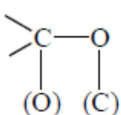
uproszczony digraf dla centrum 4

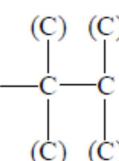


uproszczony digraf dla centrum 2

P-92.1.4.2 Wiązania podwójne i potrójne

Użycie reguł sekwencji polega na eksplorowaniu wzdłuż wiązań. Aby uniknąć teoretycznych dyskusji na temat natury wiązań, używa się zapisów klasycznych. Podwójne i potrójne wiązania rozdziela się odpowiednio na dwa lub na trzy wiązania.

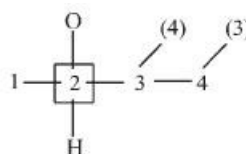
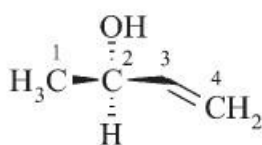
Grupa $>C=O$ traktowana jest jako  gdzie (O) i (C) przedstawiają powtórzone atomy na drugim końcu podwójnego wiązania.

Podobnie grupa $-C\equiv CH$ traktowana jest jako  gdzie (C) są zapisem powtórzonych atomów leżących na drugim końcu potrójnego wiązania.

Zaś grupa $\text{—C}\equiv\text{N}$ traktowana jest jako $\begin{array}{c} \text{(N)} \quad \text{(C)} \\ | \quad | \\ \text{—C—N} \\ | \quad | \\ \text{(N)} \quad \text{(C)} \end{array}$ gdzie (C) i (N) są zapisem powtórzonych atomów leżących na drugim końcu potrójnego wiązania.

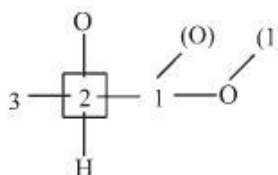
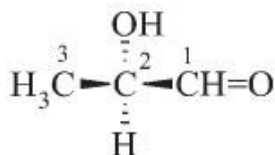
Powtórzone są jedynie atomy połączone wzajemnie podwójnym wiązaniem, a nie grupy, które są z nimi związane. Powtórzone atomy mogą być zatem postrzegane jako powiązane z trzema atomami fantomalnymi o liczbie atomowej równej zero. Takie podejście może być pomocne przy rozstrzyganiu pierwszeństwa w bardziej skomplikowanych przypadkach.

Niżej podano uproszczony digraf odpowiadający nienasyconemu alkoholowi, którym jest but-3-en-2-ol (PIN).



uproszczony digraf zawierający atomy powtórzone

Niżej podano digraf odpowiadający cząsteczce 2-hydroksypropanalu (PIN):

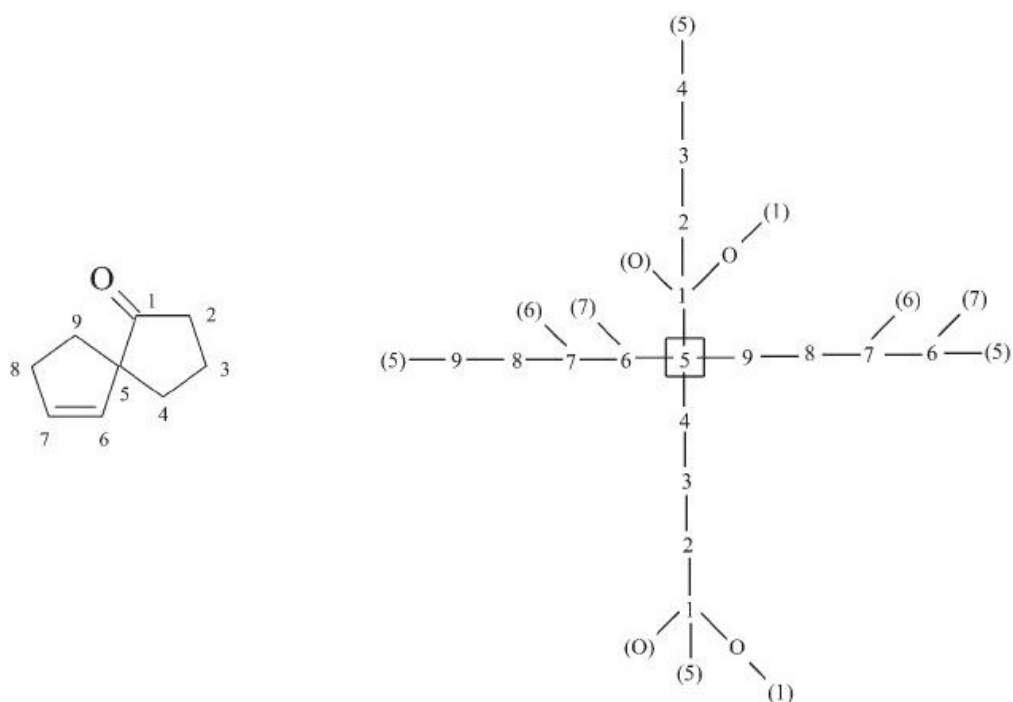


uproszczony digraf pokazujący atomy powtórzone

P-92.1.4.3 Nasycone pierścienie i układy pierścieni

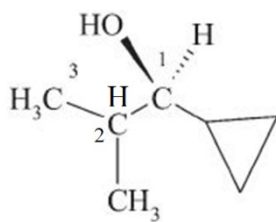
Metodologia przekształcania wzoru konstytucyjnego cyklicznej cząsteczki w acykliczny digraf została przedstawiona przez Preloga i Helmchena (patrz 3.2, odn. 36).

Aby uzyskać acykliczny digraf jednostki stereogenicznej, multidentny ligand przekształca się w n ligandów monodentnych, pozostawiając w każdym przypadku nienaruszone jedno wiązanie z rdzeniem i rozszczepiając pozostałe $n-1$ wiązań. Tym samym na końcu każdej z n gałęzi przyłączony jest powtórzony atom rdzenia (podobnie, jak w przypadku wiązań wielokrotnych opisanych w P-92.1.4.2).

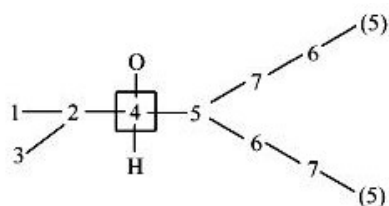


uproszczony digraf dla centrum 5

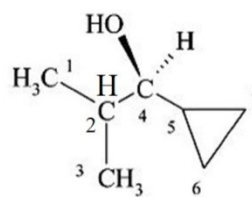
W ligandach jednostki stereogenicznej zawierającej pierścienie, każdy pierścień otwiera się bezpośrednio za pierwszym napotkanym atomem należącym do pierścienia, na każdej drodze zaczynającej się od atomu rdzenia. Jedno wiązanie pozostaje nienaruszone, gdy drugie jest rozszczerzone. Na końcach tak utworzonych dwóch gałęzi przyłączony jest powtórzony pierwszy napotkany atom pierścienia.



(1R)-1-cyklopropylo-2-metylopropan-1-ol (PIN)



uproszczony digraf dla centrum 4

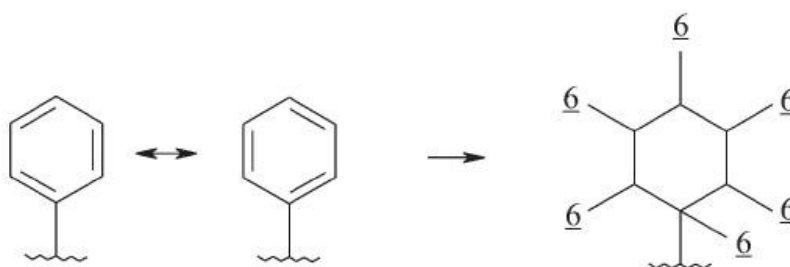


numeracja do uproszczonego digrafu

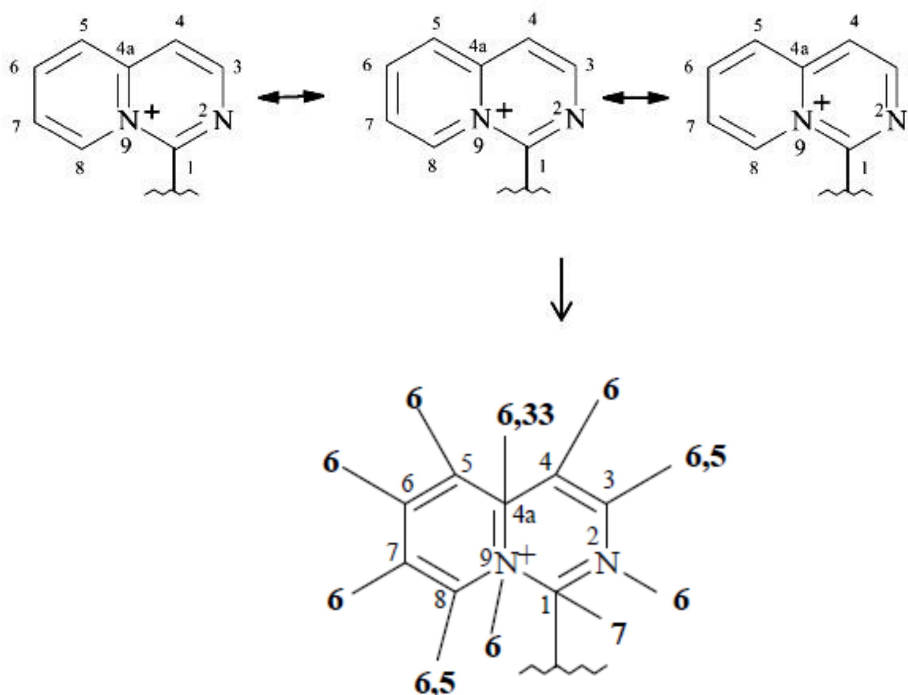
P-92.1.4.4 Pierścienie i zespoły pierścieni mancude

Pierścienie mancude, to znaczy pierścienie lub zespoły pierścieni zawierające maksymalną liczbę nieskumulowanych wiązań podwójnych, zapisuje się jako struktury Kekulego. Dla związków heterocyklicznych typu mancude każdemu powtórnemu atomowi przypisuje się liczbę atomową, która jest średnią arytmetyczną tych liczb, które otrzymałoby się, gdyby podwójne wiązanie znajdowało się w każdej z możliwych pozycji. Dla węglowodorów mancude nie ma znaczenia której struktury Kekulego się używa, ponieważ rozdzielanie podwójnych wiązań daje ten sam rezultat we wszystkich przypadkach.

Liczba atomowa 6 występuje zawsze, jak to widać w przypadku grupy fenyłowej

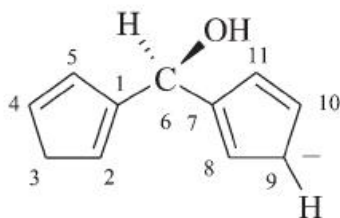


Natomiast w sytuacji, gdy w cząsteczce występują na przykład atomy azotu:

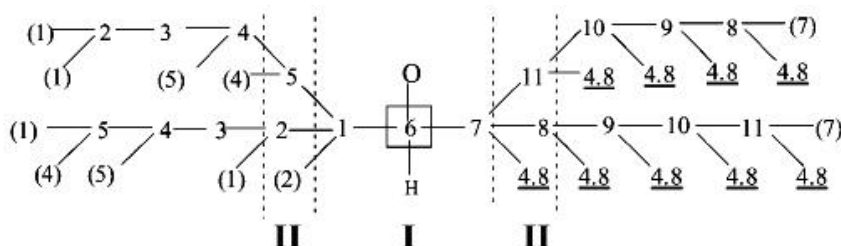


Omówienie: Atom 'C-1' jest połączony wiązaniem podwójnym z jednym lub drugim atomem azotu; nie jest natomiast połączony z atomem węgla stąd przypisany mu powtórzony atom ma liczbę atomową 7 (l.a. atomu azotu). Atom 'C-3' połączony jest wiązaniem podwójnym z atomem węgla 'C-4' (l.a. 6) i z atomem azotu 'N-2' (l.a. 7), stąd odpowiadający mu powtórzony atom ma liczbę atomową równą 6,5; podobnie jest dla atomu węgla 'C-8'. Jednak atom 'C-4a' może być połączony wiązaniem podwójnym z atomem 'C-4', 'C-5' lub 'N-9', zatem odpowiadający mu atom powtórzony ma liczbę atomową równą 6 1/3.

Przykład:



3-[(*S*)-(cyklopenta-1,4-dien-1-ylo)(hydroksy)metylo]cyklopenta-2,4-dien-1-id (PIN)



uproszczony digraf pokazujący starszeństwo gałęzi 'C-1' nad gałęzią 'C-7'; w sferze **II** liczba atomowa 6 dla 'C-2' > 4,8, co prowadzi do przypisania 'C-6' konfiguracji '*S*'.

Omówienie: Dla ligandu zlokalizowanego po prawej stronie należy rozważyć pięć różnych struktur Kekulego dla każdego atomu węgla pierścienia. Cztery z tych atomów są połączone wiązaniem podwójnym z innym atomem węgla pierścienia, zaś w przypadku piątego atomu należy wziąć pod uwagę parę elektronową o liczbie atomowej równej zero. Zatem $4 \times 6 + 0 = 24$; $24/5 = 4,8$ – taką liczbę atomową należy przypisać każdemu atomowi węgla w ligandzie zlokalizowanym po prawej stronie.

P-92.1.5 Eksploracja hierarchicznego digrafu

Digrafy konstruuje się po to, aby ukazać ranking atomów pod względem ich topologicznej odległości rozumianej jako liczba wiązań dzielących rozpatrywany atom od rdzenia (czyli od 'centrum') jednostki stereogenicznej, a następnie oceny ich pierwszeństwa w oparciu o reguły sekwencji (patrz 3.2, odn. 36).

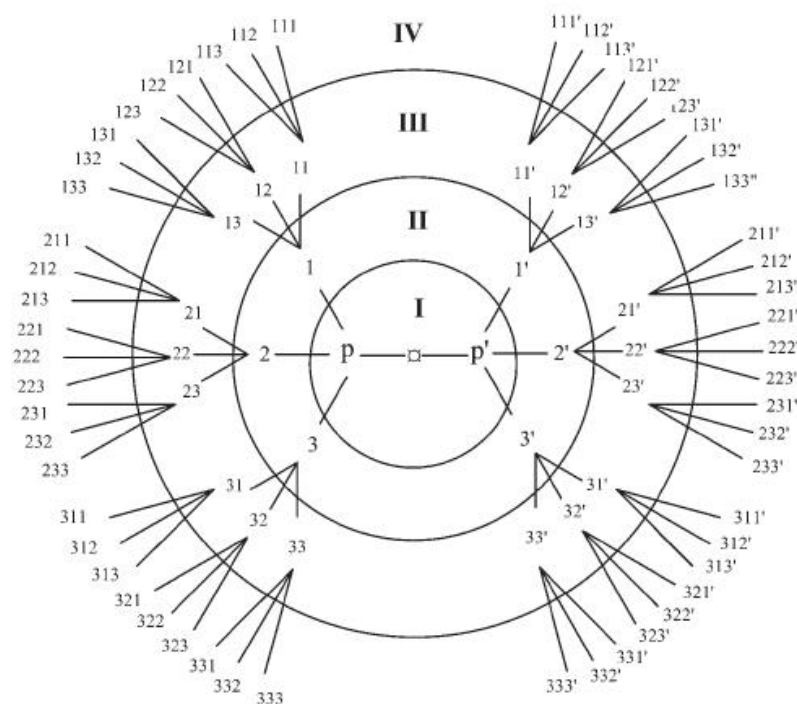
(a) Atomy zlokalizowane są w sferach, przy czym atomy tak samo odległe od rdzenia jednostki stereogenicznej znajdują się w tej samej sferze. Sfery oznacza się symbolami:

I, II, III, IV – jak to ilustruje **Rys.1**. Pierwsza sfera zawiera atomy bliższe centrum: 'p' i 'p'. Atomy zawarte w sferze **II** mają numery: '1, 2, 3' i '1', 2, 3'. Atomy zawarte w sferze **III** mają numery '11', '12', '13', '21', '22', '23'..... '11', '12', '13'.... itd dla każdej następnej sfery. Pokazane na rysunku gałęzie nie muszą występować w każdej cząsteczce.

(b) Atomy *n*-tej sfery poprzedzają atomy sfery *n*+1-szej. (reguła rankingu **1**).

(c) Ranking każdego z atomów *n*-tej sfery zależy przede wszystkim od rankingu w tej samej gałęzi w sferze *n*-1 – szej a następnie od kolejności wynikającej z zastosowania do niego reguł sekwencji; im mniejszy numer tym wyższy względny ranking (reguła rankingu **2**).

(d) Atomy n -tej sfery, mające to samo miejsce w rankingu (względem atomów sfery $n-1$ w tej samej gałęzi) szeregowane są w oparciu o reguły sekwencji – najpierw przez wyczerpujące zastosowanie reguły sekwencji 1, w przypadku braku rozstrzygnięcia wyczerpująco stosuje się regułę sekwencji 2, itd.



Rys. 1 Porządek rankingu dla dwóch ligandów

P-92.1.6 Ranking ligandów. Zastosowanie reguł sekwencji.

Omówione w P-92.1.3 pięć reguł sekwencji stosuje się tu w następujący sposób:

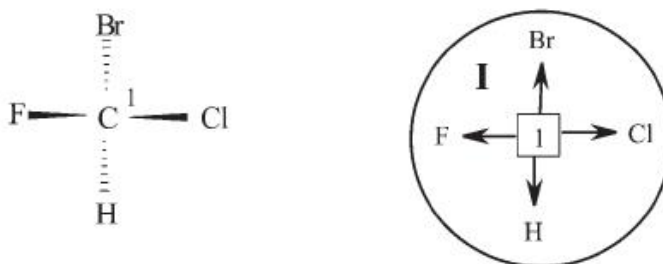
- (a) każdą regułę stosuje się w oparciu o hierarchiczny digraf (patrz P-92.1.4);
- (b) każdą regułę stosuje się w wyczerpujący sposób dla wszystkich porównywanych ligandów;
- (c) ligand, któremu przysługuje pierwszeństwo przy pierwszym wystąpieniu różnicy w digrafie zachowuje to pierwszeństwo niezależnie od różnic, które mogą wystąpić później w trakcie badania digrafu;
- (d) pierwszeństwo atomu w grupie ustalone w wyniku zastosowania reguły nie ulega zmianie po zastosowaniu następnej reguły.

P-92.2 REGUŁA SEKWENCJI 1 (składająca się z dwóch podreguł)**P-92.2.1** Podreguła sekwencji 1a: Ligandy porządkuje się w kolejności malejących liczb atomowych.

Dla wszystkich przykładów podanych niżej przyjmuje się porządek ligandów: $a > b > c > d$, o ile nie została określona inna kolejność dla osi lub płaszczyzn stereogenicznych.

P-92.2.1.1 Związki nasycone**P-92.2.1.1.1** Sfera I

Przykład 1:

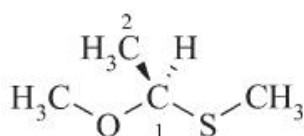


digraf dla sfery I

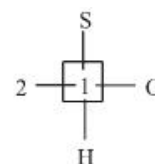
Omówienie: W związku HBrClF wszystkie atomy znajdują się w sferze I. Porządek 'a > b > c > d' dla centrum '1' przyjmuje postać: 'Br > Cl > F > H' co odpowiada kierunkowi zgodnemu z ruchem wskazówek zegara; konfigurację opisuje się zatem deskryptorem 'R', co prowadzi do następującej preferowanej nazwy IUPAC:

(R)-bromo(chloro)fluorometan (PIN)

Przykład 2:

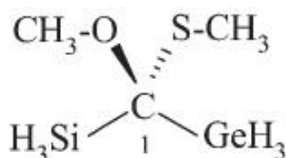


(1R)-1-metoksy-1-(metylosulfanylo)etan (PIN)

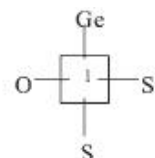


uproszczony digraf dla sfery I

Przykład 3:



[(R)-germanylo(metoksy)(metylosulfanylo)metylo]silan (PIN)
(lokant '1' podany jest jedynie na użytek digrafu ;
przy tworzeniu nazwy nie jest on potrzebny)

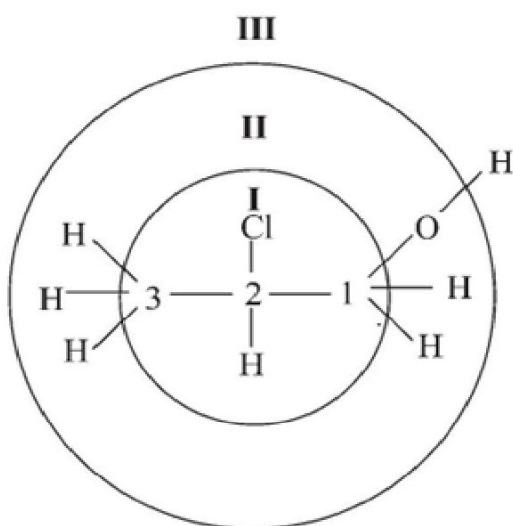
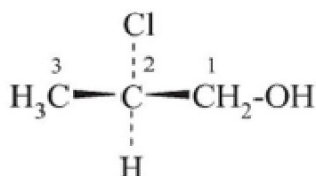


uproszczony digraf
dla sfery I

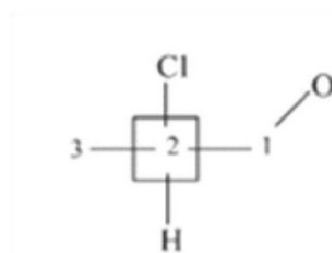
P-92.2.1.1.2 Sfery I i II

Gdy atomy przyłączone do jednostki stereogenicznej są identyczne, pierwszeństwo ustalane jest w oparciu o te atomy, które przyłączone są z kolei do tych identycznych atomów. Gdy cząsteczka zawiera kilka atomów i gałęzi, należy je ponumerować albo przy użyciu reguł numeracji podanych w nomenklaturze, albo stosując numerację umowną pozwalającą poprawnie opisać wszystkie węzły pojawiające się w digrafie.

Przykład 1:



kompletny digraf dla centrum 2



uproszczony digraf

Omówienie: W podanym wyżej związku $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$ starszeństwo ‘ $a > b > c > d$ ’ przyjmuje postać: ‘ $\text{Cl} > \text{C} = \text{C} > \text{H}$ ’. W sferze I nie można dokonać rozstrzygnięcia, ponieważ dwa najbliższe atomy są identyczne. W sferze II atomy przyłączone do dwóch atomów węgla ‘C-1’ i ‘C-3’ są następujące: ‘O,H,H’ i odpowiednio ‘H,H,H’, zatem ponieważ ‘ $\text{O} > \text{H}$ ’ wynika z tego porządek pierwszeństwa: ‘C-1 > C-3’; stąd grupa ‘ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ’ staje się grupą ‘b’, zaś grupa ‘ $-\text{CH}_3$ ’ grupą ‘c’, co prowadzi do następującej preferowanej nazwy IUPAC:

(2R)-2-chloropropan-1-ol (PIN)

Przykład 2:



uproszczony digraf

Omówienie: W podanym wyżej związku nie można dokonać rozstrzygnięcia po eksploracji sfery **I** ponieważ 'Cl > C = C > H'. Rozstrzygnięcia można dokonać w sferze **II**, ponieważ 'Cl > O' i tym samym grupa '-CH₂Cl' staje się grupą 'b', zaś grupa '-CH₂OH' grupą 'c', co prowadzi do następującej preferowanej nazwy IUPAC:

(2*S*)-2,3-dichloropropan-1-ol (PIN)

Przykład 3:



uproszczony digraf dla centrum 2

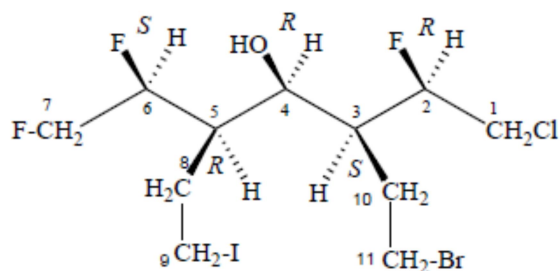
Omówienie: W tym przykładzie, w cząsteczce występują dwa centra stereogeniczne; tym samym niezbędne jest wykonanie dwóch digrafów – po jednym dla każdego centrum stereogenicznego. Digraf dla stereogenicznego atomu w pozycji 2 implikuje ranking: 'Cl > C-3 > C-1 > H', co pozwala przypisać atomowi '2' konfigurację 'S'. Digraf dla stereogenicznego atomu w pozycji 3 prowadzi do rankingu: 'Cl > C-2 > C-4 > H' i przypisania atomowi C-3 konfiguracji 'S', co z kolei implikuje następującą preferowaną nazwę IUPAC:

(2*S*,3*S*)-2,3-dichlorobutan-1-ol (PIN)

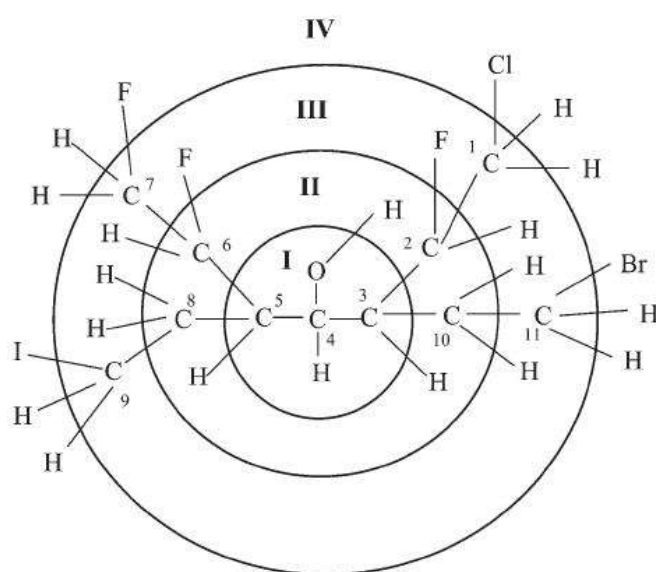
P-92.2.1.1.3 Poza sferami **I** i **II**

Gdy wyboru nie da się dokonać po rozwinięciu drugiej sfery, procedurę prowadzi się w taki sam sposób oddalając się stopniowo od centrum stereogenicznego.

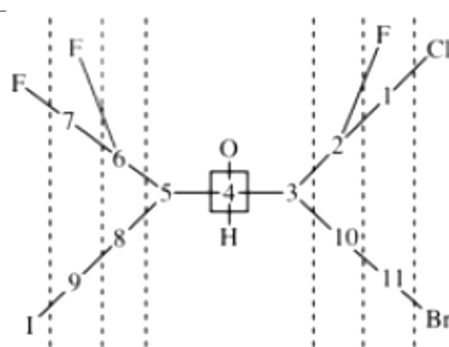
Przykład 1



(2*R*,3*S*,4*R*,5*R*,6*S*)-3-(2-bromoetylo)-1-chloro-2,6,7-trifluoro-5-(2-jodoetylo)heptan-4-ol (PIN)



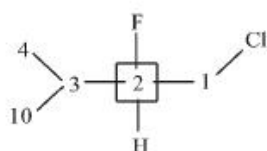
kompletny hierarchiczny digraf



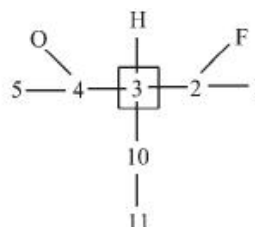
uproszczony digraf

Omówienie: Pierwszy poziom eksploracji digrafu – sfera I, prowadzi do rankingu: ‘O > C-3 = C-5 > H’; nie można dokonać rozstrzygnięcia starszeństwa z uwagi na dwa atomy węgla. W sferze II dalej brak jest możliwości rozstrzygnięcia z uwagi na jednakowe zestawy: ‘C,C,H’ atomów przyłączonych do atomów węgla sfery I. W sferze III ranking

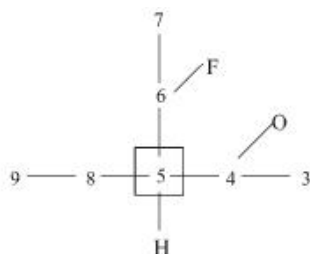
dwu gałęzi po lewej stronie jest następujący: 'F,C,H' > 'C,H,H'; po prawej stronie ranking dwu gałęzi jest taki sam: 'F,C,H' > 'C,H,H', co dalej nie pozwala na rozstrzygnięcie; można jednak ustalić ranking dwu gałęzi 'F,C,H' poprzedzających 'C,H,H' w wyniku dalszej eksploracji digrafu. W sferze **IV** rozpatruje się dwie gałęzie mające pierwszeństwo w sferze **III** i rozstrzygnięcie o pierwszeństwie jest już możliwe, ponieważ 'Cl,H,H' poprzedza 'F,H,H'. Zatem gałęzi po prawej stronie, 'C-3' przypisuje się pierwszeństwo 'b', zaś gałąź po lewej stronie uzyskuje pierwszeństwo 'c'. W gałęziach o mniejszym pierwszeństwie w sferze **III** występują: atom jodu i atom bromu. Fakt, że atom jodu ma pierwszeństwo przed atomem bromu nie jest tu brany pod uwagę, ponieważ rozstrzygnięcie o pierwszeństwie już zostało dokonane. Hierarchiczne digrafy należy konstruować dla każdego centrum stereogenicznego; jednakże konstrukcja prostych digrafów oraz porównywanie ligandów może przebiegać równoległe i przeważnie dla uszeregowania ligandów wystarczające są częściowe digrafy. Takie częściowe digrafy dla centrów 'C-2' i 'C-3', pozwalające ustalić konfigurację tych centrów, podane są niżej. Podobne digrafy należy konstruować dla atomów 'C-5' i 'C-6'.



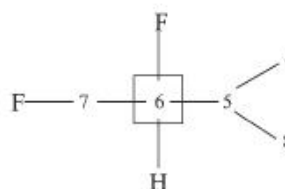
uproszczony digraf dla '2'



uproszczony digraf dla '3'

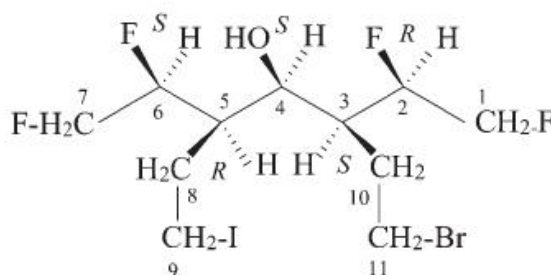


uproszczony digraf dla '5'

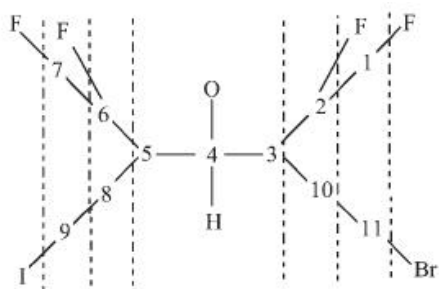


uproszczony digraf dla '6'

Przykład 2



(2R,3S,4S,5R,6S)-3-(2-bromoetylo)-1,2,6,7-tetrafluoro-5-(2-jodoetylo)heptan-4-ol (PIN)



uproszczony digraf

Uwaga: Alkohol ten jest podobny do podanego wyżej w przykładzie 1 z modyfikacją polegającą na zamianie atomu chloru w pozycji 1 w łańcuchu głównym na atom fluoru.

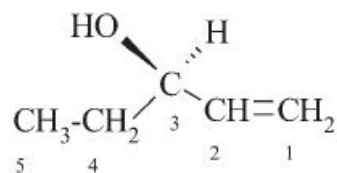
Modyfikacja ta prowadzi do inwersji konfiguracji 'C-4', co omówiono niżej.

Omówienie: Dla centrum 'C-4' ustala się najpierw następujący ranking: ' $O > C-3 = C-5 > H$ '. Dwie gałęzie o większym pierwszeństwie: ' $C-3, C-2, C-1$ ' oraz ' $C-5, C-6, C-7$ ' nie mogą być rozróżnione. Natomiast w gałęziach o mniejszym pierwszeństwie: ' $C-3, C-10, C-11$ ' oraz ' $C-5, C-8, C-9$ ' rozstrzygnięcie może być dokonane, ponieważ ' $I > Br$ '. To pozwala ustalić ranking: ' $O > C-5 > C-3 > H$ ' i przypisać 'C-4' konfigurację 'S'.

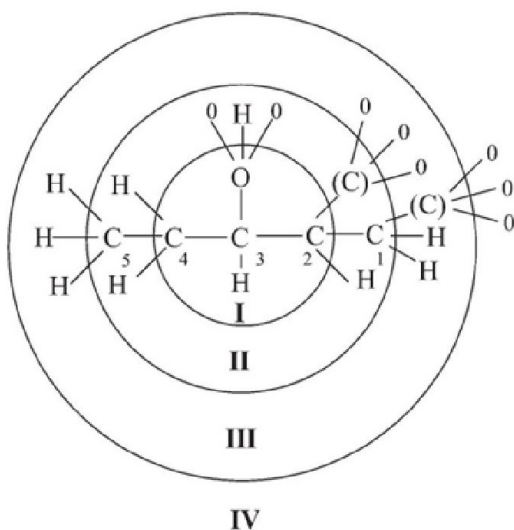
P-92.2.1.2 Wiązania podwójne i potrójne

W digrafach używa się powtórzonych atomów węzłowych opisanych w P-92.1.4.2.

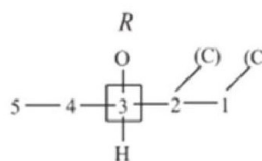
Przykład 1:



(3R)-pent-1-en-3-ol (PIN)



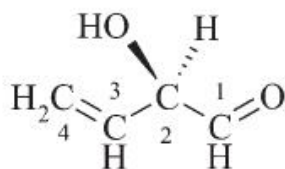
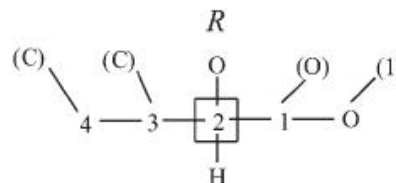
kompletny digraf



uproszczony digraf

Omówienie: Rozstrzygnięcie o pierwszeństwie nie może nastąpić w sferze **I**, gdzie: 'O > C-2 = C-4 > H'. W sferze **II** (C) jest powtórzonym atomem węgla i 'C,(C),H' ma pierwszeństwo przed 'C,H,H', z czego wynika ranking ligandów: 'C-2 > C-4' pozwalająca przypisać centrum chiralności 'C-3' konfigurację '*R*'.

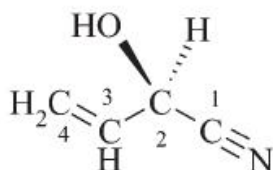
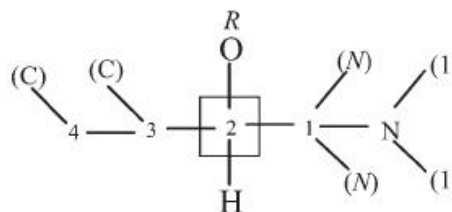
Przykład 2

(2*R*)-2-hydroksybut-3-enal (PIN)

uproszczony digraf

Omówienie: W sferze **I**, w oparciu o regułę sekwencji **1** ustala się następujący ranking pierwszeństwa: 'O > C-1 = C-3 > H'. W sferze **II** 'C-1 > C-3', ponieważ 'O,(O),H' dla grupy -CH=O ma pierwszeństwo przed 'C,(C),H' dla grupy -CH=CH₂ co pozwala ustalić końcowy ranking: 'O > C-1 > C-3 > H' i przypisać centrum stereogenicznemu konfigurację '*R*'.

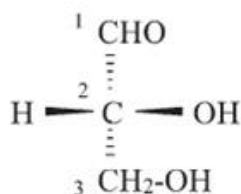
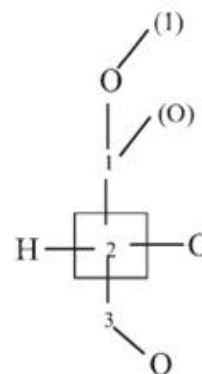
Przykład 3

(2*R*)-2-hydroksybut-3-enonitryl (PIN)

uproszczony digraf

Omówienie: W sferze **I**, w oparciu o regułę sekwencji **1** ustala się następujący ranking pierwszeństwa: 'O > C-1 = C-3 > H'. W sferze **II** 'C-1 > C-3', ponieważ 'N,(N),(N)' dla grupy -C≡N ma pierwszeństwo przed 'C,(C),H' dla grupy -CH=CH₂, co pozwala ustalić ostateczny ranking: 'O > C-1 > C-3 > H' i przypisać centrum stereogenicznemu konfigurację '*R*'.

Przykład 4

(2*R*)-2,3-dihydroksypropanal (PIN)

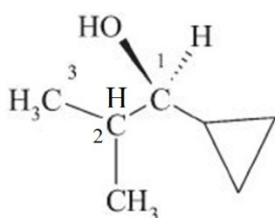
uproszczony digraf

Omówienie: W sferze **I**, w oparciu o regułę rekweny **1** ustala się następujący ranking pierwszeństwa: 'O > C-1 = C-3 > H'. W sferze **II** 'O,(O),H' dla grupy –CH=O ma pierwszeństwo przed 'O,H,H' dla grupy –CH₂OH, co pozwala ustalić końcowy ranking: 'O > C-1 > C-3 > H'.

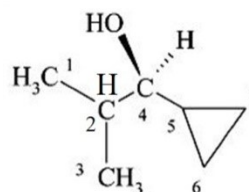
P-92.2.1.3 Nasycone pierścienie i zespoły pierścieni

W digrafach używa się powtórzonych atomów opisanych w P-92.1.4.3.

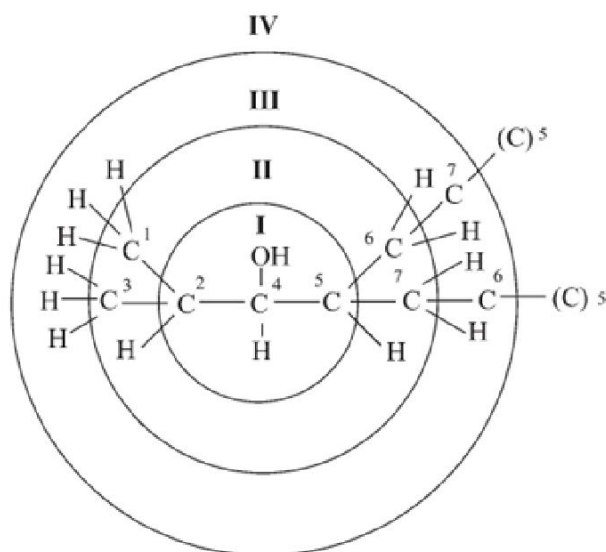
Przykład 1 (porównaj z przykładem 3 podanym niżej):



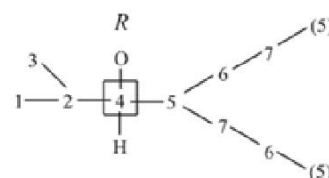
(1R)-1-cyklopentylo-2-metylopropan-1-ol (PIN)



numercacja do digrafu



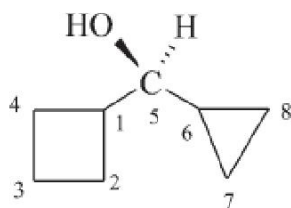
kompletny digraf



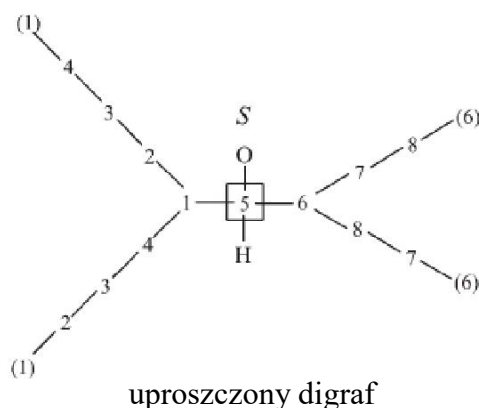
uproszczony digraf

Omówienie: W sferze **I**, w oparciu o regułę sekwencji **1** ustala się następujący ranking pierwszeństwa: 'O > C-5 = C-2 > H'. W sferze **II** nie można dokonać rozstrzygnięcia, ponieważ do obu gałęzi: 'C-2(C-1 i C-3)' oraz 'C-5(C-6 i C-7)' przyłączone są atomy 'C,C,H'. Jednakże w sferze **III** obydwa atomy węgla powiązane z 'C-5' (C-6 i C-7) mają ranking 'C,H,H', podczas gdy oba atomy węgla powiązane z 'C-2' (tzn. C-1 i C-3) mają ranking 'H,H,H'; tym samym gałąź 'C-5' ma pierwszeństwo przed gałęzią 'C-2' z czego wynika ostateczny ranking: 'O > C-5 > C-2 > H' oraz konfiguracja 'R' dla centrum stereogenicznego.

Przykład 2

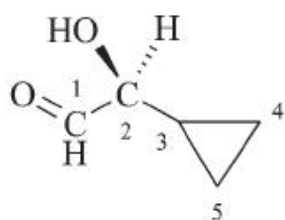


(S)-cyklobutylo(cyklopropylo)metanol (PIN)
(umowna numeracja odpowiadająca
uproszczonemu digrafi po prawej stronie)

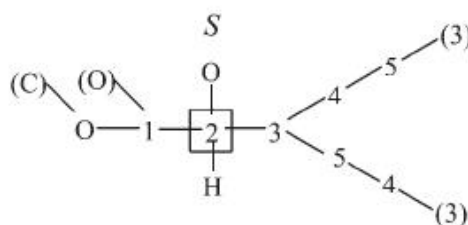


Omówienie: W sferze **I**, w oparciu o regułę sekwencji **1** ustala się następujący ranking pierwszeństwa: 'O > C-1 = C-6 > H'. W sferze **II** i **III** nie można dokonać rozstrzygnięcia, ponieważ sfery te są identyczne dla obydwu gałęzi digrafu. W sferze **IV** występują tylko węzłowe atomy węgla i w dalszym ciągu brak jest rozstrzygnięcia. Porównując związane z nimi atomy zlokalizowane w sferze **V** można stwierdzić brak atomów powiązanych z atomami powtórzonymi, natomiast z atomami niepowtórzonymi powiązane są: '(C),H,H'. Zatem '(C),H,H' ma pierwszeństwo przed 'niczym', z czego wynika, że gałąź 'C-1' ma pierwszeństwo przed gałęzią 'C-6', co pozwala ustalić ogólny szereg pierwszeństwa: 'O > C-1 > C-6 > H' oraz konfigurację 'S' dla centrum stereogenicznego.

Przykład 3



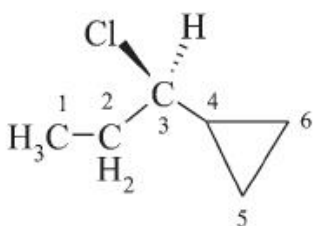
(S)-cyklopropylo(hydroksy)acetaldehyd (PIN)
(numeracja umowna do digrafu)



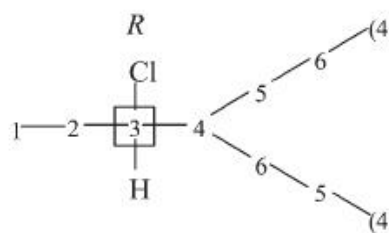
uproszczony digraf

Omówienie: W sferze **I**, w oparciu o regułę sekwencji **1** ustala się następujący ranking pierwszeństwa: 'O > C-1 = C-3 > H'. W sferze **II** dla gałęzi 'C-1' występuje ranking 'O,(O),H', natomiast dla gałęzi 'C-3' ranking: 'C,C,H', co pozwala określić ogólny ranking: 'O > C-1 > C-3 > H' i przypisać centrum stereogenicznemu konfigurację 'S'.

Przykład 4 (porównaj z podanym wyżej przykładem 1):



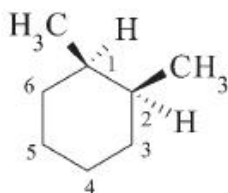
[(1*R*)-1-chloropropyl]cyklopropan (PIN)
(numeracja umowna dla uproszczonego digrafu)



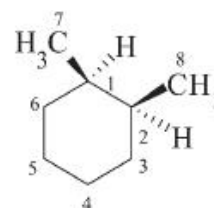
digraf uproszczony

Omówienie: W sferze **I**, w oparciu o regułę sekwencji **1** ustala się następujący ranking pierwszeństwa: 'Cl > C-4 = C-2 > H'. W sferze **II** dla gałęzi 'C-4' występuje ranking 'C,C,H', natomiast dla gałęzi 'C-2' ranking: 'C,H,H', co pozwala określić ogólny ranking: 'Cl > C-4 > C-2 > H' i przypisać centrum stereogenicznemu konfigurację '*R*'.

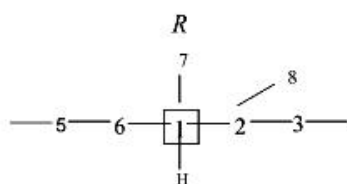
Przykład 5:



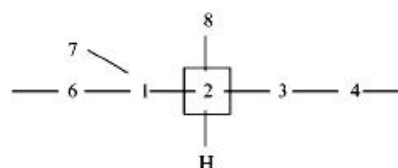
(1*R*,2*S*)-1,2-dimetylocykloheksan (PIN)



(numeracja umowna dla uproszczonego digrafu)



uproszczony digraf dla centrum stereogenicznego C-1



uproszczony digraf dla centrum stereogenicznego C-2

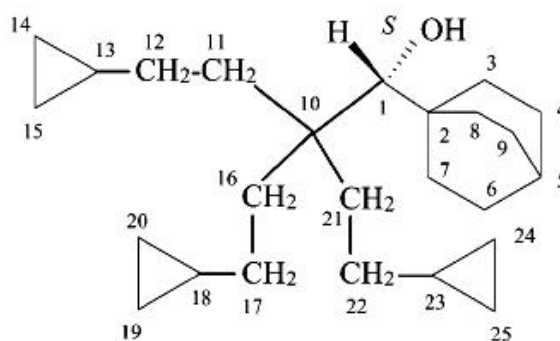
Omówienie: Stosując procedurę określania konfiguracji dla centrum 'C-1', w sferze **I**, w oparciu o regułę sekwencji **1**, ustala się następujący szereg pierwszeństwa: 'C-2 = C-6 = C-7 > H'. W sferze **II** atom 'C-2' połączony jest z dwoma atomami węgla i jednym atomem wodoru niewidocznym w digrafie, 'C,C,H', natomiast atom 'C-6' połączony jest z jednym atomem węgla i dwoma atomami wodoru niewidocznymi w digrafie 'C,H,H', a ponadto znajdują się w niej trzy atomy wodoru wniesione przez grupę 'C-7': 'H,H,H'. Tym samym w procesie ustalania konfiguracji 'C-1' otrzymuje się szereg pierwszeństwa: 'C,C,H' > 'C,H,H' > 'H,H,H', co pozwala określić ogólny szereg pierwszeństwa: 'C-2 >

C-6 > C-7 > H' i przypisać centrum stereogenicznemu 'C-1' konfigurację 'R'. Przy ustalaniu konfiguracji centrum 'C-2' stosuje się taką samą procedurę, co pozwala uzyskać ogólny szereg: 'C-1 > C-3 > C-8 > H' i przypisać centrum stereogenicznemu 'C-2' konfigurację S.

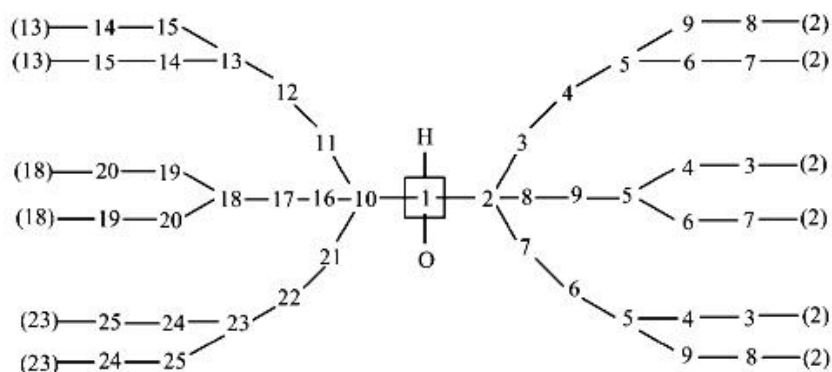
P-92.2.2 Podreguła sekwencji 1b. Pierwszeństwo a atomy powtórzone

W celu określenia pierwszeństwa grup mających takie samo rozwinięcie przy zastosowaniu podreguły sekwencji 1a Custer (odn. 42) zaproponował jej modyfikację. Podreguła opiera się na wykorzystaniu atomów powtórzonych i sformułowana jest następująco: 'powtórzony atom odpowiadający atomowi zlokalizowanemu bliżej miejsca startu eksploracji ma pierwszeństwo przed odpowiadającym atomowi zlokalizowanemu dalej' lub ujmując krócej: 'bliższy powtórzony atom węzłowy ma pierwszeństwo przed dalszym powtórzonym atomem węzłowym'. Podregułę tę ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1:



(1S)-1-(bicyklo[2.2.2]oktan-1-ylo)-4-cyklopropylo-2,2-bis(2-cyklopropyloetylo)butan-1-ol
(PIN) (numeracja odpowiada podanemu niżej uproszczonemu digrafi)

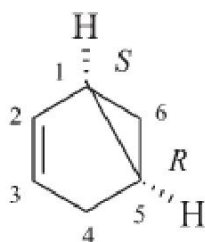


uproszczony digraf

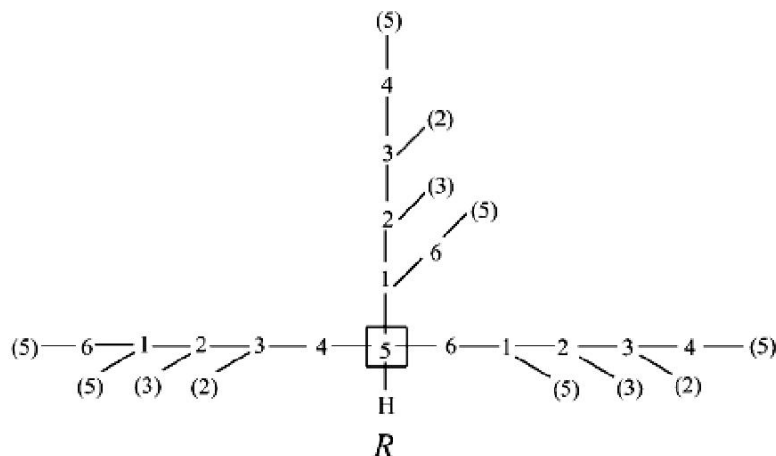
Omówienie: Wszystkie cztery ligandy otaczające centrum 'C-1' są różne, ale ligandy otaczające centra: 'C-2' i 'C-10' w digrafie są w sferze pierwszej identyczne. Jednakże powtórzone atomy po prawej stronie odpowiadają atomowi zlokalizowanemu w sferze I (atom C-2 w bicyklo[2.2.2]oktan-1-ylo), podczas gdy atomy powtórzone po lewej

stronie odpowiadają atomom zlokalizowanym w sferze **IV** (atomy 'C-13', 'C-18' i 'C-23' grupy cyklopropylowej). Ponieważ zaś bliższe powtórzone atomy węzłowe poprzedzają powtórzone atomy węzłowe zlokalizowany dalej od jądra digrafu 'C-1', więc otrzymuje się ranking: 'O > C-2 > C-10 > H' a centrum stereogenicznemu 'C-1' przypisuje się konfigurację 'S'.

Przykład 2:



(1*S*,5*R*)-bicyklo[3.1.0]heks-2-en (PIN)



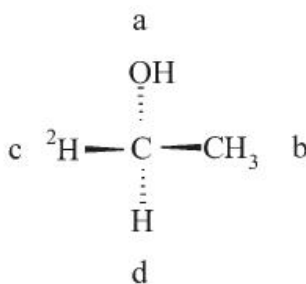
uproszczony digraf

Omówienie: Porównanie ligandów 'C-4' i 'C-6' pozwala stwierdzić, że są one podobne za wyjątkiem tego, że pierwszy powtórzony atom po prawej stronie (połączony z atomem 'C-1') odpowiada centrum stereogenicznemu, zaś pierwszy powtórzony atom po stronie lewej (połączony wiązaniem z 'C-3') odpowiada atomowi zlokalizowanemu w sferze trzeciej ('C-2'). Ponieważ zaś powtórzony atom bliższy miejsca startu eksploracji poprzedza dalszy powtórzony atom, więc otrzymuje się ranking: 'C-1 > C-6 > C-4 > H' a centrum stereogenicznemu 'C-5' przypisuje się konfigurację 'R'. Digraf przypisuje największe pierwszeństwo ligandowi 'C-1' i najmniejsze – ligandowi 'H'.

P-92.3 REGUŁA SEKWENCJI 2. Większa liczba masowa poprzedza mniejszą liczbę masową.

Gdy w cząsteczce obecne są izotopy, wówczas zastosowana w pierwszej kolejności reguła sekwencji **1** ignoruje różnice izotopowe występujące między skądinąd identycznymi atomami lub grupami. Gdy nie można dokonać rozstrzygnięcia w kwestii pierwszeństwa, wówczas bierze się pod uwagę różnice między izotopami, szeregując je w porządku malejącej liczby masowej, tzn. $^3\text{H} > ^2\text{H} > ^1\text{H}$ (lub H) i $^{81}\text{Br} > \text{Br} > ^{79}\text{Br}$ (Br oznacza tu naturalnie występującą mieszaninę izotopów).

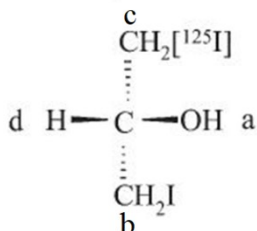
Przykład 1:



(1*R*)-(1- $^2\text{H}_1$)-etan-1-ol (PIN)

Omówienie: Po zastosowaniu reguły sekwencji 2 szereg pierwszeństwa: 'a > b > c > d' uzyskuje postać: 'O > C > ²H > H' a centrum stereogenicznemu przypisuje się konfigurację 'R'.

Przykład 2:



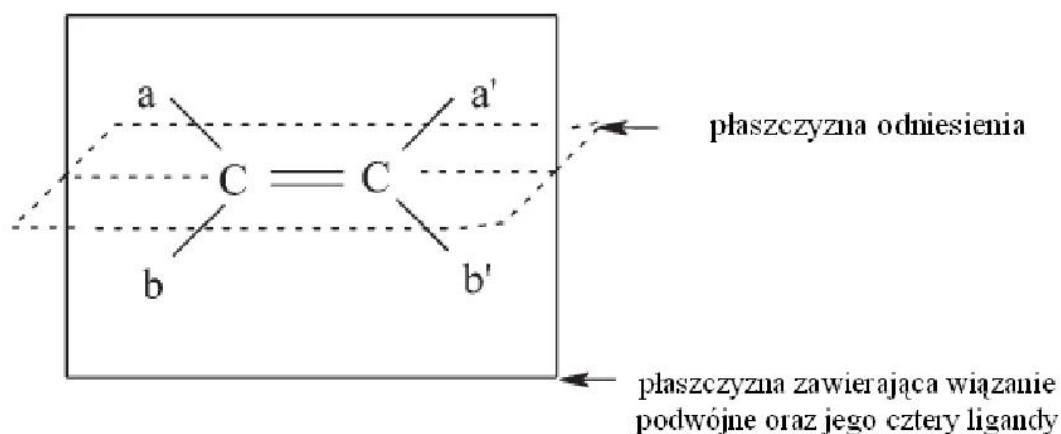
(2*S*)-1-[[¹²⁵I]]jodo-3-jodopropan-2-ol (PIN)

Omówienie: Po zastosowaniu reguły sekwencji 2 szereg pierwszeństwa: 'a > b > c > d' uzyskuje postać: 'OH > CH₂I > CH₂[[¹²⁵I]] > H' a centrum stereogenicznemu przypisuje się konfigurację 'S'.

P-92.4 REGUŁA SEKWENCJI 3

P-92.4.1 'seqcis' = 'Z' i 'seqtrans' = 'E'.

Dla diastereomorficznych wiązań podwójnych, do opisu izomerów *cis-trans* używa się stereodeskryptorów 'E' i 'Z'. Atom lub grupę o większym pierwszeństwie (ustalonym w oparciu o reguły sekwencji CIP) spośród dwu przyłączonych do jednego z pary atomów podwójnie związanych, porównuje się z mającym pierwszeństwo atomem lub grupą połączoną z drugim podwójnie związanym atomem. Gdy obydwa te atomy lub grupy o większym pierwszeństwie zlokalizowane są po tej samej stronie płaszczyzny odniesienia używa się pisanego kursywą stereodeskryptora 'Z'; jeżeli zaś atomy lub grupy o większym pierwszeństwie zlokalizowane są po przeciwnych stronach płaszczyzny odniesienia, używa się pisanego kursywą stereodeskryptora 'E'. Stereodeskryptory te wywodzą się z języka niemieckiego: 'Z' – od słowa 'zusammen' (razem), zaś 'E' – od słowa 'entgegen' (naprzeciw).

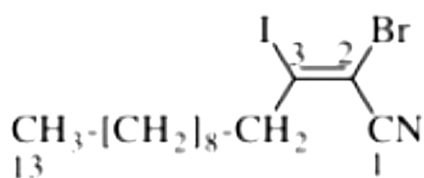


W P-92.2.1 stereodeskryptory 'E' i 'Z' sklasyfikowano jako nie będące stereodeskryptorami CIP. Powód tego jest taki, że nie rozróżniają one geometrycznie diastereomorficznych wiązań podwójnych, których deskryptory są niezmiennie względem operacji lustrzanego odbicia ('zwykle'

wiązania podwójne) od wiązań podwójnych, które pod względem geometrycznym są enancjomorficzne i których stereodeskryptory zmieniają się w trakcie tej operacji. W systemie CIP deskryptory zmienne względem tej operacji zapisuje się dużą literą (na przykład: '*R*' i '*S*'), podczas gdy deskryptory niezmiennie względem operacji lustrzanego odbicia zapisywane są małą literą (na przykład '*r*' i '*s*'). Fakt, że deskryptory '*E*' i '*Z*' pisane są dużą literą pozostaje w sprzeczności z ich statusem niezmienności względem operacji lustrzanego odbicia. Z tego powodu Hirschman i Hanson (odn. 43) zaproponowali, użycie w charakterze stereodeskryptorów CIP następujących deskryptorów: '*seqcis*', '*seqtrans*' oraz '*seqCis*' i '*seqTrans*'.

Gdy omawia się zagadnienie oznaczania konfiguracji, używa się stereodeskryptorów CIP w znaczeniu: '*seqcis*' = '*Z*' i '*seqtrans*' = '*E*'. W nazwach używa się deskryptorów '*E*' i '*Z*'. Związana jest z tym jednak pewna niedogodność polegająca na tym, że przy numerowaniu związków zawierających diastereomorficzne podwójne wiązania, tradycyjna relacja '*cis*' ma pierwszeństwo przed relacją '*trans*', i tym samym grupa oznaczona symbolem '*Z*' ma pierwszeństwo przed '*E*' pomimo odmiennego porządku alfabetycznego tych symboli.

Przykład:



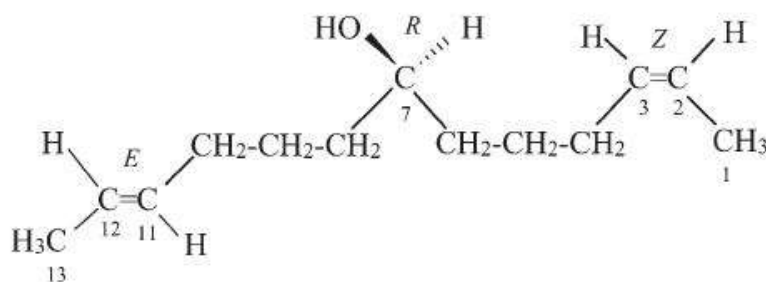
(2*Z*)-2-bromo-3-jodotridec-2-enonitryl (PIN)

Omówienie: W tym związku zastosowanie reguły sekwencji **1** opisanej w P-92.2.1 pozwala stwierdzić pierwszeństwo atomu 'I' przed łańcuchem w pozycji '3' i podobnie w pozycji '2': pierwszeństwo atomu 'Br' przed 'C' grupy 'CN'. Zatem konfiguracja podwójnego wiązania jest '*Z*' (po porównaniu położenia atomu 'I' w pozycji '3' i atomu 'Br' w pozycji '2')

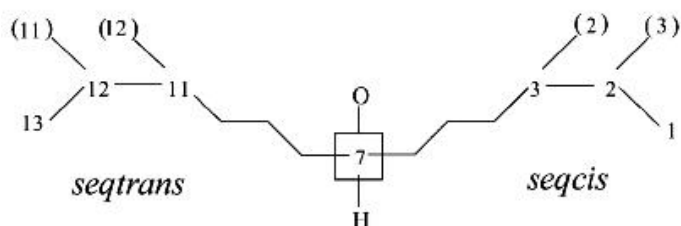
P-92.4.2 Reguła sekwencji **3**: '*seqcis*' ('*Z*') poprzedza '*seqtrans*' ('*E*') a ten porządek poprzedza z kolei wiązania podwójne niestereogeniczne..

P-92.4.2.1 Zastosowanie reguły sekwencji **3** pozwala określić konfigurację związku zawierającego wiązania podwójne '*cis*' i '*trans*' w sytuacji, gdy kolejne zastosowanie reguł sekwencji **1** i **2** nie daje ostatecznego rozstrzygnięcia (patrz: Mata, Lobo, Marshall i Johnson, odn. 41).

Przykład 1:

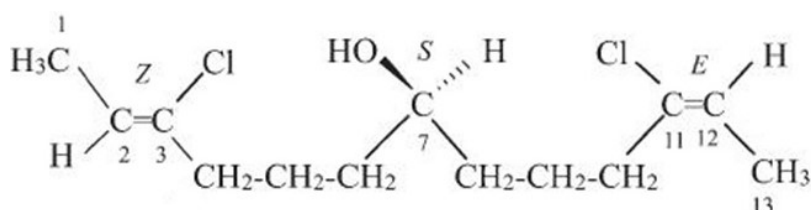


(2*Z*,7*R*,11*E*)-trideka-2,11-dien-7-ol (PIN)

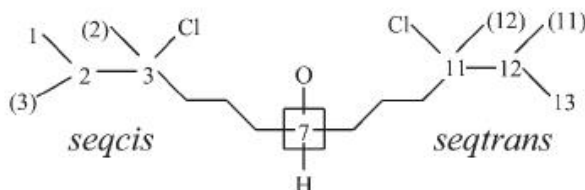


uproszczony digraf pozwalający określić ranking: '*seqcis*' = (Z) > '*seqtrans*' = (E) oraz przypisać 'C-7' konfigurację 'R'.

Przykład 2:



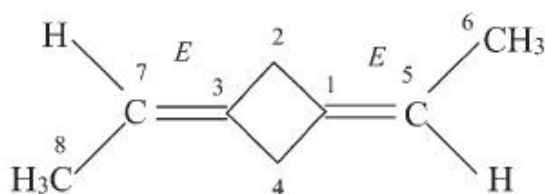
(2Z,7S,11E)-3,11-dichlorotrideka-2,11-dien-7-ol (PIN)



uproszczony digraf pozwalający ustalić ranking: '*seqcis*' = (Z) > '*seqtrans*' (E) oraz przypisać 'C-7' konfigurację S.

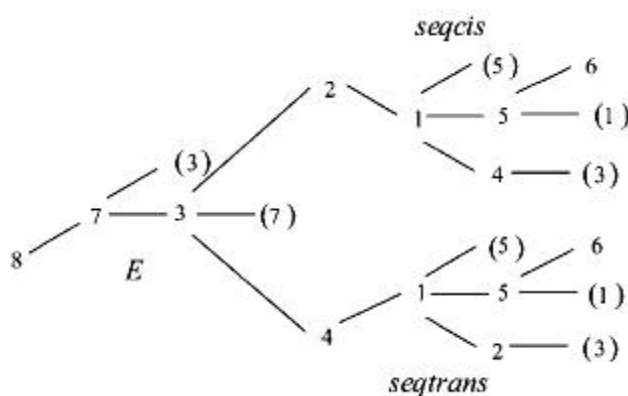
P-92.4.2.2 Gdy przyporządkowanie konfiguracji podwójnym wiązaniom nie jest bezpośrednio możliwe, stosuje się stereodeskrytory pomocnicze. W opisanym niżej przykładzie tworzy się digraf otwierając czterocłonowy pierścień w sposób opisany w P-92.2.1.3 i tworząc w ten sposób dwie gałęzie, z których jedna zawiera podwójne wiązanie o konfiguracji '*seqcis*' (Z), a druga – o konfiguracji '*seqtrans*' (E), z ligandami ułożonymi w sposób uwidoczniiony w digrafie.

Przyporządkowanie tych stereodeskryptorów jest przejściowe, jednak umożliwia definitywne przypisanie konfiguracji pozostałemu podwójnemu wiązaniu zlokalizowanemu na 'C-3' poprzez wykorzystanie reguły sekwencji 3, '*seqcis* > *seqtrans*'. Tym samym, grupie etylenowej zlokalizowanej w pozycji '1' można definitywnie przyporządkować stereodeskrytor 'E' a także: stereodeskrytor 'E' – grupie etylenowej zlokalizowanej w pozycji '3'.



(1*E*,3*E*)-1,3-dietylidencyklobutan (PIN)
 1,3-di[(*E*)-etylideno]cyklobutan
 (*E*)-1,3-dietylidencyklobutan

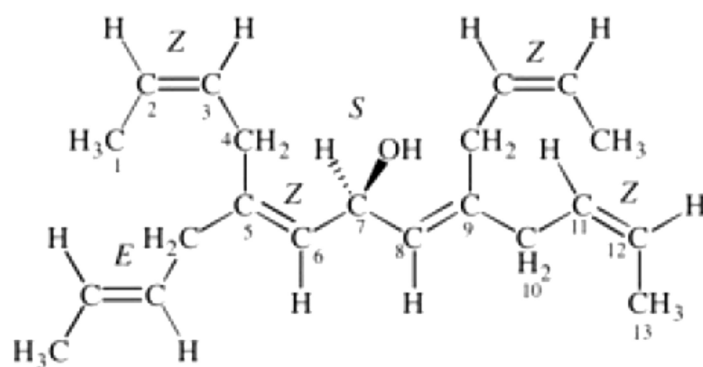
Omówienie: Aby oznaczyć konfigurację podwójnych wiązań, ligandy obydwu tych wiązań należy uszeregować. Chodzi tu oczywiście o ligandy 'C-5' i 'C-7'. Jednakże proces szeregowania ligandów w pozycjach 'C-1' i 'C-3' jest zabiegiem kompleksowym i wymaga użycia deskryptorów pomocniczych. Poniższy digraf ze specyficzną numeracją uzasadnia konfigurację '*E*' w pozycji 'C-3'. Ponieważ digraf jest acykliczny, możliwe jest zobrazowanie podwójnego wiązania 'C-1' gdy usytuuje się ligandy w sposób widoczny w digrafie. Występują tu pomocnicze deskryptory, które są różne w gałęziach 'C-2' i 'C-4', co umożliwia ustawienie ligandów w rankingu: 'C-2 > C-4'.



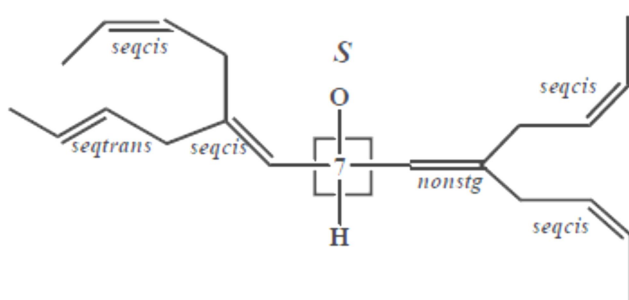
uproszczony digraf

W nazwach do opisu obydwu wiązań używa się stereodeskryptora '*E*'. Dwa stereodeskryptory umieszcza się w nawiasie, na początku nazwy, poprzedzając każdy z nich lokantem określającym pozycję podwójnego wiązania w pierścieniu. Tego sposobu nazewnictwa używa się przy tworzeniu preferowanych nazw IUPAC. Jest on preferowany względem kolejnego sposobu, przyporządkowującego podwójne wiązanie grupie stanowiącej podstawnik. Trzeci sposób uwzględnia podejście, które traktuje stereodeskryptor '*E*' jako opisujący całą cząsteczkę zawierającą 'rozszerzone wiązanie podwójne'.

Przykład 2:



(2Z,5Z,7S,11Z)-5-[(2E)-but-2-en-1-yl]-9-[(2Z)-but-2-en-1-yl]trideka-2,5,8,11-tetraen-7-ol (PIN)



uproszczony digraf ukazujący jednostki stereogeniczne (*seqcis* i *seqtrans*) i niestereogeniczne (*nonstg*)

Omówienie: Porównując wiązania podwójne stwierdza się (startując od rdzenia digrafu), że pierwsze porównywane podwójne wiązania to: wiązanie w pozycji 'C-5', które ma konfigurację '*seqcis*' i wiązanie w pozycji 'C-9', które jest niestereogeniczne. Umożliwia to określenie szeregu pierwszeństwa ligandów: 'O > C-6 > C-8 > H' oraz przypisanie centrum chiralności konfiguracji '*S*'.

P-92.5 REGUŁA SEKWENCJI 4

Gdy nie jest możliwe rozstrzygnięcie o kolejności pierwszeństwa przy użyciu reguł sekwencji 1, 2 i 3, stosuje się opisaną niżej regułę sekwencji 4. Na potrzeby tego rozdziału reguła sekwencji 4 została uproszczona i ograniczona jedynie do stereodeskryptorów najczęściej spotykanych w nomenklaturze związków organicznych – tzn. '*R*', '*S*', '*r*' i '*s*'.

Należy wyraźnie zaznaczyć, że do analizy wszystkich centrów stereogenicznych niezbędne są pełne digrafy. Deskryptory wyszczególniane w digrafie mogą odpowiadać deskryptorom finalnym albo tymczasowym (pomocniczym) użytym wyłącznie w celu określenia porządku ligandów i nigdy nie występującym jako deskryptory finalne.

Uproszczoną wersję reguły sekwencji 4, dotyczącą jedynie centrów stereogenicznych można wyrazić następująco:

- chiralna jednostka stereogeniczna poprzedza pseudoasymetryczną jednostkę stereogeniczną, ta zaś poprzedza jednostkę niestereogeniczną;
- gdy dwa ligandy mają różne pary deskryptorów, wówczas ligand mający pierwszą napotkaną parę deskryptorów *podobnych* poprzedza ligand mający parę deskryptorów *niepodobnych*:

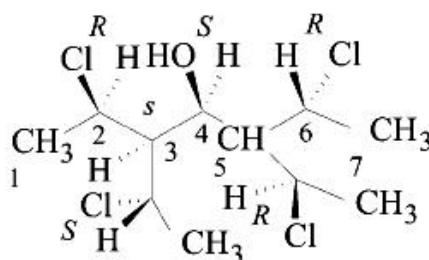
- (i) pary deskryptorów ‘podobnych’ to: ‘RR’, ‘SS’
- (ii) pary deskryptorów ‘niepodobnych’ to: ‘RS’, ‘SR’;
- (c) ‘r’ poprzedza ‘s’.

Wygodnie jest podzielić regułę sekwencji 4 na podreguły.

P-92.5.1 Podreguła sekwencji 4a

Chiralna jednostka stereogeniczna poprzedza pseudoasymetryczną jednostkę stereogeniczną, ta zaś poprzedza jednostkę niestereogeniczną.

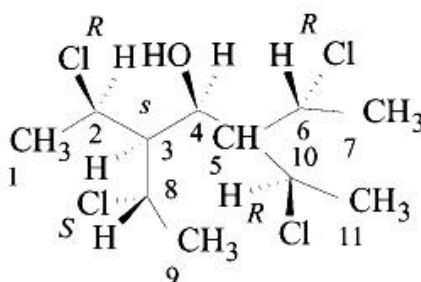
Przykład:



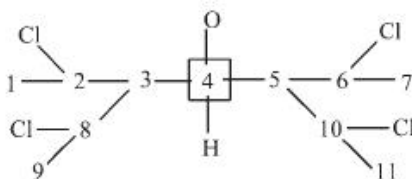
(2R,3s,4S,6R)-2,6-dichloro-5-[(1R)-1-chloroetylo]-3-[(1S)-1-chloroetylo]heptan-4-ol (PIN)

Uwaga: Łańcuch główny numeruje się tak, aby lokanty centrów stereogenicznych były najmniejsze; zbiór stereodeskryptorów ‘2R,4S,6R’ w łańcuchu głównym jest preferowany w stosunku do zbioru ‘2S,4S,6R’ na podstawie reguły sekwencji 5 (patrz: P-92.6).

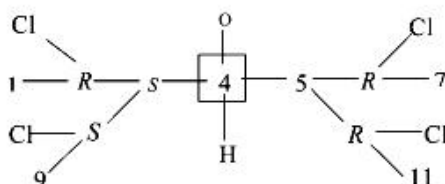
Omówienie: Przygotowując się do konstrukcji digrafów dokonuje się ponownej numeracji cząsteczki. W oparciu o zasady podane w P-92.1.4.1 konstruuje się digrafy dla wszystkich centrów stereogenicznych, co pozwala określić konfigurację centrów ‘C-2’, ‘C-6’, ‘C-8’ i ‘C-10’. Konstruuje się także digrafy dla sprecyzowania konfiguracji centrów: ‘C-3’ i ‘C-5’. Konfigurację centrów ‘C-2’, ‘C-6’ i ‘C-10’ określa się jako ‘R’ na podstawie reguły sekwencji 1. W oparciu o tę samą regułę, konfigurację centrum ‘C-8’ określa się jako ‘S’. Konfigurację centrum ‘C-3’ rozstrzyga się jako ‘s’ w oparciu o kolejność dwóch ligandów określoną na podstawie reguły sekwencji 5 (patrz niżej: ‘R’ poprzedza ‘S’); ‘C-5’ jest centrum niestereogenicznym, ponieważ jest ono podstawione dwoma identycznymi grupami (konfiguracja obu centrów jest ‘R’). To pozwala ustalić szereg pierwszeństwa: O > C-5 > C-3 > H i prowadzi do przypisania centrum ‘C-4’ konfiguracji ‘S’. Proste digrafy niezbędne do określenia konfiguracji centrum ‘C-4’ podane są niżej:



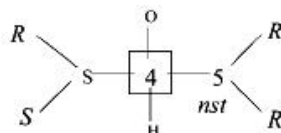
umownie ponumerowana cząsteczka do uproszczonego digrafu :



pierwszy uproszczony digraf zmodyfikowany w wyniku wprowadzenia konfiguracji w pozycjach 'C-2', 'C-3', 'C-6', 'C-8' i 'C-10', w sposób podany wyżej



kolejny uproszczony digraf y prezentujący istotne informacje niezbędne dla określenia konfiguracji centrum 'C-4'



Końcowy uproszczony digraf pokazujący, że cztery ligandy zlokalizowane wokół jednostki stereogenicznej 'C-4' są różne i mogą być uszeregowane następująco: 'OH > pseudoasymetryczna jednostka stereogeniczna > jednostka niestereogeniczna (nst) > H'. Zatem centrum 'C-4' należy przypisać konfigurację 'S'

P-92.5.2 Podreguła sekwencji 4b

Gdy dwa ligandy mają różne pary deskryptorów, wówczas ligand mający parę deskryptorów *podobnych* poprzedza ligand mający parę deskryptorów *niepodobnych*:

- (i) pary deskryptorów *podobnych* to: 'RR', 'SS';
- (ii) pary deskryptorów *niepodobnych* to: 'RS', 'SR'

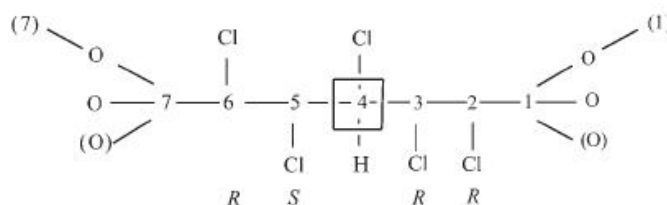
P-92.5.2.1 Metodologia łączenia ligandów w pary

Mata i Lobo (odn. 41) zaproponowali ostatnio nową metodologię na miejsce opisanej wcześniej przez Preloga i Helmchena (patrz podrozdział 5.4, odn. 36). Regułę łączenia stereodeskryptorów w pary formułuje się następująco: w każdym z ligandów dla centrów chiralnych wskazuje się deskryptor odniesienia określony jako *R* lub *S* (nie związany z żadnym węzłem w digrafie) mający następujące właściwości:

- (a) związany jest z węzłem najwyższego rzędu odpowiadającym chiralnej jednostce ligandu
 (b) występuje najczęściej w zbiorze równoważnych węzłów najwyższego rzędu lub
 (c) jeżeli oba deskryptory (***R*** i ***S***), występują sekwencyjnie w tej samej liczbie w zbiorze równoważnych węzłów najwyższego rzędu to:

(i) jeżeli zbiór deskryptorów odniesienia jest różny w obu ligandach, wówczas ligand z jednym deskryptorem odniesienia ma pierwszeństwo przed tym, który posiada dwa deskryptory odniesienia

(ii) jeżeli obydwa ligandy mają tę samą liczbę deskryptorów odniesienia, wówczas deskryptor odniesienia łączy się w parę z każdym deskryptorem, określonym jako ***R*** lub ***S***, powiązany z węzłami odpowiadającymi jednostce chiralnej przy uwzględnieniu jego sposobu powiązania oraz hierarchii w digrafie. W poniższym digrafie o konfiguracji centrum 'C-4' decydują cztery ligandy: 'Cl', 'H' oraz dwie gałęzie 'C-3,C-2,C-1' (gałąź prawa) i 'C-5,C-6,C-7' (gałąź lewa) o następującym sposobie powiązania oraz porządku starszeństwa węzłów

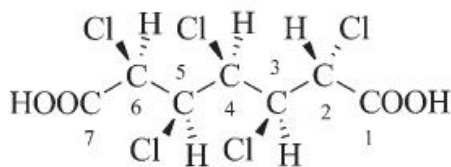
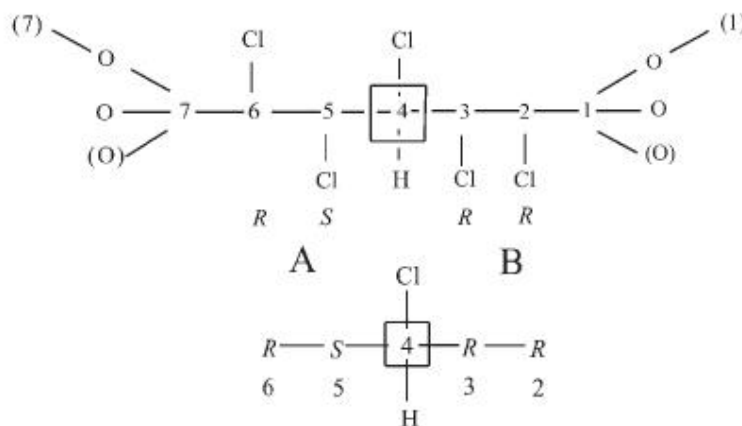


uproszczony digraf

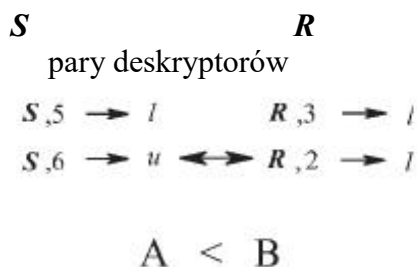
Deskryptory '***R***' i '***S***' uwidocznione w digrafie dla centrów 'C-2', 'C-3', 'C-5' i 'C-6' określone zostały na podstawie reguły sekwencji 1; deskryptory odniesienia '***R***' i '***S***', wybiera się w oparciu o hierarchiczny porządek węzłów, 'C-3' dla gałęzi prawej i 'C-5' dla gałęzi lewej; zatem deskryptor '***R***' przyporządkowuje się gałęzi prawej (ponieważ centrum 'C-3' ma konfigurację '***R***'), zaś deskryptor '***S***' – gałęzi lewej (ponieważ centrum 'C-5' ma konfigurację '***S***'). Zatem parę '***RR***' przyporządkowuje się węzłom 'C-3' i 'C-2', parę '***SS***' przyporządkowuje się węzłowi 'C-5', zaś parę '***SR***' – węzłowi 'C-6'. Pary '***RR***' i '***SS***' są parami deskryptorów *podobnych*, zaś '***RS***' i '***SR***' – parami deskryptorów *niepodobnych*. Do par zawierających deskryptory odniesienia stosuje się teraz Regułę Sekwencji 4; porównuje się je w hierarchicznym porządku odpowiadających im węzłów, 'C-3' i 'C-5', a potem 'C-2' i 'C-6'. W wyniku porównania dwu *podobnych* par '***RR***' dla 'C-3' i '***SS***' dla węzła 'C-5' nie może nastąpić rozstrzygnięcie, natomiast możliwe jest ono po porównaniu podobnej pary '***RR***' dla węzła 'C-2' i *niepodobnej* pary '***SR***' dla węzła 'C-6', ponieważ gałąź z parą *podobną* ma pierwszeństwo przed gałęzią z parą *niepodobną*. Ostateczny porządek ligandów jest więc następujący: Cl > C-3 > C-5 > H, co implikuje dla centrum 'C-4' konfigurację '***R***'.

P-92.5.2.2 Zastosowanie metodologii podanej w rozdziale P-92.5.2.1 ilustrują podane niżej przykłady; Sformułowane w tym rozdziale kryteria stosowane są zgodnie z wymogiem w następującym porządku: (a), (b), (c), (i) oraz (ii) – o ile jest to konieczne. Przykłady od 1 do 4 ilustrują kryterium (a), przykład 5 – kryterium (b), przykład 6 – kryterium (c) i następujące po nim podkryterium (i). Przykład 6 w rozdziale P-92.6 ilustruje kryterium (c).

Przykład 1:

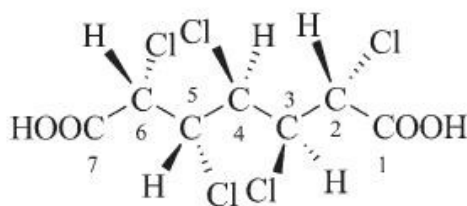
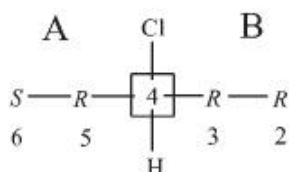
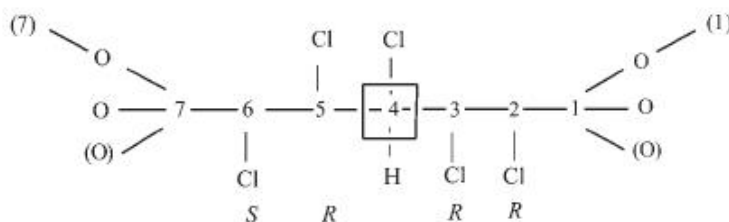
kwas (2*R*,3*R*,4*R*,5*S*,6*R*)-2,3,4,5,6-pentachloroheptanodiowy (PIN)

deskryptor odniesienia



Omówienie: W tym przykładzie konfiguracje centrów 'C-2', 'C-3', 'C-5' i 'C-6' określa się w oparciu o ranking ligandów dokonany na podstawie Reguły Sekwencji 1. W każdej gałęzi (ligandzie) A i B digrafu najwyższy sklasyfikowany węzeł określa deskryptor odniesienia: '*R*' dla gałęzi B i '*S*' dla gałęzi A. Pary deskryptorów tworzy się łącząc deskryptor odniesienia z każdym deskryptorem (oznakowanym swoim lokantem) poczynając od rdzenia digrafu. Opisane są one jako '*l*' i '*u*'; *podobnymi* parami są '*RR*' lub '*SS*', zaś *niepodobnymi* parami są '*RS*' lub '*SR*'. Porównanie par między gałęziami osiąga się w oparciu o malejący ranking hierarchiczny. Przy pierwszej różnicy para *podobna* ma pierwszeństwo przed parą *niepodobną* co prowadzi do przyporządkowania 'C-4' konfiguracji '*R*'.

Przykład 2:

kwas (2*R*,3*R*,4*R*,5*R*,6*S*)-2,3,4,5,6-pentachloroheptanodiowy (PIN)

deskryptor odniesienia

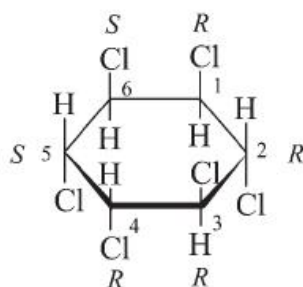
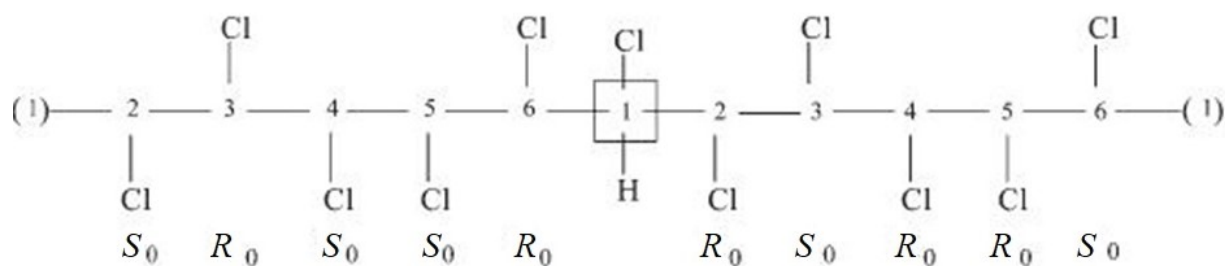
R *R*

pary deskryptorów

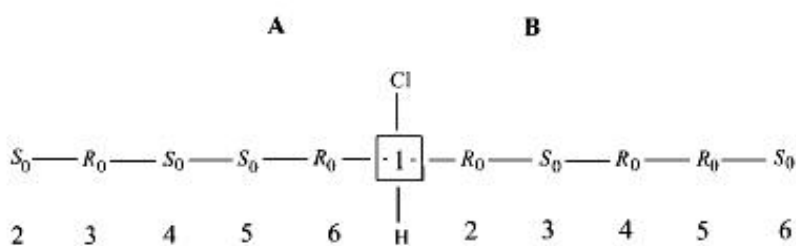
*A* < *B*

Omówienie: W tym przykładzie konfiguracje centrów ‘C-2’, ‘C-3’, ‘C-5’ i ‘C-6’ określa się w oparciu o ranking ligandów dokonany na podstawie reguły sekwencji 1. W każdej gałęzi (ligandzie) A i B digrafu, najwyżej sklasyfikowany węzeł określa deskryptor odniesienia: ‘*R*’ dla obydwu gałęzi. Pary deskryptorów tworzy się łącząc deskryptor odniesienia z każdym deskryptorem (oznakowanym swoim lokantem) poczynając od rdzenia digrafu. Opisane są one jako ‘*l*’ i ‘*u*’; *podobnymi* parami są ‘*RR*’ lub ‘*SS*’, zaś *niepodobnymi* parami są ‘*RS*’ lub ‘*SR*’. Porównanie par między gałęziami osiąga się w oparciu o malejący ranking hierarchiczny. Przy pierwszej różnicy para *podobna* ma pierwszeństwo przed parą *niepodobną* co prowadzi do przyporządkowania ‘C-4’ konfiguracji ‘*R*’.

Przykład 3:

(1*R*,2*R*,3*R*,4*R*,5*S*,6*S*)-1,2,3,4,5,6-heksachlorocykloheksan (PIN)

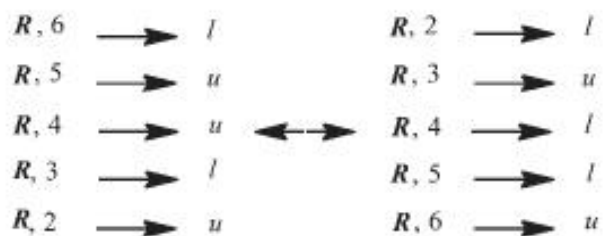
digraf do określenia konfiguracji atomu 'C-1' bazujący na numeracji podanej wyżej



deskryptor odniesienia

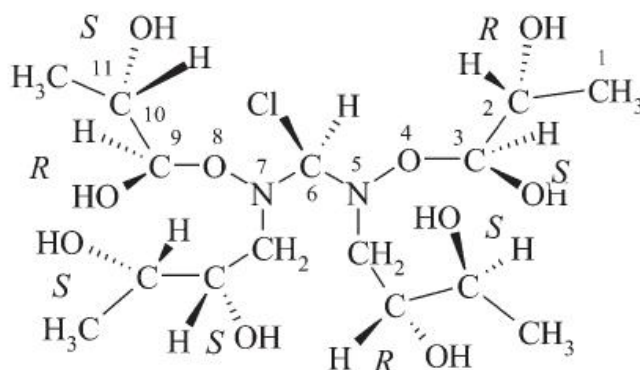
R***R***

pary deskryptorów

**A < B**

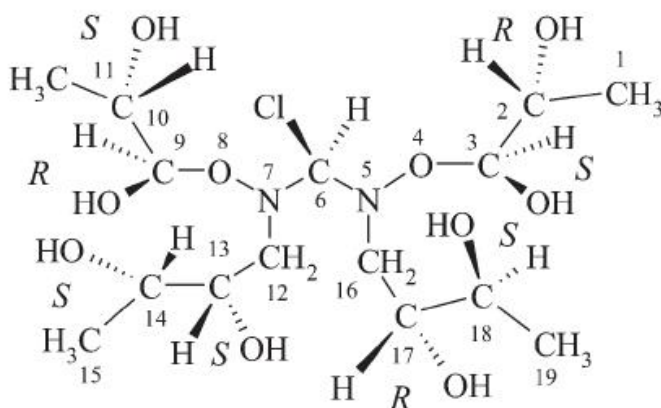
Omówienie: Przykład ten ilustruje użycie deskryptorów odniesienia oraz tych pomocniczych deskryptorów, R_0 i S_0 , które stosuje się w miejsce zwykłych stereodeskryptorów R i S , jak to opisane zostało przez Preloga i Helmchena (patrz. rozdział 6.2.1, odn. 36). Pierwszy etap polega na skonstruowaniu digrafu pokazującego deskryptory pomocnicze (R_0 i S_0) tu zilustrowane dla C-1. Dla tego digrafu pomocnicze deskryptory są ustalone dla każdego węzła. Na przykład, pomocniczy deskryptor dla węzła C-6 jest R_0 ponieważ $\text{Cl} > \text{C}-1 > \text{C}-5 > \text{H}$. Po przypisaniu wszystkich niezbędnych pomocniczych deskryptorów stosuje się metodologię łączenia deskryptorów w pary opisaną przez Mata i Lobo. W tym przykładzie deskryptory odniesienia wybiera się w oparciu o najwyższej sklasyfikowane węzły w gałęziach A i B: obydwa stereodeskryptory są ' R '. Analiza łączenia deskryptorów w pary prowadzi do stwierdzenia pierwszeństwa gałęzi B przed gałęzią A oraz do przyporządkowania 'C-1' konfiguracji ' R '.

Przykład 4

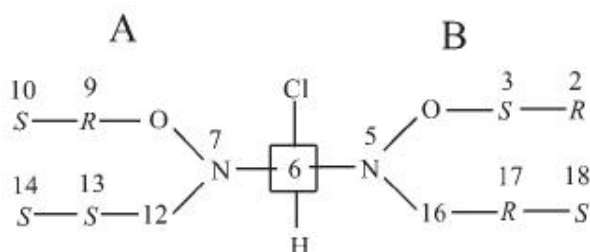


(2*R*,3*S*,6*R*,9*R*,10*S*)-6-chloro-5-[(2*R*,3*S*)-2,3-dihydroksybutylo]-7-[(2*S*,3*S*)-2,3-dihydroksybutylo]-4,8-dioksa-5,7-diazaundekano-2,3,9,10-tetraol (PIN)

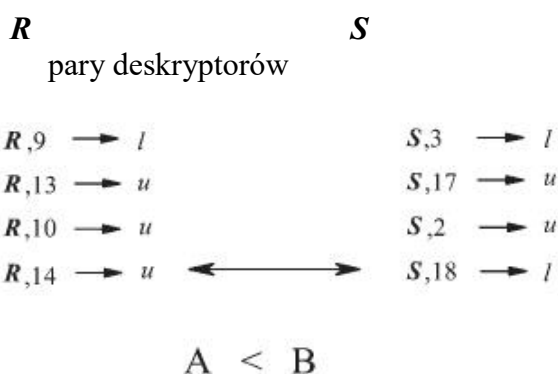
[w łańcuchu głównym nazwanym według nomenklatury zamiennej szkieletu, obie pary stereodeskryptorów są *niepodobne* wobec czego stereodeskryptor R przyporządkowuje się najniższemu możliwemu lokantowi '2')]



umowna numeracja do konstrukcji digrafu dla centrum 'C-6'



deskryptor odniesienia

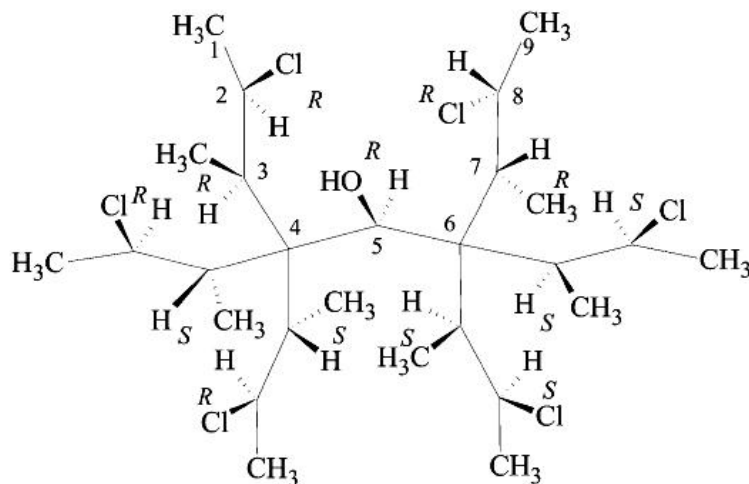


Pierwszeństwo B przed A implikuje dla centrum 'C-6' konfigurację 'R'

Omówienie: Najpierw numeruje się strukturę tak, jak podano wyżej. Konfigurację centrów; 'C-2', 'C-3', 'C-9', 'C-10', 'C-13', 'C-14', 'C-17' i 'C-18' określa się dokonując rankingu ligandów przy użyciu Reguły Sekwencji 1. Jednakże reguła ta nie wystarcza, aby określić kolejność dwu ligandów chiralnego centrum 'C-6' i dlatego należy porównać pary deskryptorów ich jednostek chiralnych stosując Regułę Sekwencji 4. Najpierw, w oparciu o Regułę Sekwencji 1 określa się ranking chiralnych centrów w obydwu ligandach atomu 'C-6'. Dla gałęzi A ranking ten ma postać: 'C-9' > 'C-13' > 'C-10' > 'C-14', zaś dla gałęzi B: 'C-3' > 'C-17' > 'C-2' > 'C-18'. W następnym etapie wybiera się deskryptory odniesienia 'R' lub 'S' bazując na deskryptorach powiązanych z najwyżej sklasyfikowanymi w szeregu pierwszeństwa jednostkami chiralnymi obecnymi w obu ligandach. Dla gałęzi A jest to deskryptor 'R', zaś dla gałęzi B – deskryptor 'S'. Następnie przeprowadza się operację łączenia deskryptorów w pary przy uwzględnieniu sposobu powiązania oraz hierarchii w digrafie. Gdy występuje pierwsza różnica, para *podobna* poprzedza parę *niepodobną*, co decyduje w tym wypadku o pierwszeństwie gałęzi B przed gałęzią A a następnie o przyporządkowaniu centrum 'C-6' konfiguracji 'R'.

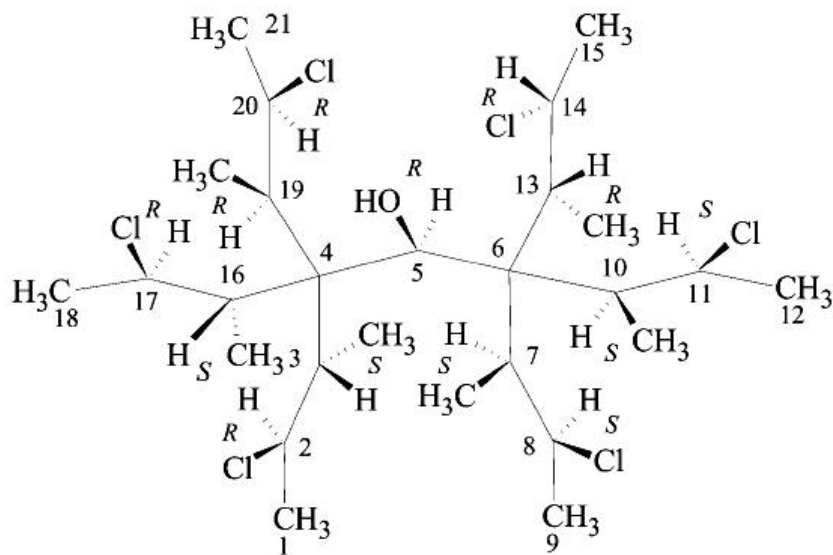
Przykład 5

Przykład ten ilustruje zastosowanie kryterium (b) reguły opisanej w P-92.5.2.1

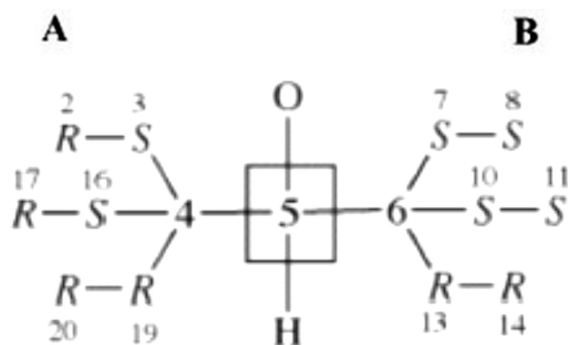


(2*R*,3*R*,5*R*,7*R*,8*R*)-2,8-dichloro-4,4-bis[(2*S*,3*R*)-3-chlorobutan-2-yl]-6,6-bis[(2*S*,3*S*)-3-chlorobutan-2-yl]-3,7-dimetylononan-5-ol

(PIN; łańcuch główny zawiera dwie pary stereodeskryptorów – jedną *podobną* i jedną *niepodobną*; najniższe lokanty przypisuje się parze podobnej).



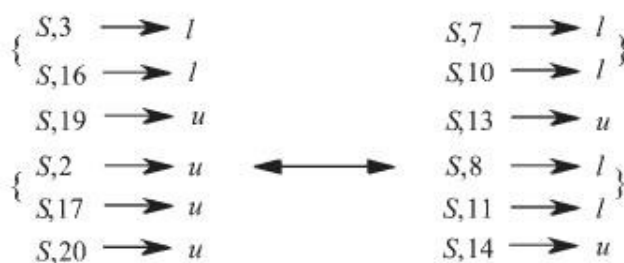
umowna numeracja do konstrukcji digrafu dla centrum 'C-5'



deskryptory odniesienia

S

pary deskryptorów

S

rezultat końcowy

S lluuuu**S** llullu**A**

<

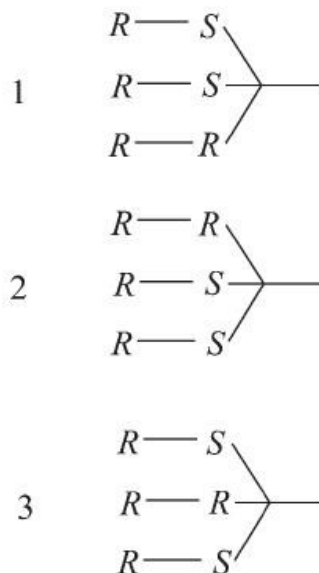
B

Omówienie: Najpierw numeruje się strukturę tak, jak podano wyżej. Konfigurację centrów; 'C-2', 'C-3', 'C-7', 'C-8', 'C-10', 'C-11', 'C-13', 'C-14', 'C-16', 'C-17', 'C-19' i 'C-20' określa się w oparciu o regułę sekwencji 1. Atomy 'C-4' i 'C-6' stanowią centra achiralne. Określenie konfiguracji centrum 'C-5' zilustrowane jest niżej z wykorzystaniem podanego digrafu. Następnie wybiera się deskryptory odniesienia. Zlokalizowane w II sferze węzły lewej gałęzi są hierarchicznie równoważne; dwa z nich mają konfigurację 'S', a trzeci - konfigurację 'R'. Zatem deskryptorem odniesienia jest tu deskryptor 'S', jako ten, który występuje najczęściej w zbiorze równoważnych najwyżej sklasyfikowanych węzłów. Podobnie stwierdza się, że deskryptorem odniesienia dla gałęzi prawej jest 'S'.

Hierarchię niezbędną dla porównania par deskryptorów określa się następująco: Po zmianie porządku trzech węzłów w sferze II digrafu (węzły związane z 'C-4' w gałęzi lewej i z 'C-6' w gałęzi prawej) węzły przestają już być równoważne. Te, które tworzą pary *podobne* mają pierwszeństwo przed tymi, które tworzą pary *niepodobne*. Analogicznie, pierwszeństwo par *podobnych* wynika z rankingu w gałęzi B.

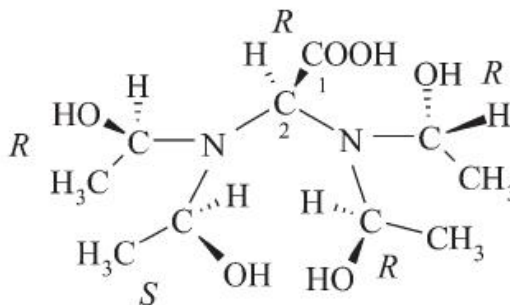
Ta analiza digrafu prowadzi do wniosku, że – w wyniku porównania par przy pierwszej napotkanej różnicy – para S,8 i S,11 (para *podobne*) ma pierwszeństwo przed parą S,2 i S,17 (para *niepodobne*), co implikuje pierwszeństwo gałęzi B przed gałęzią A i – w konsekwencji – przypisanie centrum 'C-5' konfiguracji 'R'.

Zmiana porządku w tym digrafie jest zawsze konieczna, gdy stosuje się reguły sekwencji. Przed dokonaniem porównania w oparciu o regułę sekwencji **4b**, wszystkie podane niżej częściowe digrafy 1, 2 i 3 (węzły na szczycie digrafu są równocenne lub mają wyższy ranking niż węzły bliższe spodu digrafu) są tak samo poprawne i każdy z nich może reprezentować gałąź A. Jednak po porównaniu sfery II okazuje się, że tylko digraf 1 reprezentuje hierarchię węzłów.

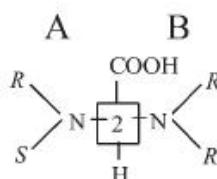


Przykład 6

Przykład ten ilustruje kryterium (i) opisanego w metodologii rekomendowanej przez Matę i Lobo (patrz P-92.5.2.1), które jest następujące: jeżeli zbiór deskryptorów odniesienia jest różny w obu ligandach, wówczas ligand z jednym deskryptorem odniesienia ma pierwszeństwo przed tym, który posiada dwa deskryptory odniesienia.



kwask (2*R*)-2-{bis[(1*R*)-1-hydroksyetylo]amino}-2-{[(1*R*)-1-hydroksyetylo][(1*S*)-1-hydroksyetylo]amino}octowy (PIN)

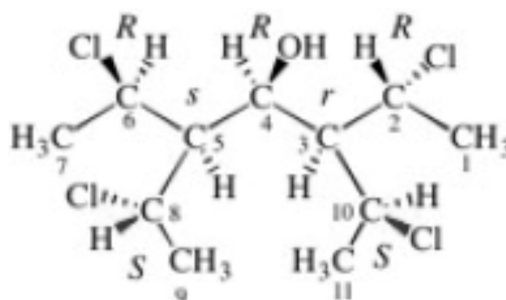


uproszczony digraf do oznaczenia konfiguracji centrum C-2

Omówienie: W gałęzi A, jako deskryptorów odniesienia używa się obydwu deskryptory ('*R*' i '*S*'); w gałęzi B występuje tylko jeden deskryptor odniesienia ('*R*'); zatem ligand B ma większe pierwszeństwo, a tym samym centrum 'C-2' należy przypisać konfigurację '*R*'.

P-92.5.3 Reguła sekwencji 4c: '*r*' poprzedza '*s*'

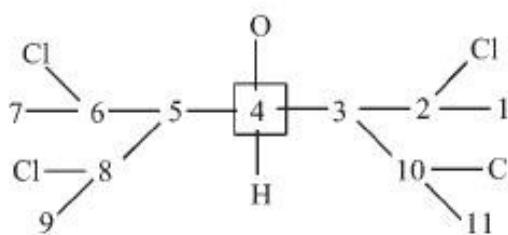
Przykład:



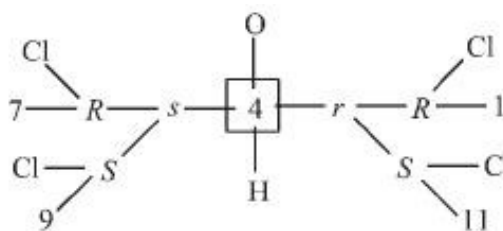
(2*R*,3*r*,4*R*,5*s*,6*R*)-2,6-dichloro-3,5-bis[(1*S*)-1-chloroethoxy]heptan-4-ol (PIN)

Omówienie: Na podstawie reguły sekwencji 4a, (b) podanej w P-92.5.2.1 zbiór lokantów '(2*R*,4*R*,6*R*)' ma pierwszeństwo przed zbiorem '(2*R*,4*R*,6*S*)'. Zatem pseudoasymetrycznemu centrum '*r*' przypisuje się niższy lokant '3'. [zbiór (2*R*,3*r*,4*R*,5*s*,6*R*) ma pierwszeństwo przed zbiorem (2*R*,3*s*,4*R*,5*r*,6*R*)]

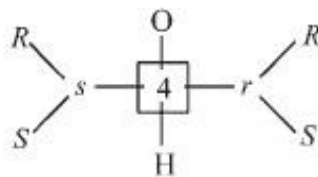
Na podstawie reguły sekwencji 1 centrom 'C-2' i 'C-6' przypisuje się konfigurację '*R*'; z tego samego powodu centrom 'C-8' i 'C-10' przypisuje się konfigurację '*S*'. Konfigurację centrom 'C-5' określa się jako '*s*' w oparciu o regułę sekwencji 5 (patrz niżej, '*R*' poprzedza '*S*'); na podstawie tej samej reguły centrom 'C-3' przypisuje się konfigurację '*r*'. Stosując procedurę opisaną powyżej w rozdziale P-92.5.2.1, konstruuje się następujące uproszczone digrafy:



pierwszy uproszczony digraf



uproszczony digraf z naniesionymi konfiguracjami centrów chiralnych i pseudoasymetrycznych

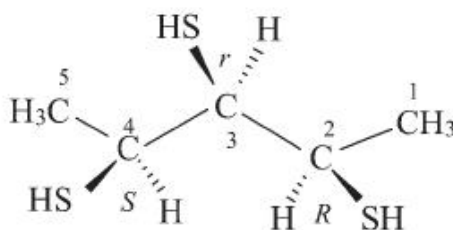


w oparciu o regułę: '*r*' poprzedza '*s*' konfigurację centrum 'C-4' określa się jako '*R*'

P-92.6 REGUŁA SEKWENCJI 5: '*R*' poprzedza '*S*', '*M*' poprzedza '*P*' i '*seqCis*' poprzedza '*seqTrans*' i podobnie dla pomocniczych deskryptorów

W preferowanych nazwach IUPAC pisanych małą literą stereodeskryptorów '*r*' i '*s*' używa się do opisu centrów pseudoasymetrycznych, zaś '*m*' i '*p*' – do opisu pseudosymetrii osiowej (aksjalnej) lub płaszczyznowej (planarnej). Stereodeskryptory te są niezmiennicze względem operacji lustrzanego odbicia. W przeciwieństwie do tego, dwa chiralne ligandy o przeciwnych konfiguracjach zlokalizowane w tej samej pozycji przy wiązaniu podwójnym generują enancjomorficzne (pod względem geometrycznym) wiązania podwójne oznaczane za pomocą stereodeskryptorów '*seqCis*' i '*seqTrans*'; takie konfiguracje zmieniają się w wyniku operacji odbicia w lustrze (patrz Przykład 6 podany niżej). Reguła: '*seqCis*' poprzedza '*seqTrans*' omówiona jest w przykładzie 4 w P-93.5.1.4.2.2.

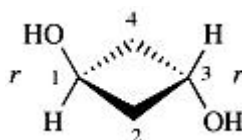
Przykład 1:



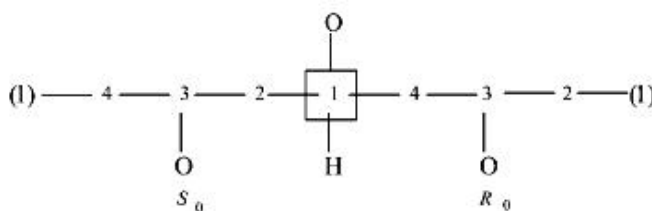
(2*R*,3*r*,4*S*)-pentano-2,3,4-tritoliol (PIN)

Omówienie: Konfigurację centrów 'C-2' i 'C-4' określa się w oparciu o regułę sekwencji 1. Centrum 'C-3' przypisuje się konfigurację '*r*' na podstawie szeregu pierwszeństwa: '*S* > C-2 > C-4 > H'.

Przykład 2:



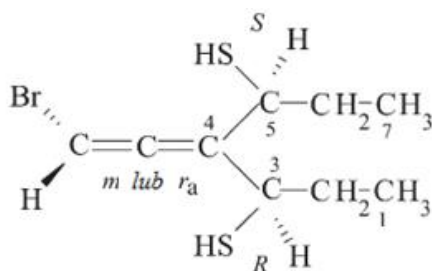
(1*r*,3*r*)-cyklobutano-1,3-diol (PIN)



uproszczony digraf

Omówienie: Powyższy digraf uzasadnia przypisanie centrum ‘C-1’ konfiguracji ‘*r*’ na podstawie reguły: ‘*R*’ poprzedza ‘*S*’. W taki sam sposób określa się konfigurację ‘*r*’ centrum ‘C-3’. W miejsce zwykłych deskryptorów przyporządkowywanych w oparciu o regułę sekwencji 1 (patrz Prelog i Helmchen, podrozdział 6.2.1, odn. 36), używa się deskryptorów pomocniczych ‘*R*₀’ i ‘*S*₀’.

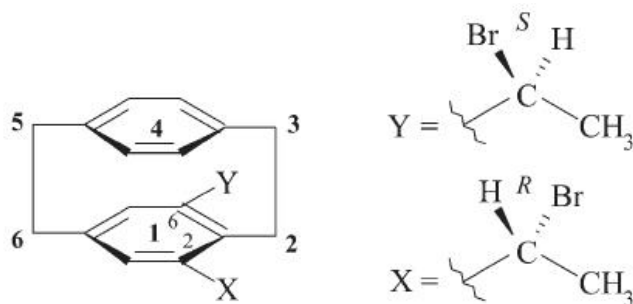
Przykład 3:



(3*R*,4*m*,5*S*)-4-(2-bromoeten-1-ylideno)heptano-3,5-ditiol (PIN)
 (3*R*,4*r_a*,5*S*)-4-(2-bromoeten-1-ylideno)heptano-3,5-ditiol

Omówienie: Konfigurację centrów: ‘C-3’ i ‘C-5’ określa się na podstawie reguły sekwencji 1. Konfigurację ‘*m*’ lub ‘*r_a*’ centrum ‘C-4’ określa się w oparciu o metodologię opisaną w rozdziale P-92.1.2.1.2 (patrz także-93.5.7.1).

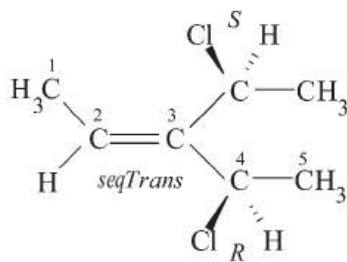
Przykład 4:



(1¹*m*)-1²-[(1*R*)-1-bromoetylo]-1⁶-[(1*S*)-1-bromoetylo]-1,4(1,4)-dibenzenacykloheksafan (PIN)
 (1¹*s_p*)-1²-[(1*R*)-1-bromoetylo]-1⁶-[(1*S*)-1-bromoetylo]-1,4(1,4)-dibenzenacykloheksafan

Omówienie: Konfigurację ‘X’ i ‘Y’ określa się na podstawie reguły sekwencji 1. Konfigurację ‘*m*’ lub ‘*s_p*’ centrum ‘C-1’ określa się w oparciu o metodologię opisaną w rozdziale P-92.1.2.1.3 i P-93.1.2.2.2 (patrz także P-93.5.5.1).

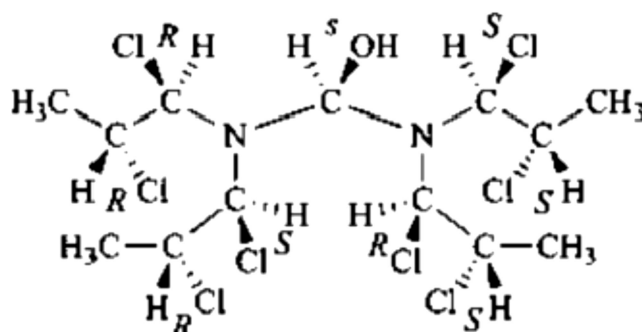
Przykład 5:



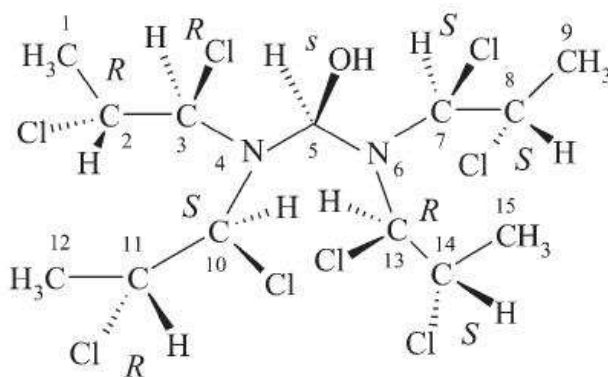
(2seqTrans,4R)-4-chloro-3-[(1S)-chloroetylo]pent-2-en (PIN)

Omówienie: Konfigurację centrum 'C-3' i łańcucha bocznego określa się na podstawie reguły sekwencji 1. Konfigurację 'seqTrans' określa się w oparciu o metodologię opisaną w rozdziale P-92.4.1 (priorytet określający pierwszeństwo 'R' przed 'S' po tej samej stronie płaszczyzny odniesienia).

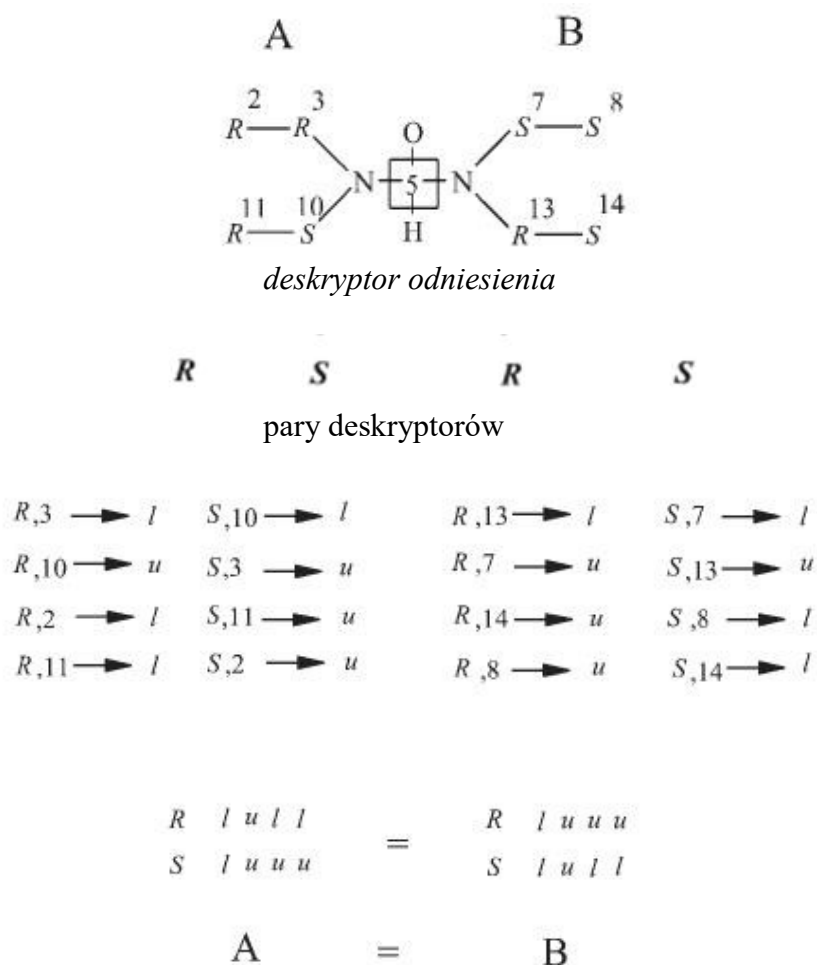
Przykład 6:



(s){[(1R,2R)-1,2-dichloropropyl][(1S,2R)-1,2-dichloropropyl]amino}{[(1R,2S)-1,2-dichloropropyl][(1S,2S)-1,2-dichloropropyl]amino}metanol (PIN)



umowna numeracja do konstrukcji digrafu dla centrum 'C-5'



Omówienie: Cząsteczkę numeruje się najpierw umownie w przedstawiony wyżej sposób. Następnie ligandy analizuje się w oparciu o regułę sekwencji **1** oraz podregułę sekwencji **4b**, przypisując konfigurację ośmiu centrom chiralnym: 'C-2', 'C-3', 'C-7', 'C-8', 'C-10', 'C-11', 'C-13', 'C-14' jak pokazano wyżej. Aby określić konfigurację centrum 'C-5', stosuje się regułę sekwencji **4b**, posługując się powyższym digrafem oraz metodologią opisaną w P-92.5.2.1. Rozstrzygnięcie nie jest tu jednak możliwe, ponieważ uzyskujemy relację: 'gałąź A' = 'gałąź B', jak to pokazała analiza co z kolei wymusza zastosowanie reguły sekwencji **5**.

Ranking ligandów według reguły sekwencji **5**:

Określenie konfiguracji jest możliwe na podstawie analizy przeprowadzonej na tym samym digrafie przy zastosowaniu reguły sekwencji **5**. Ponieważ w zbiorze węzłów o największym pierwszeństwie (najwyżej sklasyfikowanych) występują obydwa stereodeskryptory 'R' i 'S', zatem obydwa z nich muszą być użyte jako deskryptory odniesienia.

Gdy regułę sekwencji **5**, 'R poprzedza S', zastosuje się do pierwszej sfery deskryptorów (to znaczy tych, które są bezpośrednio związane z N), węzeł 3 w 'gałęzi A' ma priorytet przed węzłem 10; zaś w 'gałęzi B' węzeł 13 ma priorytet przed węzłem 7. Na tym poziomie nie obserwuje się jeszcze żadnej różnicy. Na następnym poziomie, na którym ulokowane są deskryptory '2' i '11' oraz '8' i '14', węzeł 2 w gałęzi A o najwyższej pozycji w rankingu ma konfigurację 'R', podczas gdy najwyżej lokowany w rankingu w gałęzi B węzeł 14 ma konfigurację 'S'. Jest to zatem pierwsza różnica ustanawiająca pierwszeństwo 'gałęzi A' przed 'gałęzią B', co pozwala przypisać centrum 'C-5' konfigurację 's'.

Gałąź A	Gałąź B
3-‘R’	13-‘R’
10-‘S’	7-‘S’
2-‘R’	14-‘S’ (pojawia się pierwsza różnica)
11-‘R’	8-‘S’
Gałąź A	> Gałąź B

P-93 OKREŚLANIE KONFIGURACJI

P-93.0 Wprowadzenie

P-93.1 Ogólne aspekty zagadnienia określania konfiguracji

P-93.2 Tetraedryczna konfiguracja pierwiastków innych niż węgiel

P-93.3 Konfiguracja nietetraedryczna

P-93.4 Określanie konfiguracji acyklicznych związków organicznych

P-93.5 Określanie konfiguracji cyklicznych związków organicznych

P-93.6 Związki złożone z łańcuchów i pierścieni

P-93.0 WPROWADZENIE

Metody opisu konfiguracji związków acyklicznych i cyklicznych są odmienne. W P-92 opisane zostały rozmaite stereodeskryptory CIP odpowiadające różnym typom konfiguracji. Niniejszy rozdział omawia te metody a także wybór deskryptorów preferowanych w procesie określania konfiguracji w preferowanych nazwach. Stosowane są one na bazie macierzystych struktur zarówno cyklicznych, jak i acyklicznych wraz ze stereodeskryptorami nie będącymi stereodeskryptorami CIP, zalecanymi w nomenklaturze ogólnej.

P-93.1 OGÓLNE ASPEKTY OKREŚLANIA KONFIGURACJI

W dziedzinie stereochemii termin ‘konfiguracja’ zastrzeżony jest dla takich przestrzennych uporządkowań atomów indywiduum molekularnego, które można rozróżniać jako ‘stereoizomery’, będące przejawem izomerii nie wiążącej się z różnicami konformacyjnymi. ‘Konformacją’ jest przestrzenne uporządkowanie atomów posiadające cechę różnicowania stereoizomerów, które mogą być przekształcane w siebie nawzajem w wyniku rotacji wokół formalnie pojedynczych wiązań.

Konfiguracja omawiana jest w P-93 a konformacja omawiana jest w P-94.

P-93.1.1 Konfiguracja absolutna

P-93.1.2 Konfiguracja względna

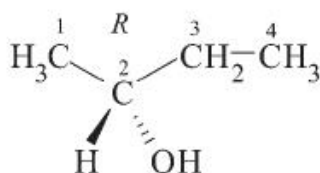
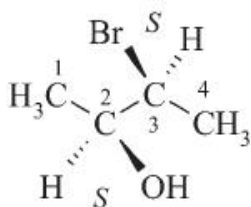
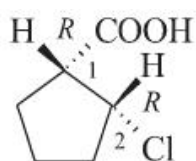
P-93.1.3 Racematy

P-93.1.4 Deskryptor ‘ambo’

P-93.1.1 Konfiguracja absolutna

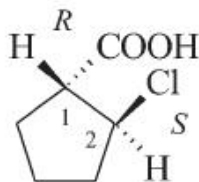
‘Konfiguracja absolutna’ jest przestrzennym uporządkowaniem atomów chiralnego indywiduum molekularnego. Odpowiada ona graficznej reprezentacji i opisywana jest takimi stereodeskryptorami jak: ‘R’, ‘S’, ‘r’, ‘s’, ‘M’ lub ‘P’ omówionymi w rozdziale P-92.

Przykłady

(2*R*)-butan-2-ol (PIN)(2*S*,3*S*)-3-bromobutan-2-ol (PIN)kwas (1*R*,2*R*)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy (PIN)**P-93.1.2** Konfiguracja względna

P-93.1.2.1 ‘Konfiguracja względna’ jest to konfiguracja dowolnej jednostki stereogenicznej (asymetrycznej) w odniesieniu do innej jednostki stereogenicznej zawartej w tym samym indywiduum molekularnym. Względna konfiguracja opisująca diastereoizomery może być oznaczana przy użyciu przedrostka ‘*rel*’ umieszczonego na początku nazwy jednego z enancjomerów, zawierającej stereodeskryptory ‘*R*’, ‘*S*’, ‘*M*’, ‘*P*’ itp. Przedrostek ‘*rel*’ połączony ze zwykłymi stereodeskryptorami jest preferowany przy tworzeniu preferowanych nazw IUPAC w stosunku do stereodeskryptorów z gwiazdką: ‘*R**’, ‘*S**’, ‘*M**’, ‘*P**’ itd., używanych w nomenklaturze ogólnej. Należy podkreślić, że przedrostek ‘*rel*’ wskazuje na konfigurację całej cząsteczki. Struktura enancjomeru z następczą wzmianką: ‘lub enancjomer’ używana jest w celu zilustrowania konfiguracji względnej. Gdy opisuje się względną konfigurację, stereodeskryptor taki, jak ‘*R*’ lub ‘*R**’ umieszcza się przed centrum stereogenicznym posiadającym najmniejszy lokant.

Przykłady:



lub enancjomer

kwas *rel*-(1*R*,2*S*)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy (PIN)

kwas (1*R**,2*S**)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy

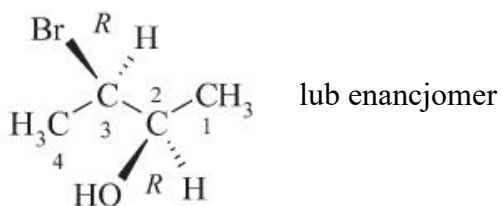
kwas *trans*-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy

(używanie nie będącego stereodeskryptorem CIP

stereodeskryptora ‘*trans*’ patrz P-93.5.1.2)

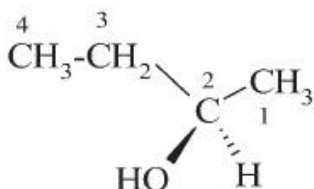
[nie: kwas *rel*-(1*S*,2*R*)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy]

[nie: kwas (1*S**,2*R**)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy]



lub enancjomer

rel-(2*R*,3*R*)-3-bromobutan-2-ol (PIN)
(2*R**,3*R**)-3-bromobutan-2-ol

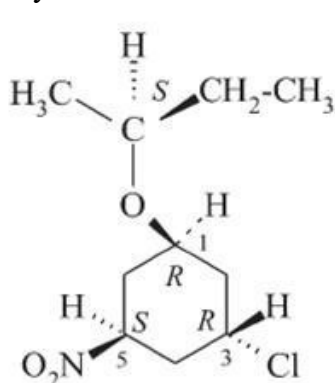


lub enancjomer

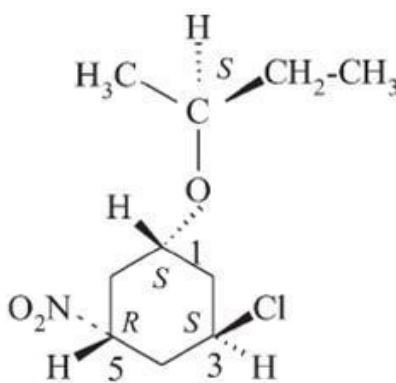
rel-(2*R*)-butan-2-ol (PIN)
(2*R**)-butan-2-ol

P-93.1.2.2 W związkach zawierających centra chiralne o znanej konfiguracji absolutnej oraz nieokreślony sterycznie zbiór centrów chiralnych o znanej konfiguracji względnej, trzeba użyć deskryptorów '*R**' i '*S**', aby ten drugi doprecyzować. Nie można użyć prefiksu '*rel*', ponieważ stosuje się go do całej cząsteczki.

Przykład:



lub



znana
konfiguracja
absolutna

znana
konfiguracja
względna

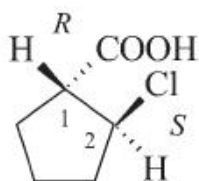
(1*R**,3*R**,5*S**)-1-{[(2*S*)-butan-2-yl]oksy}-3-chloro-5-nitrocycloheksan (PIN)

P-93.1.3 Racematy

Racemat jest równomolową mieszaniną pary enancjomerów. Nie wykazuje ona czynności optycznej. Racematy można oznaczać używając przedrostka '*rac*' umieszczając go z przodu nazwy jednego z enancjomerów zawierającej deskryptory '*R*', '*S*', '*M*', '*P*', itp. Ten przedrostek '*rac*' ze zwykłymi stereodeskryptorami jest preferowany w preferowanych nazwach IUPAC w stosunku do takich stereodeskryptorów, jak '*RS*', '*SR*' itd., używanych w nomenklaturze ogólnej. Należy podkreślić, że prefiks '*rac*' dotyczy konfiguracji całej cząsteczki.

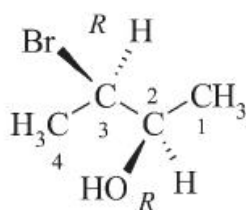
Do odzwierciedlenia racematów używa się wzoru jednego z enancjomerów dodając za nim wzmiankę: 'i enancjomer'. Gdy opisuje się racemat, stereodeskryptory takie, jak '*R*' i '*RS*' umieszcza się przy centrum o najmniejszym lokancie.

Przykłady:



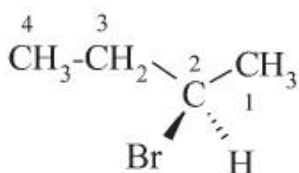
i enancjomer

kwas *rac*-(1*R*,2*S*)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy (PIN)
kwas (1*RS*,2*SR*)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy



i enancjomer

rac-(2*R*,3*R*)-3-bromobutan-2-ol (PIN)
(2*RS*,3*RS*)-3-bromobutan-2-ol



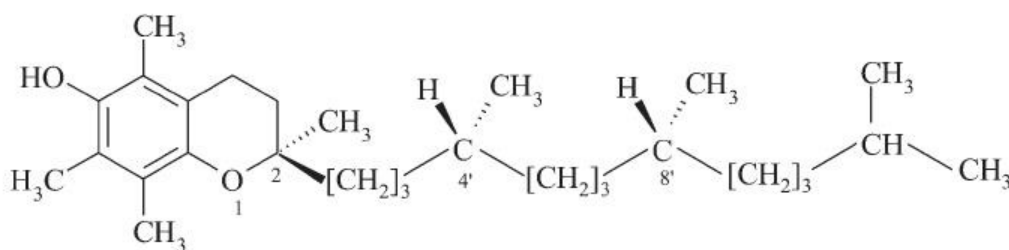
i enancjomer

rac-(2*R*)-2-bromobutan (PIN)
(2*RS*)-2-bromobutan
(±)-2-bromobutan

P-93.1.4 Deskryptor 'ambo'

W procesie otrzymywania diastereoizomerów poprzez reakcję niestereogenicznych centrów chiralnej cząsteczki lub reakcję związku chiralnego ze związkiem racemicznym nie uzyskuje się na ogół mieszaniny 50:50. Aby zaznaczyć taką sytuację stosuje się prefiks 'ambo' (patrz rozdział P-103.3.4).

Przykłady:



plus domieszka epimeru na centrum 'C-2'

2-*ambo*-(2*R*,4'*R*,8'*R*)-α-tokoferol (odn. 27, 37, 44)

2-*ambo*-(2*R*)-2,5,7,8-tetrametylo-2-[(4*R*,8*R*)-4,8,12-trimetylotridecylo]-
3,4-dihydro-2*H*-1-benzopiran-6-ol (PIN)

P-93.2 TETRAEDRYCZNA KONFIGURACJA ATOMÓW INNYCH NIŻ ATOM WĘGLA**P-93.2.0 Wstęp****P-93.2.1 Metodologia ogólna****P-93.2.2 Sole azanium (amonium) i fosfanium (fosfonium)****P-93.2.3 Oksydy (tlenki) amin i oksydy (tlenki) fosfin****P-93.2.4 Fosforany, fosfoniany i ich pochodne****P-93.2.5 Siarczany, sulfoniany i ich pochodne****P-93.2.6 Związki grupy 14 (inne niż związki węgla)****P-93.2.0 Wprowadzenie**

System pierwszeństwa CIP opisany dla stereogenicznych centrów węglowych został rozszerzony na dowolne atomy mające cztery ligandy usytuowane tetraedrycznie. W rozdziale tym fakt ten zilustrowany został licznymi przykładami.

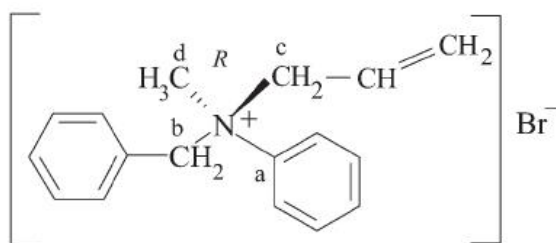
P-93.2.1 Ogólna metodologia

Konfigurację absolutną dowolnego centrum chiralnego z czterema ligandami usytuowanymi tetraedrycznie opisuje się przy użyciu stereodeskryptorów '*R*' i '*S*'; konfigurację absolutną centrów pseudoasymetrycznych opisuje się stereodeskryptorami; '*r*' i '*s*'. Rola tych deskryptorów w nazwie jest taka sama, jak w przypadku związków węgla. Przed stereodeskryptorami umieszcza się lokanty cyfrowe, natomiast nie umieszcza się lokantów literowych takich jak '*N*', '*O*' lub '*S*'. Aby uniknąć niejednoznaczności w preferowanych nazwach IUPAC, w przypadku braku w nazwie jakiegoś lokantu odniesienia, nazwę związku zawierającego jednostkę stereogeniczną, której centralnym atomem jest B, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi zapisuje się w odpowiednich dodatkowych nawiasach. W nomenklaturze ogólnej lokanty literowe i dodatkowe nawiasy można pominąć.

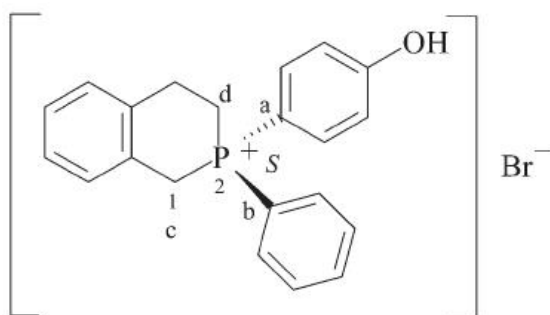
P-93.2.2 Sole azaniowe (amoniowe) i fosfaniowe (fosfonowe)

Cztery różne ligandy rozpatruje się w kolejności pierwszeństwa: '*a*' > '*b*' > '*c*' > '*d*' w sposób opisany w P-92.2. Stereodeskryptory umieszcza się w sposób opisany w P-91.2.

Przykłady:



bromek (*R*)-[*N*-benzylo-*N*-metylo-*N*-(prop-2-en-1-ylo)anilinium] (PIN)
 bromek (*R*)-[*N*-benzylo-*N*-metylo-*N*-(prop-2-en-1-ylo)benzenoaminium]
 bromek (*R*)-[benzylo(fenylo)metylo(prop-2-en-1-ylo)azanium]
 bromek (*R*)-[benzylo(fenylo)metylo(prop-2-en-1-ylo)amonium]

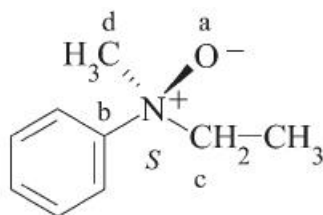
bromek (2*S*)-2-fenylo-2-(4-hydroksyfenylo)-1,2,3,4-tetrahydroizofosfinolin-2-ium (PIN)

Sole arsanium, stybanium i bizmutanium traktuje się tak samo, jak kationy zawierające centra fosforowe.

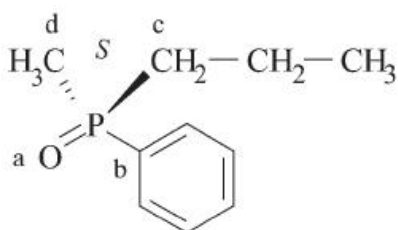
P-93.2.3 Oksydy (tlenki) amin i oksydy (tlenki) fosfin

W chiralnych oksydach amin i oksydach fosfin atom tlenu traktuje się jak czwarty atom. Natura wiązania z tym atomem tlenu nie ma w tym wypadku znaczenia.

Przykłady:



N-oksyd (*S*)-*N*-etylo-*N*-metyloaniliny (PIN; patrz P-74.2.1.2)
(*S*)-(N-etylo-*N*-metyloaniliniumylo)oksydanid

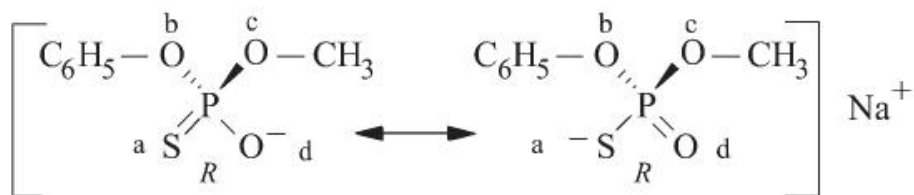


(*S*)-fenylo(metylo)propylo-λ⁵-fosfanon (PIN; patrz P-74.2.1.4)
oksyd (*S*)-fenylo(metylo)propylofosfanu

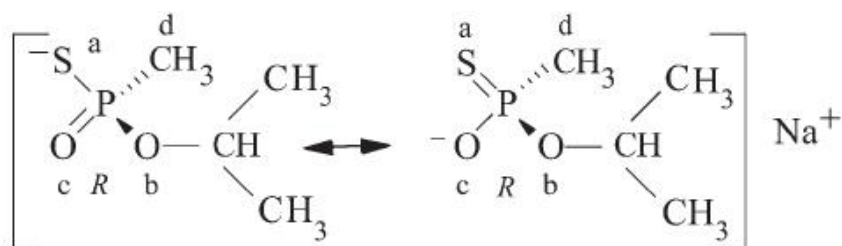
P-93.2.4 Fosforany, fosfoniany i ich pochodne

Wiązanie 'P=O', tak konwencjonalnie zapisywane w fosforanach, fosfonianach i ich pochodnych, rozpatruje się jako wiązanie pojedyncze, ponieważ w konfiguracji tetraedycznej mogą wystąpić tylko cztery ligandy (atomy lub grupy). Podobnie, przy ustalaniu konfiguracji chiralnej cząsteczki, nie rozpatruje się formalnego rozmieszczenia ładunków. Ponieważ stereodeskryptory '*R*' i '*S*' opisują całą strukturę (zarówno sól jak i ester), więc aby określić globalną konfigurację, pełną nazwę umieszcza się w nawiasie.

Przykłady:

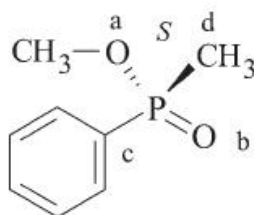


(*R*)-(fosforotian *O*-fenylu-*O*-metylu)-sodu (PIN)

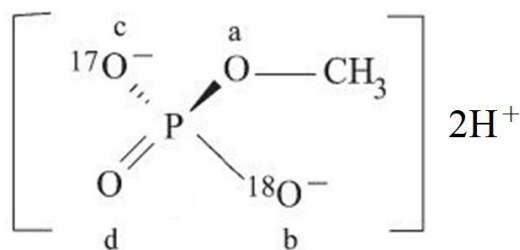


(*R*)-(metylofosfonotian *O*-propan-2-ylu)-sodu (PIN)

(*R*)-[metylofosfonotian *O*-(1-metyloetylu)]-sodu



(*S*)-[(fenylo)(metylo)fosfinian) metylu (PIN)

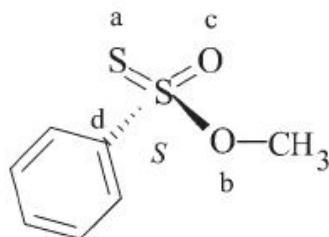
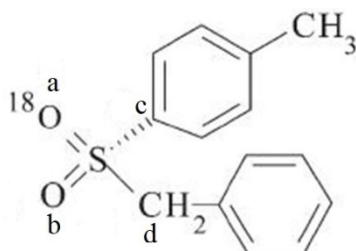
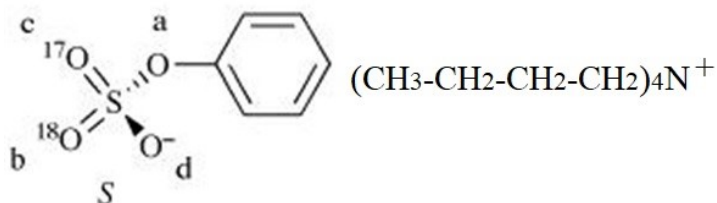


(*S*)-[*O*-metylo(¹⁷O₁, ¹⁸O₁)fosforan] diwodoru (PIN)

P-93.2.5 Siarczany, sulfoniany i ich pochodne

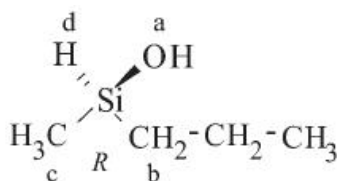
Siarczany, sulfoniany i pokrewne aniony traktuje się w taki sam sposób, jak aniony fosforanowe (patrz P-93.2.4). Seleniany, selenoniany tellurany, telluroniany i ich pochodne traktuje się analogicznie, jak siarczany, sulfoniany oraz ich pochodne. Sulfotlenki omawia się w P-93.3.3.3.

Przykłady:

(S)-benzenosulfotian *O*-metylu (PIN)4-[(*R*)-fenylo[(¹⁸O₁)metanosulfonyl]]-1-metylobenzen (PIN)(S)-[*O*-fenylo(¹⁷O₁, ¹⁸O₁)siarczan] *N,N,N*-tributylobutano-1-aminium (PIN)(S)-[*O*-fenylo(¹⁷O₁, ¹⁸O₁)siarczan] tetrabutyloamonium(S)-[*O*-fenylo(¹⁷O₁, ¹⁸O₁)siarczan] tetrabutyloazanium**P-93.2.6** Związki grupy 14 (inne niż związki węgla)

Chiralne silany, germanany, stanniany i plumbany traktuje się w taki sam sposób, jak związki węgla.

Przykład:



(R)-metylo(propylo)silanol (PIN)

P-93.3 KONFIGURACJA NIETETRAEDRYCZNA

- P-93.3.1 Metodologia ogólna
- P-93.3.2 Symbole poliedralne
- P-93.3.3 Indeks konfiguracji i liczba pierwszeństwa
- P-93.3.4 Symbole chiralności

P-93.3.1 Metodologia ogólna

W sytuacji, gdy atom jest połączony z trzema, czterema, pięcioma lub sześcioma ligandami (atomami lub grupami), możliwe są liczne konfiguracje geometryczne. Na ogół występuje odchylenie od idealnej geometrii regularnego ciała stałego ze względu na różnice między

związanymi atomami. Tak więc pięć dołączonych ligandów może być ułożone w formie bipyramidy trygonalnej lub piramidy kwadratowej, a sześć ligandów – w formie oktaedru lub pryzmy trygonalnej (spotykanej znacznie rzadziej). Omawiana niżej notacja tych układów opisana jest w regułach IUPAC nomenklatury koordynacyjnych związków nieorganicznych (IR-9.3, odn.12). Szczegóły na temat geometrii układów o liczbie koordynacyjnej większej niż sześć można również znaleźć w odn. 12.

Stereodeskryptory dla konfiguracji nietetraedrycznych składają się z trzech części:

- (1) Symbol opisujący ogólną konfigurację zwany ‘symbolem poliedralnym’;
- (2) Symbol zwany ‘indeksem konfiguracji’, opisujący konfigurację ligandów wokół atomu centralnego;
- (3) Symbol opisujący ‘konfigurację absolutną’ związany z atomem centralnym i zwany ‘symbolem chiralności’.

Te trzy części stereodeskryptora zapisuje się w jednym nawiasie, rozdziela myślnikami, umieszcza na początku nazwy i oddziela się je od niej myślnikiem.

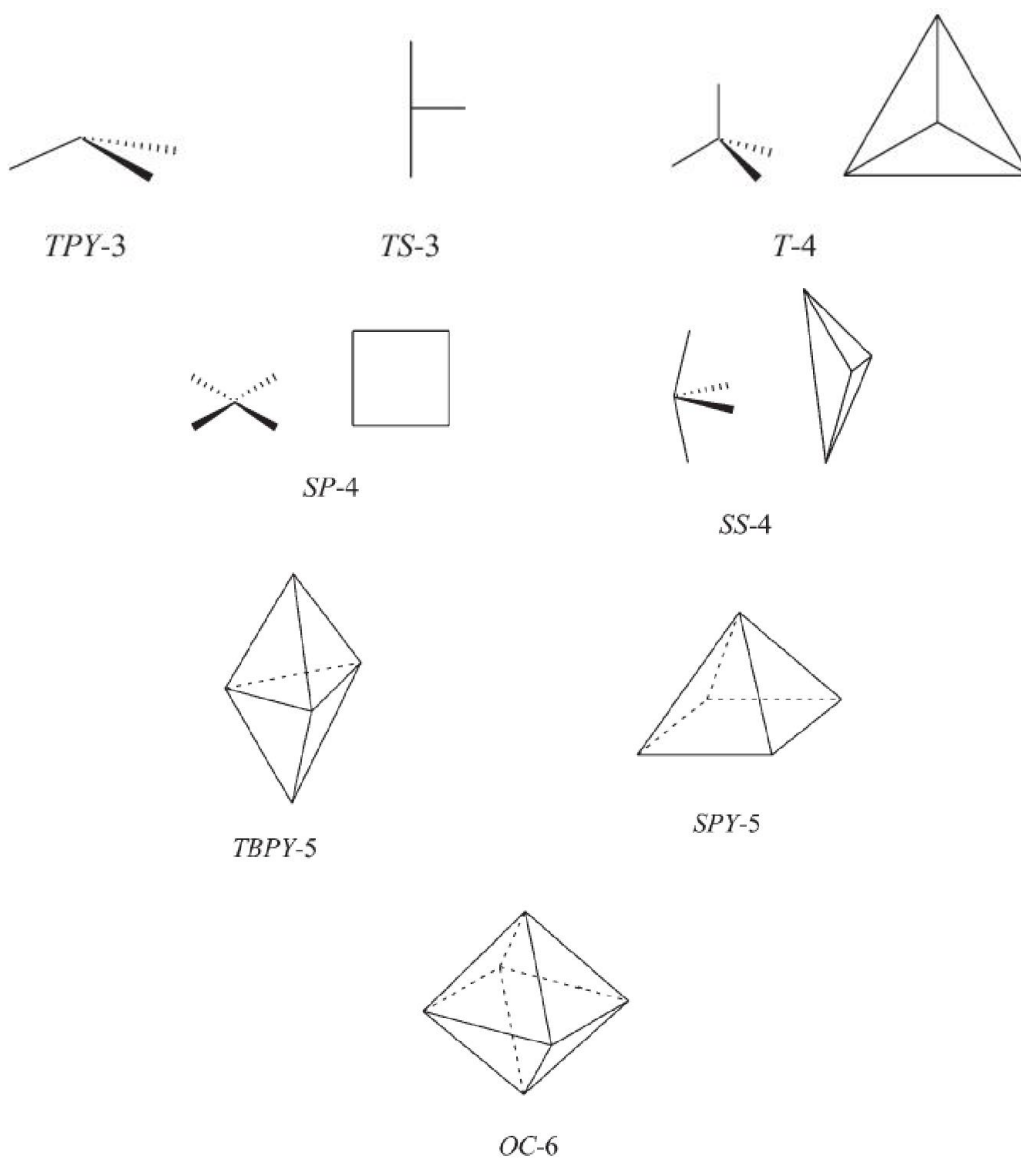
P-93.3.2 Symbole poliedralne

Symbol poliedralny przyjmuje postać skrótu nazwy najbardziej zbliżonej wyidealizowanej geometrii (duże litery pisane kursywą) i liczby wskazującej liczbę przyłączonych ligandów (patrz Reguła IR-9.3.2.1, odn. 12). Symbole najczęściej spotykanych poliedrów (wielościanów) stanowiących organiczne jednostki strukturalne podane są w Tabeli 9.1. Konfiguracja cząsteczek zawierających centrum tetraedryczne omówiona została w P-92.

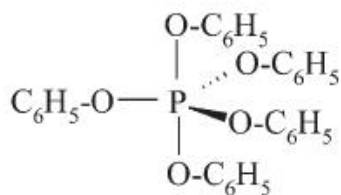
Jeżeli nie ma potrzeby podawania dalszych informacji, skrót nazwy wyidealizowanej geometrii oraz liczbę skoordynowanych atomów lub grup rozdziela się myślnikiem, zamyka w nawiasie i umieszcza na początku nazwy związku.

Tabela 9.1. Zwykle spotykane symbole poliedryczne w związkach organicznych

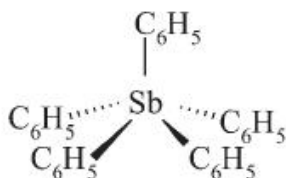
Wyidealizowana geometria	Liczba skoordynowanych atomów lub grup	Symbol poliedralny
piramida trygonalna	3	<i>TPY-3</i>
kształt litery T	3	<i>TS-3</i> [poz. (2)]
tetraedr	4	<i>T-4</i>
kwadratowa płaska	4	<i>SP-4</i>
huśtawka	4	<i>SS-4</i> (odn. 12)
bipiramida trygonalna	5	<i>TBPY-5</i>
piramida kwadratowa	5	<i>SPY-5</i>
oktaedr	6	<i>OC-6</i>



Przykłady:



(*TBPY*-5)-pentafluorophenyl- λ^5 -fosfan (PIN)



(*SPY*-5)-pentafluorophenyl- λ^5 -stilban (PIN)

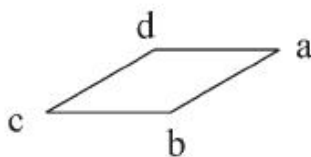
P-93.3.3 Indeks konfiguracji i reguły pierwszeństwa

- P-93.3.3.1 Ogólna metodologia
- P-93.3.3.2 Piramida trygonalna
- P-93.3.3.3 Układy o kształcie litery T
- P-93.3.3.4 Układy huśtawki
- P-93.3.3.5 Bipiramida trygonalna
- P-93.3.3.6 Piramida kwadratowa
- P-93.3.3.7 Oktaedr

P-93.3.3.1 Ogólna metodologia

Indeks konfiguracji jest ciągiem cyfr informujących o lokalizacji każdego atomu lub grupy (patrz reguła IR-9.3.3.2, odn. 12). Opiera się on na priorytecie CIP (patrz P-92) przyłączonych atomów. Atom (lub atomy) o największym pierwszeństwie otrzymuje pierwszeństwo '1'; następny – pierwszeństwo '2', itd. W podanych niżej przykładach struktury opisane są za pomocą lokantów. W opisie używa się też obwiedzionych kółkiem liczb, które oznaczają pierwszeństwo według priorytetu CIP. Do standardowych reguł sekwencji **1** i **2** niezbędne jest dołączenie trzech dodatkowych:

- (a) 'trans-maksymalna- różnica' pierwszeństwa (patrz IR-9.3.3.3, odn. 12). Wśród atomów o tym samym pierwszeństwie, większe pierwszeństwo przypisuje się temu atomowi, który jest w pozycji *trans* (po przeciwnej stronie) w stosunku do atomu o najmniejszym pierwszeństwie. W poniższej strukturze planarnej 'a' i 'c' (oraz 'b' i 'd') są w pozycji *trans*.



- (b) Konwencja primowania (patrz IR-9.3.3.3, odn. 12). Gdy występują dwa (lub trzy) identyczne pierścienie, primuje się w jednym z nich liczby oznaczające pierwszeństwo (a w trzecim – podwójnie primuje).

- (c) Nieprimowane liczby pierwszeństwa mają pierwszeństwo przed primowanymi. W koordynacyjnej nomenklaturze pierścienie są ligandami didentnymi i polidentnymi.

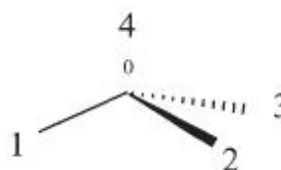
Każda wyidealizowana geometria ma swoje własne reguły porządkowania indeksów konfiguracji.

P-93.3.3.2 Piramida trygonalna

Konfigurację cząsteczek zawierających centrum o budowie piramidy trygonalnej (*TPY-3*) opisuje się w sposób podobny do centrum tetraedrycznego (*T-4*) opisane wyżej w P-92 (patrz IR-9.3.4.3, odn. 12). Konfigurację tetraedryczną uzyskuje się poprzez dodanie atomu fantomalnego (0) do atomu centralnego prostopadle do podstawy piramidy. Do symbolu '*TPY-3*' nie dodaje się żadnego indeksu konfiguracji. Liczby pierwszeństwa są następujące: ' $1 > 2 > 3 > 4$ '.



TPY-3



(*T-4*) (pokazano atom fantomalny '0')

Tradycyjnie, sulfotlenki postrzega się jako układ tetraedryczny złożony z atomu centralnego, ligandów i wolnej pary elektronów (lub atomu fantomalnego). Nie używa się tu żadnego symbolu poliedralnego.

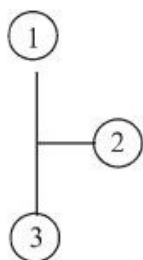
Przykład:



(metanosulfinylo)metan (PIN)
[nie (*T-4*)-(metanosulfinylo)metan;
w nazwach związków organicznych
nie używa się symbolu (*T-4*)]

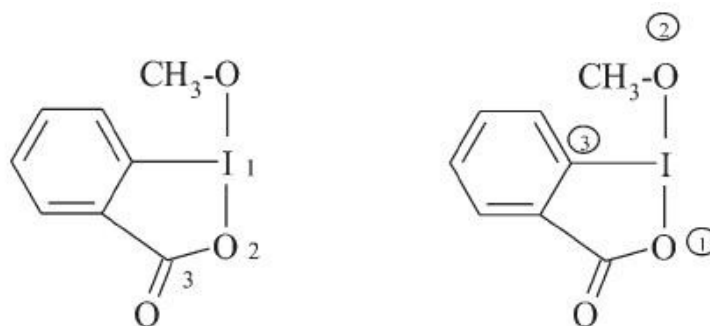
P-93.3.3.3 Układy o kształcie litery T

Indeks konfiguracji dla konfiguracji o kształcie litery T następuje po symbolu poliedralnym *TS-3* i składa się z pojedynczej cyfry będącej liczbą określającą kolejność w szeregu pierwszeństwa atomu lub podstawnika znajdującego się w podstawie litery 'T' (w przeciwieństwie do daszka litery T) [patrz IR-9.3.3.7, poz. (12)].



(*TS-3-2*)

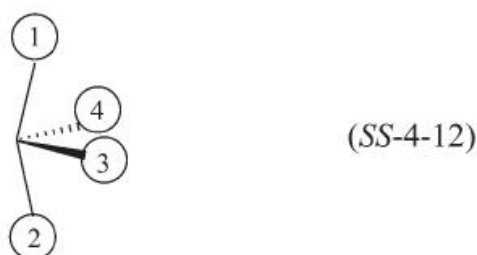
Przykład:



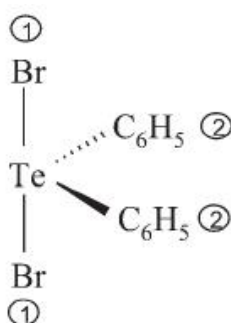
(*TS*-3-3)-1-metoksy-1 λ^3 ,2-benzodoksol-3(1*H*)-on (PIN)
[nie *TBPY*-3)-1 λ^3 ,2-benzodoksol-3(1*H*)-on; patrz P-93.3.3.5.1]

P-93.3.3.4 Układy huśtawki

Indeks konfiguracji dla układu huśtawki składa się z liczb pierwszeństwa wskazujących dwa atomy lub grupy oddzielone największym kątem (patrz IR-9.3.3.8, odn. 12).



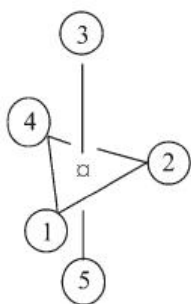
Przykład:



(*SS*-4-11)-dibromodifenylo- λ^3 -telluran (PIN)
[nie *TBPY*-4- dibromodifenylo- λ^3 -telluran (patrz P-93.3.3.5.1)]

P-93.3.3.5 Bipiramida trygonalna

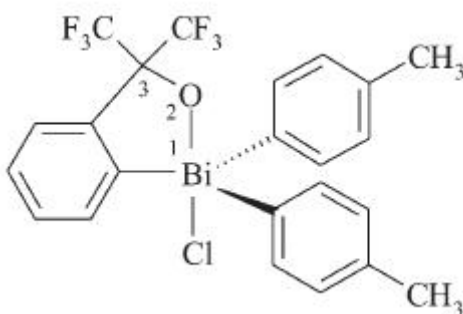
P-93.3.3.5.1 Indeks konfiguracji bipiramidy trygonalnej (patrz IR-9.3.3.6, odn. 12) składa się z liczb pierwszeństwa dwu apikalnych atomów (jeżeli są one różne podaje się najpierw niższą liczbę) stanowiących oś odniesienia układu. Liczby pierwszeństwa są następujące: '1 > 2 > 3 > 4 > 5'.



TBPY-5-35

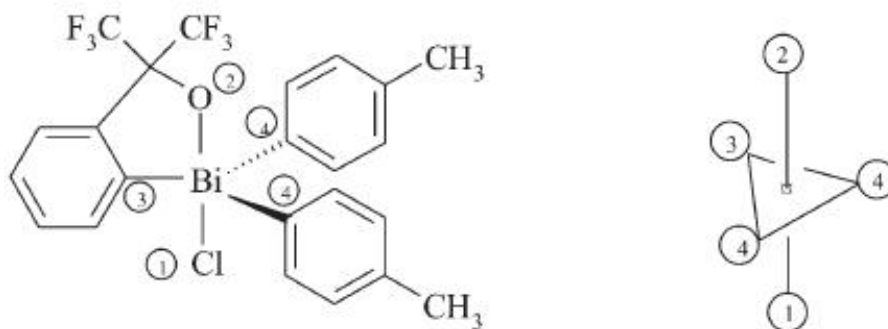
Symbol poliedralny i indeks konfiguracji rozdziela się myślnikiem, zamyka w nawiasie i umieszcza na początku nazwy związku, o ile nie ma potrzeby podawania dodatkowej informacji.

Przykład:



(TBPY-5-12)-1-chloro-1,1-bis(4-metylofenylo)-3,3-bis(trifluorometylo)-1,3-dihydro-2,1λ⁵-benzoksabizmol (PIN)

Wyjaśnienie:

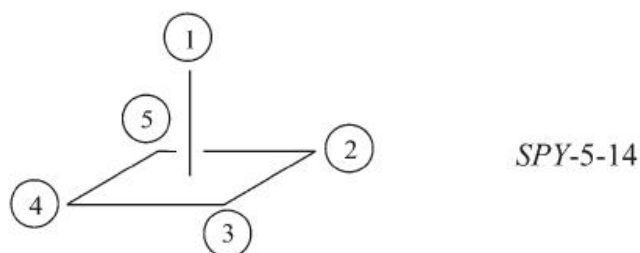


P-93.3.3.5.2 Układ bipiramidy trygonalnej rozszerza się na atomy centralne podstawione czterema ligandami i mające jedną wolną parę elektronów oraz na atomy podstawione trzema ligandami i mające dwie wolne pary elektronów (patrz SP-9.2, odn. 12).

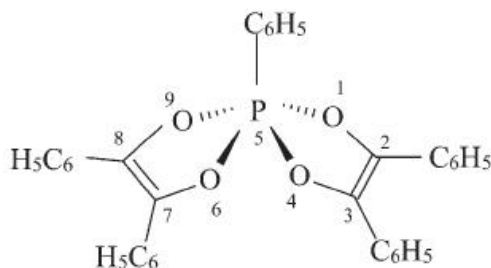
Gdy na atomie centralnym obecna jest jedna wolna para elektronów, symbolem poliedralnym jest 'TBPY-4'; gdy zaś dwie wolne pary – symbolem jest 'TBPY-3'. Ten system nie jest tu jednak zalecany. Zamiast tego w preferowanych nazwach IUPAC w miejsce symbolu 'TBPY-4', dla układów huśtawki używa się symbolu poliedralnego 'SS' (patrz 93.3.3.4) i podobnie – dla układów o kształcie litery T zamiast symbolu 'TBPY-3' używa się symbolu poliedralnego 'TS-3' (patrz P-93.3.3.3).

P-93.3.3.6 Piramida kwadratowa

Indeks konfiguracji dla piramidy kwadratowej (patrz reguła IR-9.3.3.5, odn. 12) określa się przy użyciu dwóch liczb. Pierwsza z nich jest liczbą pierwszeństwa atomu apikalnego a druga – liczbą pierwszeństwa atomu będącego w pozycji *trans* (naprzeciw) w stosunku do atomu o największym pierwszeństwie (najmniejsza liczba pierwszeństwa) wśród atomów tworzących podstawę piramidy. W razie potrzeby stosuje się regułę ‘*trans*-maksimum różnicy’ liczb pierwszeństwa (patrz IR-9.3.3.3, odn. 12). Oś odniesienia odpowiada wiązaniu z ligandem apikalnym. Symbol poliedralny i indeks konfiguracji rozdziela się myślnikiem, zamyka w nawiasie i umieszcza za początku nazwy związku - o ile dalsze informacje nie są tu niezbędne. Przy zadanym porządku pierwszeństwa: ‘1 > 2 > 3 > 4 > 5’, poniższą konfigurację opisuje się indeksem konfiguracji ‘14’.

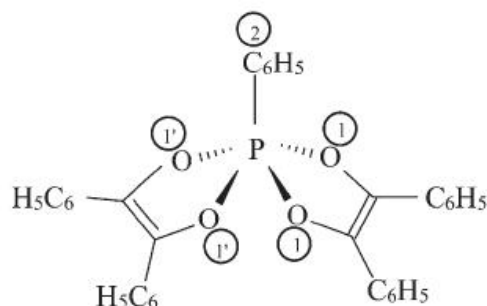


Przykład 1:

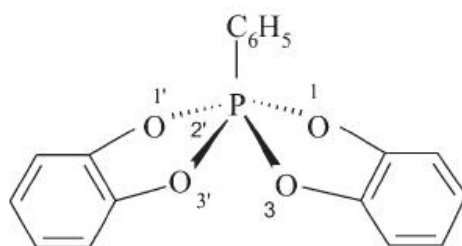


(SPY-5-21’)-2,3,5,7,8-pentafenylo-1,4,6,9-tetraoksa-5λ⁵-fosfaspiro[4,4]nona-2,7-dien (PIN)

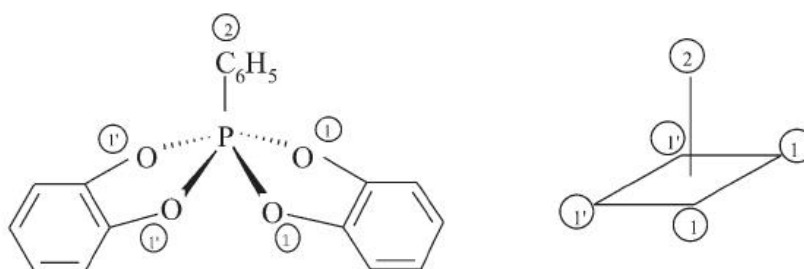
Wyjaśnienie:



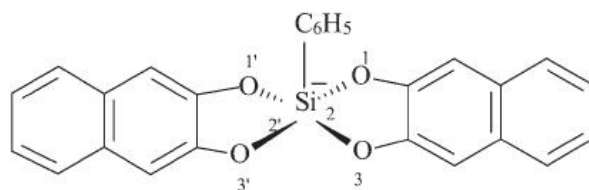
Przykład 2:

(SPY-5-21')-2-fenyl-2*H*-2λ⁵,2'-spirobi[[1,3,2]benzodioxasfosfol] (PIN)

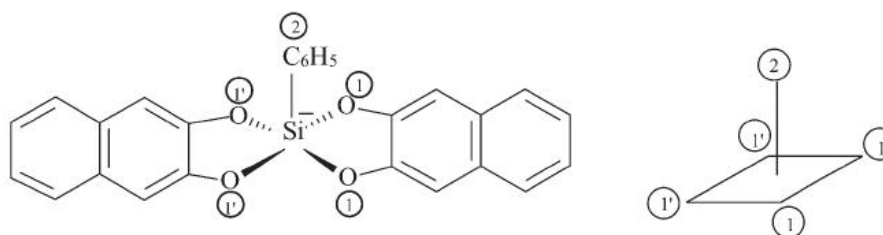
Wyjaśnienie:



Przykład 3:

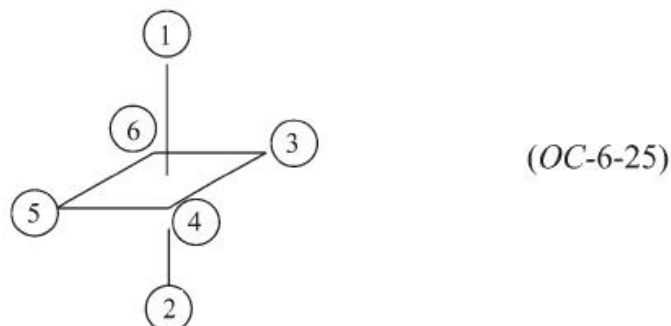
(SPY-5-21')-2-fenyl-2*H*-2,2'-spirobi[nafto[2,3d][1,3,2]dioksasilol]-2-uid (PIN)

Wyjaśnienie:

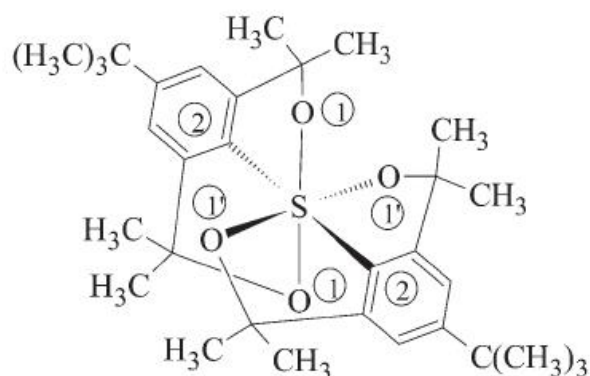
**P-93.3.3.7 Oktaedr**

Indeks konfiguracji dla oktaedru (patrz reguła IR-9.3.3.4, odn. 12) określa się przy użyciu dwóch liczb. Pierwsza z nich to liczba pierwszeństwa atomu ‘*trans*’ (naprzeciw) w stosunku do atomu o największym pierwszeństwie (najmniejsza liczba pierwszeństwa). To definiuje oś odniesienia. Druga z nich to liczba pierwszeństwa atomu ‘*trans*’ (naprzeciw) w stosunku do atomu o największym pierwszeństwie (najmniejsza liczba pierwszeństwa) w płaszczyźnie prostopadłej do

osi odniesienia. Jeżeli jest to konieczne, stosuje się zasadę 'trans-maksimum-różnicy' liczb pierwszeństwa. Symbol poliedralny i indeks konfiguracji rozdziela się myślnikiem, zamyka w nawiasie i umieszcza za początku nazwy związku - o ile żadne dalsze informacje nie są tu niezbędne). Dla porządku pierwszeństwa: '1 > 2 > 3 > 4 > 5 > 6', indeks konfiguracji wynosi '25', jak podano niżej.

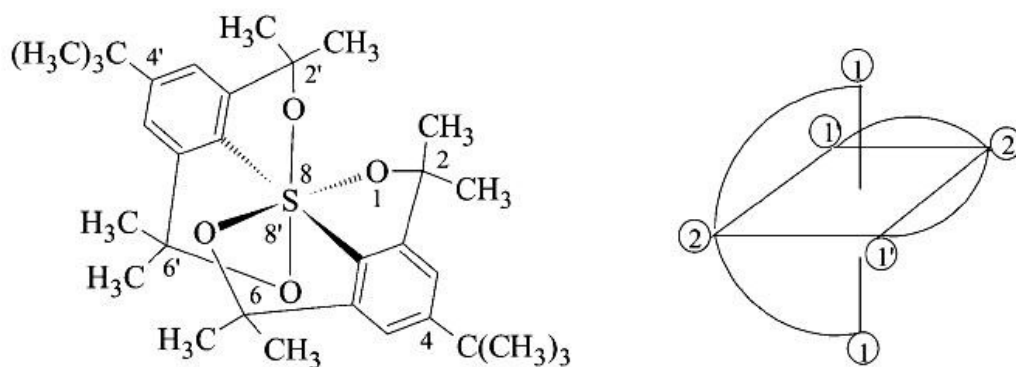


Przykład:



(OC-6-11')-4,4'-di-*tert*-butylo-2,2,2'2',6,6,6',6'-oktametylo-2*H*,2'*H*,6*H*,6*H*'-8λ⁶,8'-spirobi{[1,2]oksatiolo[4,3,2-*hi*][2,1]benzoksatiol} (PIN)

Wyjaśnienie:



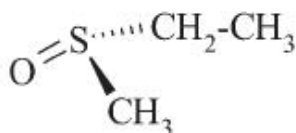
P-93.3.4 Symbole chiralności

Konfigurację absolutną związków opisywanych przy pomocy symbolu poliedralnego i indeksu konfiguracji określa się przy użyciu symboli 'A' i 'C'. Wyjątki stanowią: trygonalna piramida, którą opisuje się przy użyciu stereodeskryptorów 'R' i 'S' (patrz P-93.3.4.1) oraz tetraedyczna konfiguracja, opisana w P-92.1.1.

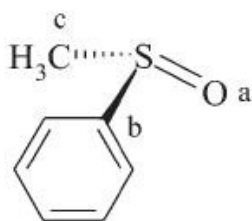
P-93.3.4.1 Symbole chiralności ‘*R/S*’

Stereodeskryptorów ‘*R*’ i ‘*S*’ (zdefiniowanych w rozdziale P-92.2) używa się do wskazania konfiguracji absolutnej układu piramidy trygonalnej diskutowanego w P-93.3.3.2 (patrz reguła IR-9.3.4.3, odn. 12). Atom fantomalny o niskim pierwszeństwie, ale niekoniecznie będący parą elektronów, kreuje tu konfigurację tetraedryczną umożliwiając użycie stereodeskryptorów ‘*R/S*’ w sposób opisany dla tetraedrycznych centrów stereogenicznych.

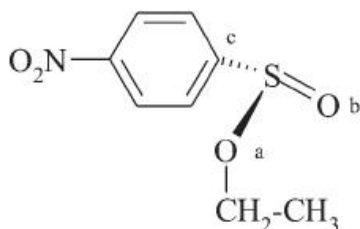
Przykłady:



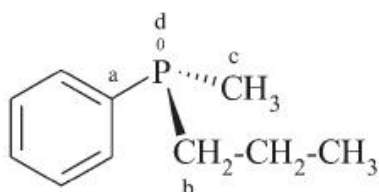
(S)-(metanosulfinylo)etan (PIN)



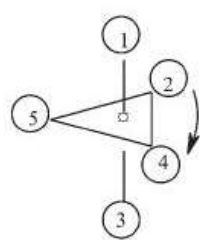
(S)-(metanosulfinylo)benzen (PIN)



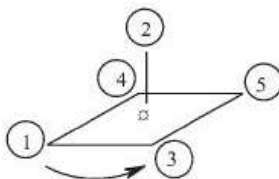
(R)-4-nitrobenzeno-1-sulfinian etylu (PIN)

(R)-fenylo(metylo)propylofosfan (PIN)
(uwidoczniono związany z atomem fosforu fantomalny atom ‘0’)**P-93.3.4.2** Symbole chiralności ‘*A*’ i ‘*C*’

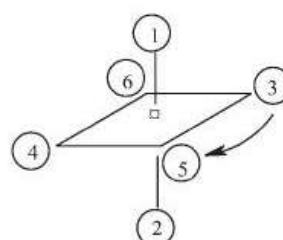
P-93.3.4.2.1 Atomy leżące w płaszczyźnie prostopadłej do osi odniesienia uwidoczniane są od strony zawierającej atomy lub grupy o największym pierwszeństwie (najniższa liczba pierwszeństwa) na osi odniesienia. Jeżeli kierunek ruchu od atomu leżącego w tej płaszczyźnie i mającego największe pierwszeństwo (najniższą liczbę pierwszeństwa) do atomu następnego w kolejności pierwszeństwa jest zgodny z ruchem wskazówek zegara, chiralność określa się jako ‘*C*’, jeżeli zaś przeciwny do ruchu wskazówek zegara – chiralność określa się jako ‘*A*’. Symbol poliedralny, indeks konfiguracji i symbol chiralności rozdziela się myślnikami, zamyka w nawiasie i umieszcza za początku nazwy (patrz reguła IR-9.3.3.4, odn. 12). Poniżej zilustrowano porządek pierwszeństwa: ‘1 > 2 > 3 > 4 > 5 > 6’, dla konfiguracji bipiramidy trygonalnej, piramidy kwadratowej i oktaedru:



TBPY-5-13-C

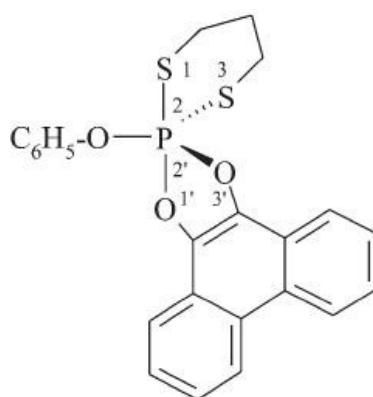


SPY-5-25-A



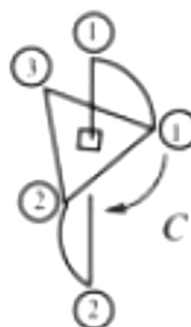
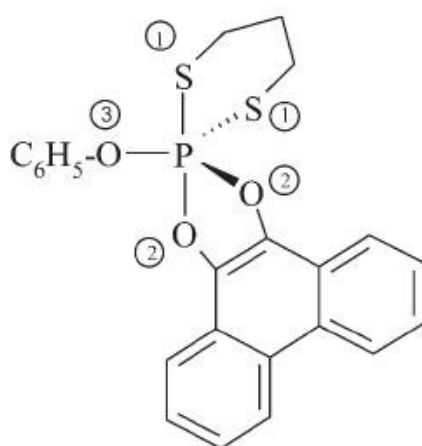
OC-6-24-C

Przykład 1:

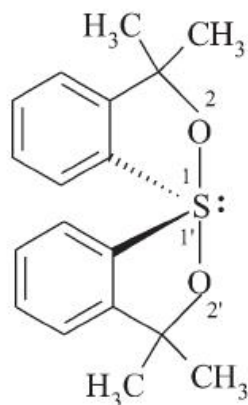


(TBPY-5-12-C)-2-fenoksy-2H-2λ⁵-spiro{[1,3,2]-ditiafosfiniano-2,2'-fenantro[9,10-d][1,3,2]dioksafofol} (PIN)

Wyjaśnienie:

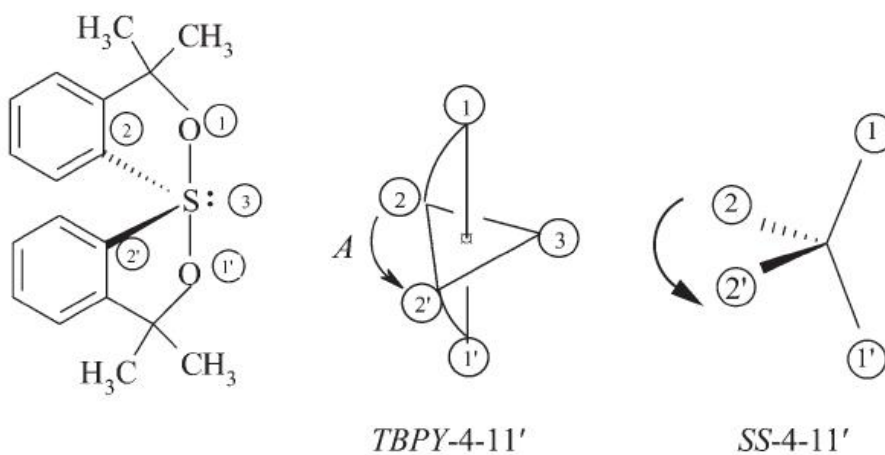


Przykład 2:

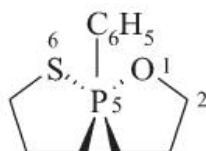


(*SS*-4-11'-*A*)-3,3,3',3'-tetrametylo-3*H*,3'*H*-1 λ^4 ,1'-spirobi[[2,1]benzoksatiol] (PIN)
 {nie (*TBPY*-4-11'-*A*)-3,3,3',3'-tetrametylo-3*H*,3'*H*-1 λ^4 ,1'-spirobi[[2,1]benzoksatiol]}

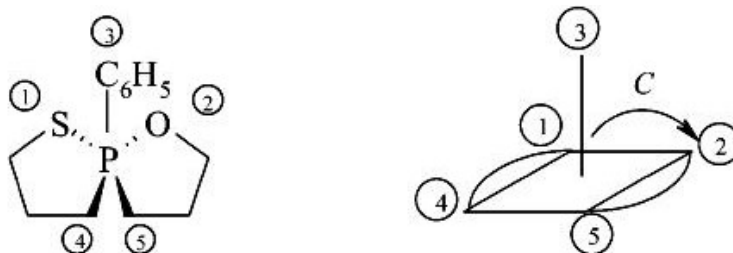
Wyjaśnienie:



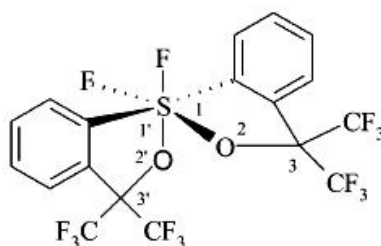
Przykład 3:



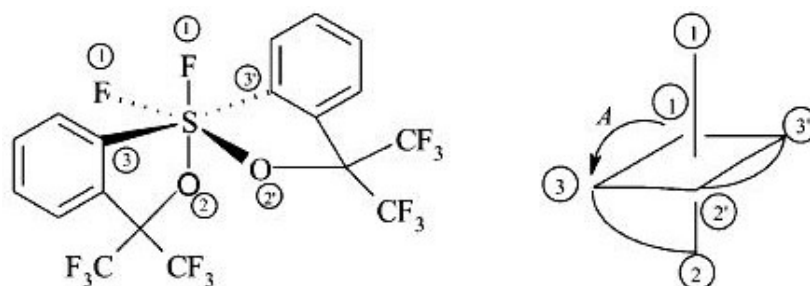
(*SPY*-5-35-*C*)-5-fenyl-1-oksa-6-tia-5 λ^5 -fosfasp[4.4]nonan (PIN)

Wyjaśnienie:

Przykład 4:

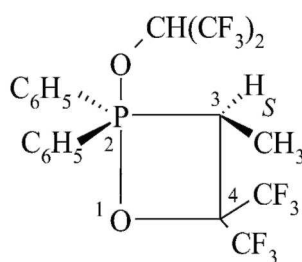


(OC-6-22'-A)-1,1-difluoro-3,3,3',3'-tetrakis(trifluorometylo)-1,3'-
-dihydro-3H-1λ⁶,1'-spirobi[[2,1]benzoksatiol] (PIN)

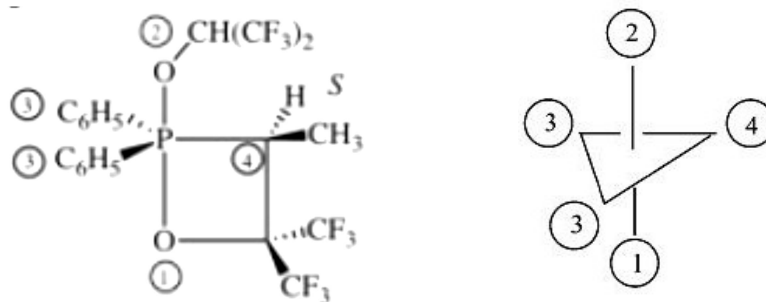
Wyjaśnienie:

P-93.3.4.2.2 Gdy jest to konieczne, lokant chiralnego centrum umieszcza się przed deskryptorem poliedralnym, zaś inne chiralne centra wymieniane są w porządku wzrastającego lokantu, jak to omówiono w P-91.3; kompletny deskryptor opisujący całkowitą geometrię zamyka się w nawiasie.

Przykład:



[2(TBPY-5-12),3S]-2-[(1,1,1,3,3,3-heksafluoropropan-2-ylo)oksy]-3-metylo-2,2-
difenylo-4,4-bis(trifluorometylo)-1,2λ⁵-oksafosfetan (PIN)

Wyjaśnienie:**P-93.4 OKREŚLANIE KONFIGURACJI ACYKLICZNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH**

W tym rozdziale przedstawia się system pierwszeństwa CIP jako preferowany sposób określania konfiguracji oraz opisuje się inne sposoby używane w nomenklaturze podstawnikowej. Nazwy preferowane tworzy się w oparciu o zasady, reguły i konwencje opisane w rozdziałach od P-1 do P-8. Numerowania związków dokonuje się przy użyciu reguł opisanych w P-14.4, szczególnie wtedy, gdy ostateczny wybór zależy od obecności stereodeskryptorów. Stereodeskryptory dodawane są do nazw w sposób podany w P-91.3.

P-93.4.1 Określanie centrów stereogenicznych

P-93.4.2 Określanie konfiguracji wiązań podwójnych

P-93.4.1 Określanie centrów stereogenicznych

P-93.4.1.1 Obecność jednego centrum stereogenicznego wykazuje się stereodeskryptorami ‘*R*’ i ‘*S*’, jak opisano w P-92.2. Jeżeli opis centrum stereogenicznego wymaga użycia lokantu, umieszcza się go przed stereodeskryptorem. W nomenklaturze ogólnej można używać symbolu ($\pm$).

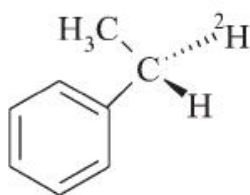
Przykłady:



Jeżeli jest to niezbędne, przy określaniu konfiguracji związków modyfikowanych izotopowo stosuje się albo tylko regułę 1 albo regułę 1 i regułę 2 łącznie, jak zilustrowano niżej (patrz także P-92.3). Gdy w tym samym miejscu trzeba umieścić stereodeskryptor i deskryptor izotopowy, stereodeskryptor umieszcza się jako pierwszy.

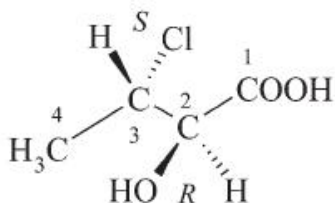
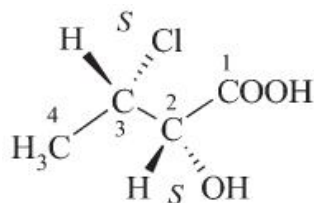
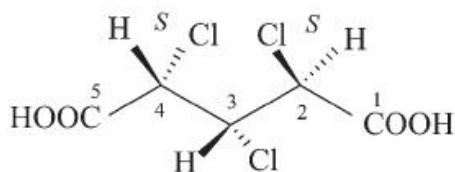
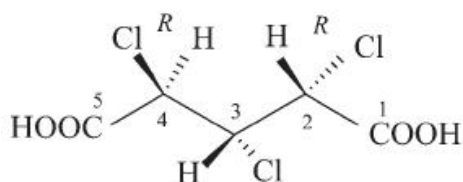
Przykłady:

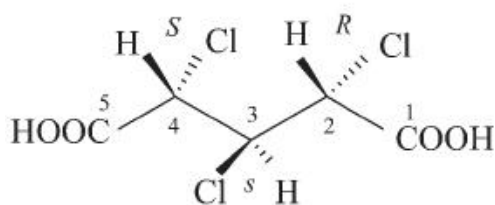


[(1*S*)-(1-²H₁)etylo]benzene (PIN)

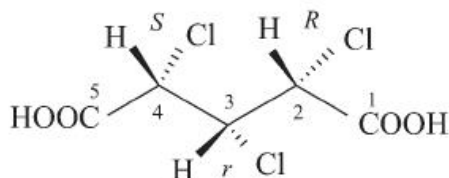
P-93.4.1.2 Gdy przy opisie pojedynczej struktury niezbędne jest użycie dwóch lub większej liczby stereodeskryptorów '*R*' i/lub '*S*', umieszcza się je na początku nazwy, zamyka w nawiasie oddziela od nazwy myślnikiem i wymienia się je w porządku odpowiadających im lokantów, bez względu na rodzaj użytego deskryptora. W rozdziale P-10 opisanych jest wiele przykładów podających konfigurację węglowodanów (patrz P-102.5.2.3), aminokwasów i peptydów (patrz P-103.2.1) oraz lipidów (patrz P-107.4.3). Przykłady podane w tym rozdziale mają na celu ilustrację przypadku użycia stereodeskryptorów dla pseudoasymetrycznych jednostek stereogenicznych oraz sposobu traktowania jednostek niestereogenicznych.

Przykłady:

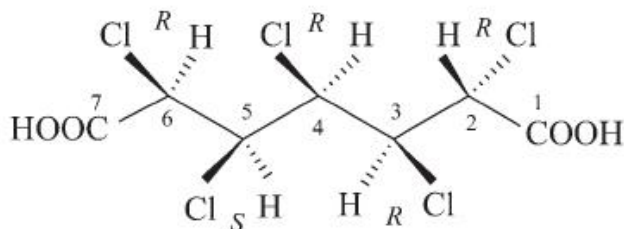
kwas (2*R*,3*S*)-3-chloro-2-hidroksybutanowy (PIN)kwas (2*S*,3*S*)-3-chloro-2-hidroksybutanowy (PIN)kwas (2*S*,4*S*)-2,3,4-trichloropentanodiowy (PIN)
(niestereogeniczny atom węgla 'C-3'
nie jest wskazywany stereodeskryptorem)kwas (2*R*,4*R*)-2,3,4-trichloropentanodiowy (PIN)
(niestereogeniczny atom węgla 'C-3'
nie jest wskazywany stereodeskryptorem)



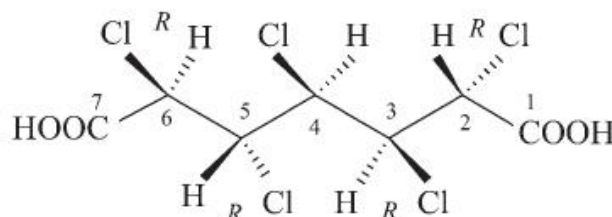
kwasek (2*R*,3*s*,4*S*)-2,3,4-trichloropentanodiowy (PIN)
 {centrum chiralności '*R*' otrzymuje najniższy lokant [patrz rozdział P-14.4(j)]; zastosowanie reguły sekwencji **5** generuje stereodeskryptor '*s*' na atomie 'C-3'}



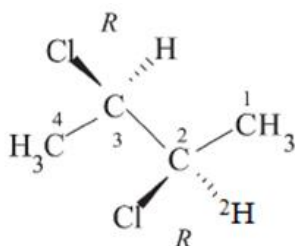
kwasek (2*R*,3*r*,4*S*)-2,3,4-trichloropentanodiowy (PIN)
 {centrum chiralności '*R*' otrzymuje najniższy lokant [patrz rozdział P-14.4(j)]; zastosowanie reguły sekwencji **5** generuje stereodeskryptor '*r*' na atomie 'C-3'}



kwasek (2*R*,3*R*,4*R*,5*S*,6*R*)-2,3,4,5,6-pentachloroheptanodiowy (PIN)
 [zastosowanie reguły sekwencji **4** (RR > SR) generuje stereodeskryptor '*R*' na atomie 'C-4']



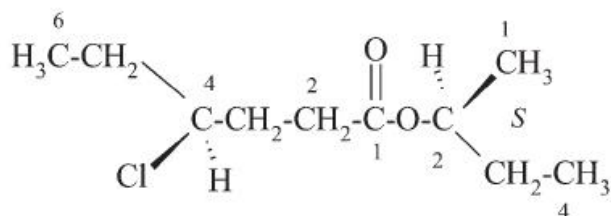
kwasek (2*R*,3*R*,5*R*,6*R*)-2,3,4,5,6-pentachloroheptanodiowy (PIN)
 (atom węgla 'C-4' jest jednostką niestereogeniczną)



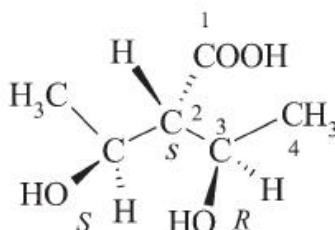
(2*R*,3*R*)-2,3-dichloro-(2-²H₁)butan (PIN)

P-93.4.1.3 Jeżeli stereodeskryptor oznacza konfigurację składnika, wskazywanego w nazwie przedrostkiem, bądź występującego w nazwie klasowo-funkcyjnej, wówczas umieszcza się go bezpośrednio przed nazwą składnika, którego ten stereodeskryptor dotyczy.

Przykłady:



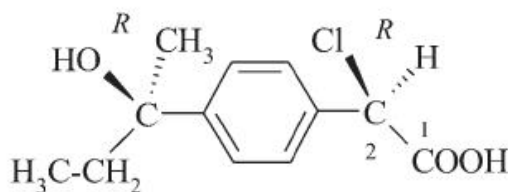
(4*S*)-4-chloroheksanian (2*S*)-butan-2-ylu (PIN)



kwas (2*S*,3*R*)-3-hydroksy-2-[(1*S*)-1-hydroksyetylo]butanowy (PIN)

Wyjaśnienie: W procesie tworzenia pełnej nazwy wyróżnia się cztery etapy:

- Etap 1: centrom stereogenicznym zawierającym grupę hydroksylową przyporządkowuje się konfigurację 'R' i 'S';
- Etap 2: centrum pseudoasymetrycznemu przyporządkowuje się konfigurację 's';
- Etap 3: wybiera się łańcuch główny zawierający maksymalną liczbę centrów stereogenicznych o konfiguracji 'R' (patrz P-45.6.4);
- Etap 4: nazwę tworzy się umieszczając stereodeskryptory przed łańcuchem głównym i przed podstawnikiem.



kwas (2*R*)-2-chloro-2-{4-[(2*R*)-2-hydroksybutan-2-yl]fenylo}octowy (PIN)

P-93.4.2 Określanie konfiguracji wiązań podwójnych

P-93.4.2.1 Określanie konfiguracji podwójnych wiązań

P-93.4.2.2 Alleny i kumuleny o parzystej liczbie podwójnych wiązań

P-93.4.2.3 Kumuleny o nieparzystej liczbie podwójnych wiązań

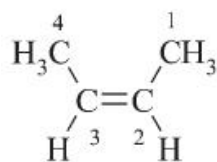
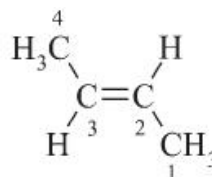
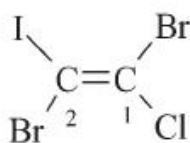
P-93.4.2.4 Określanie konfiguracji związków nienasyconych zawierających kilka jednostek stereogenicznych

P-93.4.2,1 Określanie konfiguracji podwójnych wiązań**P-93.4.2.1.1** Stereodeskryptory 'Z' i 'E' oraz 'cis' i 'trans'

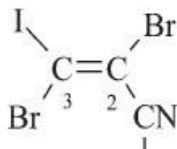
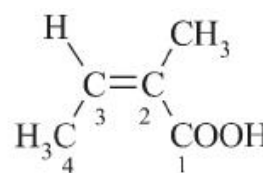
Stereodeskryptory 'Z' i 'E' zdefiniowano w P-92.4; są one zalecanymi stereodeskryptorami opisującymi konfigurację podwójnych wiązań w preferowanych nazwach IUPAC. Niniejszy rozdział opisuje sposób ich stosowania w nomenklaturze. Zastępują one stereodeskryptory 'cis' i 'trans', które w dalszym ciągu są zalecane w nomenklaturze ogólnej oraz w nomenklaturze karotenoidów.

Stereodeskryptorów 'cis' i 'trans' używa się w nomenklaturze ogólnej tylko do opisu podwójnych wiązań zawierających dwa atomy wodoru – po jednym na każdym z atomów węgla. Odpowiadające im lokanty, niezbędne do opisu podwójnego wiązania używane są jedynie ze stereodeskryptorami 'Z' i 'E', nie stosuje się ich natomiast z deskryptorami 'cis' i 'trans'. Lokanty umieszcza się przed stereodeskryptorami i zamyka w nawiasie, po którym umieszcza się myślnik.

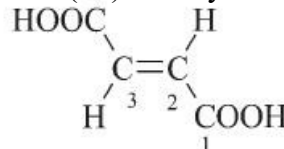
Przykłady:

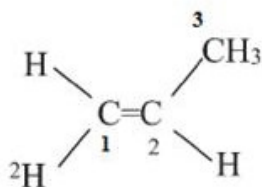
(2Z)-but-2-en (PIN)
cis-but-2-en(2E)-but-2-en (PIN)
trans-but-2-en

(1Z)-1,2-dibromo-1-chloro-2-jodoetan (PIN)

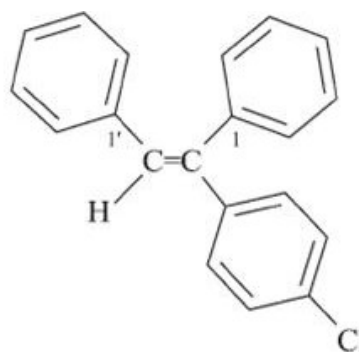
(2Z)-2,3-dibromo-3-jodoprop-2-enonitryl (PIN)
(2Z)-2,3-dibromo-3-jodoakrylonitryl

kwas (2Z)-2-metylobut-2-enowy (PIN)

kwas (2E)-but-2-enowy (PIN)
kwas fumarowy
(konfiguracja wskazana jest
w nazwie zwyczajowej)



(1*E*)-(1-²H₁)prop-1-en (PIN)
trans-(1-²H₁)prop-1-en



1,1'-[(1*E*)-1-(4-chlorofenylo)eteno-1,2-diyl]dibenzen (PIN, patrz P-93.6)
 4-chloro-1,1'-[(1*E*)-1-fenyloeteno-1,2-diyl]dibenzen

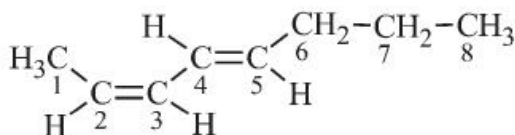
P-93.4.2.1.2 Związki zawierające więcej niż jedno podwójne wiązanie

Gdy w związku występuje więcej niż jedno podwójne wiązanie, używa się stereodeskryptorów ‘*E*’ i ‘*Z*’ poprzedzonych odpowiednimi lokantami i umieszczonych przed całkowitą nazwą związku. Lokantów łańcucha używa się w sytuacji, gdy wiązania podwójne mają ułożenie ‘egzo’ w stosunku do łańcucha (patrz podany niżej przykład 4). Gdy w nazwie występuje więcej niż jeden stereodeskryptor, deskryptory wymieniane są w rosnącym porządku odpowiadających im lokantów.

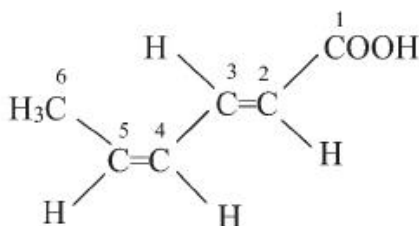
Gdy możliwa jest alternatywna numeracja łańcucha, pierścienia lub zespołu pierścieni, wybiera się taki sposób numerowania, dla którego w pierwszym miejscu wystąpienia różnicy (w stosunku do nazwy dla alternatywnego sposobu numeracji) występuje ułożenie ‘*cis*’. Należy pamiętać, że ułożenie ‘*cis*’ określane jest za pomocą stereodeskryptora ‘*Z*’.

Stereodeskryptorów ‘*cis*’ i ‘*trans*’ używa się do opisu podwójnych wiązań zawierających dwa atomy wodoru – po jednym na każdym z atomów węgla, jednak przy tworzeniu preferowanych nazw IUPAC używa się stereodeskryptorów ‘*E*’ i ‘*Z*’. Stereodeskryptory ‘*cis*’ i ‘*trans*’ poprzedzone odpowiednimi lokantami (jeśli są konieczne), po których wstawia się myślnik i umieszcza się na początku nazwy.

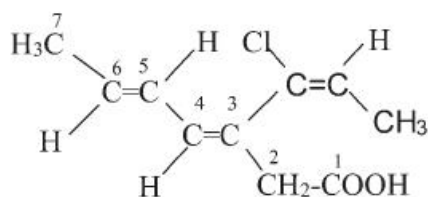
Przykłady:



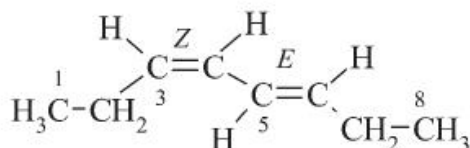
(2*Z*,4*E*)-okta-2,4-dien (PIN)
 2-*cis*,4-*trans*-okta-2,4-dien



kwas (2*E*,4*Z*)-heksa-2,4-dienowy (PIN)
 kwas 2-*trans*,4-*cis*-heksa-2,4-dienowy



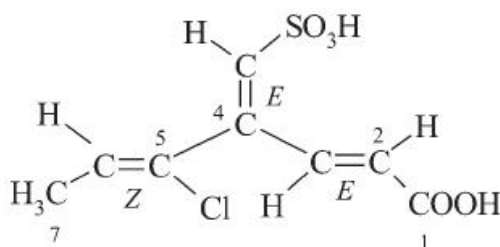
kwas (3Z,5E)-3-[(1E)-1-chloroprop-1-en-1-yl]hepta-3,5-dienowy (PIN)



(3Z,5E)-okta-3,5-dien (PIN)

3-*cis*,5-*trans*-okta-3,5-dien

{wiązanie podwójne o konfiguracji *cis* powinno mieć niższy lokant [patrz P- 14.4(j)]

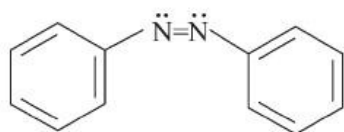


kwas (2E,4E,5Z)-5-chloro-4-(sulfometylideno)hepta-2,5-dienowy (PIN)

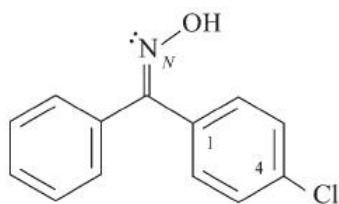
P-93.4.2.1.3 Deskryptory 'E' i 'Z' w opisie podwójnych wiązań zawierających heteroatomy

Stereodeskryptorów 'E' i 'Z' używa się także przy określaniu konfiguracji podwójnych wiązań tworzonych przez atomy inne niż węgiel. Gdy obecna jest wolna para elektronów, przyporządkowuje się jej liczbę atomową '0' (zero). Deskryptory '*syn*' i '*anti*' oraz '*cis*' i '*trans*' nie są już obecnie zalecane. Przed stereodeskryptorem nie umieszcza się lokantu, gdy lokant nie występuje w nazwie, zaś nazwę umieszcza się w nawiasie, jak to omówiono w rozdziale P-93.2.1.

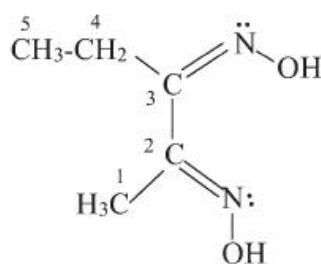
Przykłady:



(Z)-difenylodiazen (PIN)
(nie *cis*-difenylodiazen)



(Z)-N-hydrokso(4-chlorofenylo)(fenylo)metanoimina (PIN)
 (Z)-N-[(4-chlorofenylo)(fenylo)metylideno]hydroksyloamina
 oksym (Z)-(4-chlorofenylo)(fenylo)metanonu

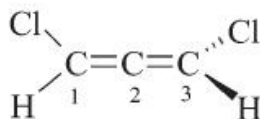


(2E,3Z)-N²,N³-dihydroksypentano-2,3-diimina (PIN)
 (2E,3Z)-(pentan-2,3-dyilideno)bis(hydroksyloamina)
 dioksym (2E,3Z)-pentano-2,3-dionu

P-93.4.2.2 Alleny i kumuleny o parzystej liczbie podwójnych wiązań

Odpowiednio podstawione alleny mogą być związkami chiralnymi mającymi oś chiralności. W tym wypadku chiralność opisywana jest przy pomocy stereodeskryptorów '*R_a*' i '*S_a*' lub '*M*' i '*P*', jak opisano, odpowiednio, w P.92.1.2.1.2 i P-92.1.2.2.1. Stereodeskryptory '*M*' i '*P*' są preferowane w stosunku do '*R_a*' i '*S_a*' w preferowanych nazwach IUPAC. Stereodeskryptor '*M*' lub '*P*' opisujący układ kumulenu poprzedza się lokantem wskazującym początek skumulowanego układu podwójnych wiązań, mającego kolejne rosnące lokanty różniące się o jeden. Złożone lokanty używa się jedynie wtedy, gdy lokanty wiązań podwójnych nie są kolejnymi liczbami jak pokazano w P-93.5.2.3.

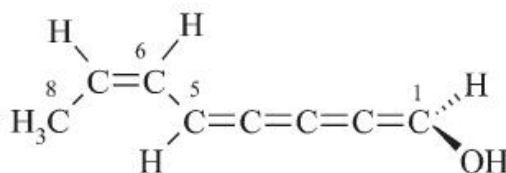
Przykłady:



(1*M*)-1,3-dichloropropa-1,2-dien (PIN)
 (1*R_a*)-1,3-dichloropropa-1,2-dien



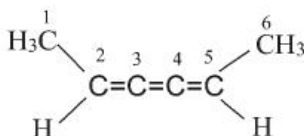
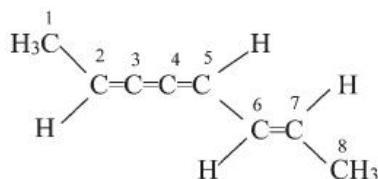
kwas (2*P*)-6-chloroheksa-2,3,4,5-tetraenowy (PIN)
 kwas (2*S_a*)-6-chloroheksa-2,3,4,5-tetraenowy

(1*P*,6*Z*)-okta-1,2,3,4,6-pentaen-1-ol (PIN)(1*S_a*,6*Z*)-okta-1,2,3,4,6-pentaen-1-ol**P-93.4.2.3** Kumuleny o nieparzystej liczbie podwójnych wiązań

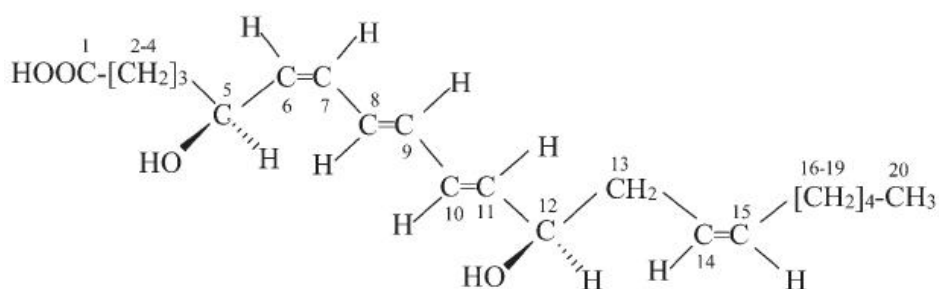
Kumuleny zawierające nieparzystą liczbę podwójnych wiązań są cząsteczkami planarnymi – tak, jak podwójne wiązania. Preferowanymi stereodeskryptorami są '*E*' i '*Z*'. W nomenklaturze ogólnej można stosować stereodeskryptory '*cis*' i '*trans*'.

Stereodeskryptor '*E*' i '*Z*' opisujący układ kumulenu poprzedza się lokantem wskazującym początek skumulowanego układu podwójnych wiązań mającego kolejne rosnące lokanty różniące się o jeden. Złożone lokanty używa się jedynie wtedy, gdy lokanty wiązań podwójnych nie są kolejnymi liczbami jak o pokazano w P-93.5.2.3.

Przykłady:

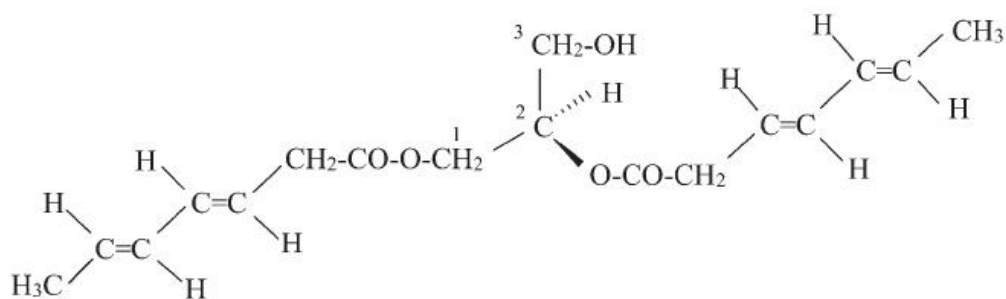
(2*Z*)-heksa-2,3,4-trien (PIN) *cis*-heksa-2,3,4-trien(2*E*,6*E*)-okta-2,3,4,6-tetraen (PIN)2-*trans*,6-*trans*-okta-2,3,4,6-tetraen**P-93.4.2.4** Określanie konfiguracji w związkach z wieloma jednostkami stereogenicznymi

Gdy związki chiralne zawierają wiele wiązań podwójnych, $>C=C<$, używa się stereodeskryptory w sposób opisany wyżej. Stereodeskryptor umieszcza się na początku nazwy albo przed podstawnikiem lub odpowiednim fragmentem nazwy w rosnącym porządku lokantów. Aby zapoznać się z nomenklaturą takich związków nienasyconych patrz P-92.4.2.



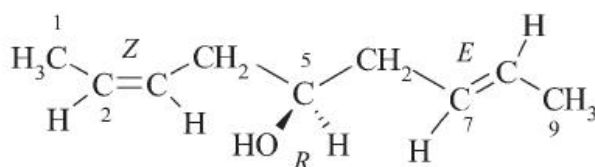
kw酸 (5*S*,6*Z*,8*E*,10*E*,12*R*,14*Z*)-5,12-dihydroksyjejoza-6,8,10,14-tetraenowy (PIN)

kw酸 6-*cis*,8-*trans*,10-*trans*,14-*cis*-(5*S*,12*R*)-5,12-dihydroksyjejoza-6,8,10,14-tetraenowy

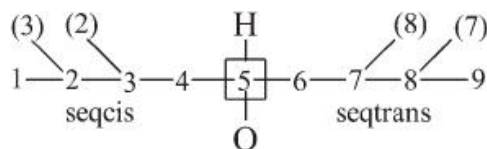


di[(3*E*,5*E*)-hepta-3,5-dienian] (2*R*)-3-hydroksypropan-1,2-diylu (PIN)

di(3-*trans*,5-*trans*-hepta-3,5-dienian) (2*R*)-3-hydroksypropano-1,2-diylu



(2*Z*,5*R*,7*E*)-nona-2,7-dien-5-ol (PIN)



uproszczony digraf

P-93.5 OKREŚLANIE KONFIGURACJI CYKLICZNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH**P-93.5.0 Wprowadzenie****P-93.5.1 Związki monocykliczne****P-93.5.2 Związki von Baeyera****P-93.5.3 Spirozwiązki****P-93.5.4 Związki skondensowane i mostkowe skondensowane****P-93.5.5 Cyklofany****P-93.5.6 Fullereny****P-93.5.7 Zespoły pierścieni****P-93.5.0 Wprowadzenie**

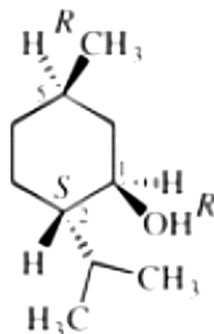
W rozdziale tym omawiane jest zastosowanie stereodeskryptorów CIP do związków monocyklicznych. Stereodeskryptory używane wcześniej, przed wprowadzeniem systemu CIP są w dalszym ciągu zalecane w przypadku ogólnej nomenklatury i są obligatoryjne w dziedzinie związków naturalnych, co omawiane jest w rozdziale P-10.

W ogólnej nomenklaturze podstawnikowej IUPAC używa się następujących stereodeskryptorów nie będących stereodeskryptorami CIP: '*cis*', '*trans*' (patrz P-93.5.1.2); '*r*', '*c*', '*t*' (patrz P-93.5.1.3); '*endo*', '*egzo*', '*syn*', '*anti*' (patrz P-93.5.2.2.1).

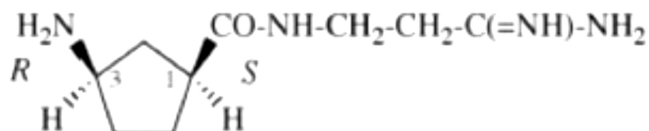
P-93.5.1 Związki monocykliczne**P-93.5.1.1 Określanie stereogenicznych centrów: stereodeskryptory '*R*', '*S*', '*r*' i '*s*'****P-93.5.1.2 Konfiguracja względna: stereodeskryptory '*cis*' i '*trans*'****P-93.5.1.3 Konfiguracja względna: stereodeskryptory '*r*', '*c*' i '*t*'****P-93.5.1.4 Nienasycone związki alicykliczne****P-93.5.1.1 Określanie stereogenicznych centrów: stereodeskryptory '*R*', '*S*', '*r*' i '*s*'****P-93.5.1.1.1 Konfiguracja absolutna**

W podstawionych związkach monocyklicznych konfigurację w preferowanych nazwach IUPAC określa się przy użyciu stereodeskryptorów: '*R*', '*S*', '*r*' i '*s*'.

Przykłady:



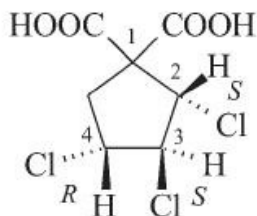
(1*R*,2*S*,5*R*)-5-metylo-2-(propan-2-ylo)cykloheksan-1-ol (PIN)



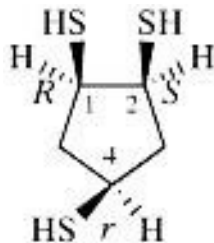
(1*S*,3*R*)-3-amino-*N*-(3-amino-3-iminopropyl)cyklopentano-1-karboksyamid (PIN)
amidynomycyna



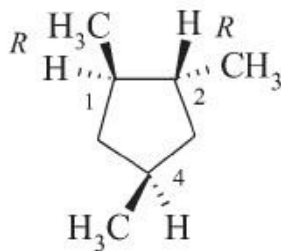
kwas (1*R*,2*R*)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy (PIN)



kwas (2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4-trichlorocyklopentano-1,1-dikarboksylowy (PIN)



(1*R*,2*S*,4*r*)-cyklopentano-1,2,4-tritiol (PIN)



(1*R*,2*R*)-1,2,4-trimetylocyklopentan (PIN)
(centrum 'C-4' nie przyporządkowuje się stereo-deskryptora;
jest to centrum niestereogeniczne)

P-93.5.1.1.2 Achiralne związki cykliczne

W preferowanych nazwach IUPAC achiralnych cyklicznych cząsteczek konfigurację określa się także przy użyciu stereodeskryptorów CIP.

- (a) Konfiguracja centrów pseudoasymetrycznych, na przykład na 'C-1' i 'C-4' 1,4-dwupodstawionych pochodnych cykloheksanu określana jest w oparciu o metodologię omówioną w przykładzie 2 w P-92.6.

Przykłady:



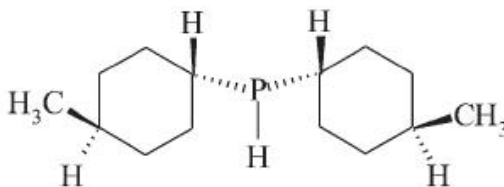
(1*s*,4*s*)-cykloheksano-1,4-diol (PIN)
cis-cykloheksano-1,4-diol



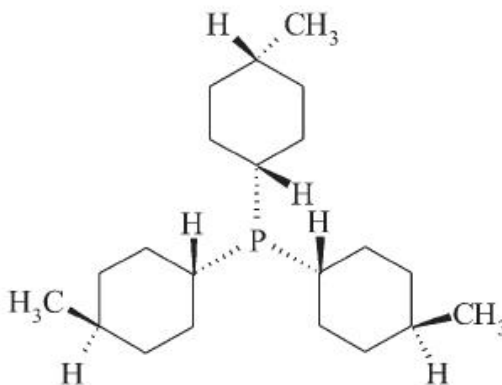
(1*r*,4*r*)-cykloheksano-1,4-diol (PIN)
trans-cykloheksano-1,4-diol



(1*r*,4*r*)-4-chloro-4-metylocykloheksan-1-ol (PIN)
trans-4-chloro-4-metylocykloheksan-1-ol

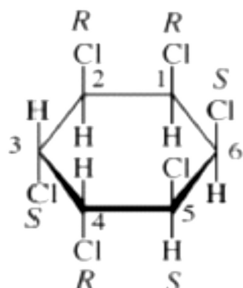


bis[(1*r*,4*r*)-4-metylocykloheksylo]fosfan (PIN)
bis(*trans*-4-metylocykloheksylo)fosfan

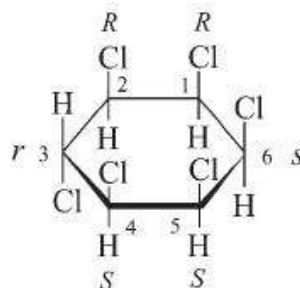


bis[(1*r*,4*r*)-4-metylocykloheksylo][(1*s*,4*s*)-4-metylocykloheksylo]fosfan (PIN)
bis(*trans*-4-metylocykloheksylo)-*cis*-4-metylocykloheksylofosfan
(*cis*-4-metylocykloheksylo)bis(*trans*-4-metylocykloheksylo)fosfan

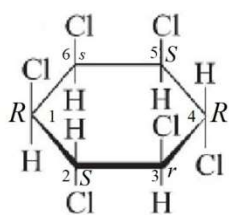
(b) Poniżej opisano chiralne izomery 1,2,3,4,5,6-sześciopodstawionego identycznymi podstawnikami cykloheksanu. Metodą opisaną w rozdziale P-92.5, dla chiralnego izomeru, wyczerpująco stosuje się regułę sekwencji **4**, a następnie regułę **5** (patrz P-92.6) w celu nazwania pseudoasymetrycznych centrów stereogenicznych. Każdemu stereoizomerowi o numerach od **1** do **7** przyporządkowuje się zbiór stereodeskryptorów CIP; umieszcza się go z przodu nazwy podstawnikowej, jak to pokazano dla pierwszego enancjomeru z serii prezentowanej niżej: (1*R*,2*R*,3*S*,4*R*,5*S*,6*S*)-1,2,3,4,5,6-heksachlorocykloheksan (patrz rozdział P-93.5.1.3.2 dla preferowanej nazwy IUPAC, 1,2,3,4,5,6-heksachlorocykloheksan).



1 (1*R*,2*R*,3*S*,4*R*,5*S*,6*S*)

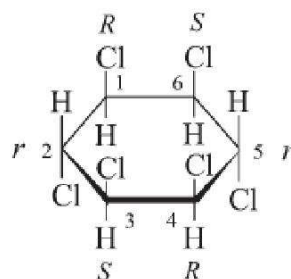


2 (1*R*,2*R*,3*r*,4*S*,5*S*,6*r*)

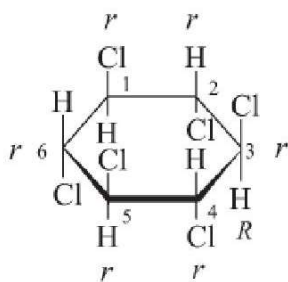


3 (1*R*,2*S*,3*r*,4*R*,5*S*,6*s*)

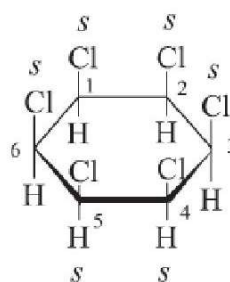
Uwaga: $R > S > r > s$



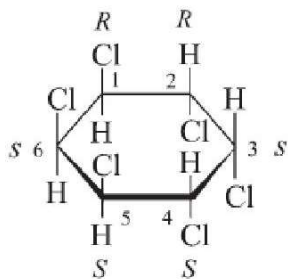
4 (1*R*,2*r*,3*S*,4*R*,5*r*,6*S*)



5 (1*r*,2*r*,3*r*,4*r*,5*r*,6*r*)



6 (1*s*,2*s*,3*s*,4*s*,5*s*,6*s*)

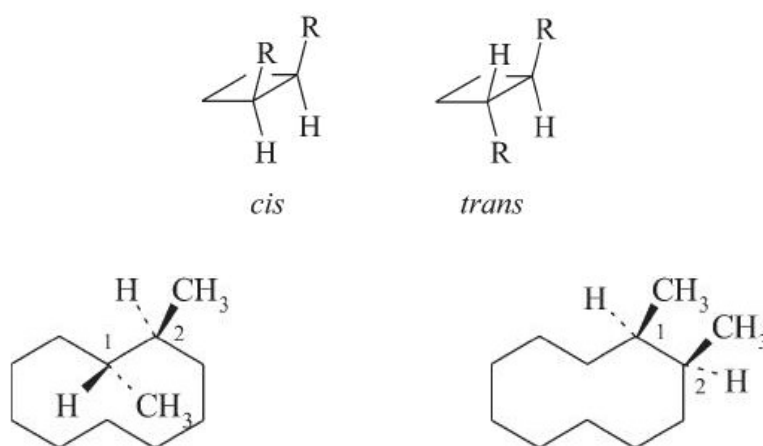


7 (1*R*,2*R*,3*s*,4*S*,5*S*,6*s*)

P-93.5.1.2 Konfiguracja względna: stereodeskryptory ‘cis’ i ‘trans’

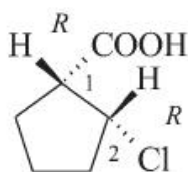
Stereodeskryptory ‘cis’ i ‘trans’ używa się do opisu relacji między dwoma ligandami (atomami lub grupami) połączonymi z oddzielnymi atomami pierścienia lub układu pierścieni. Mówi się, że te dwa ligandy usytuowane są w stosunku do siebie w pozycji ‘cis’, jeżeli leżą po tej samej stronie płaszczyzny. Jeżeli znajdują się one po przeciwnych stronach, ich wzajemne ułożenie określa się jako ‘trans’. Odpowiednia płaszczyzna odniesienia pierścienia lub układu pierścieni (pierścień może mieć konformację rzeczywistą lub umownie założoną, bez kątów wklęsłych w dwóch miejscach podstawienia) jest średnią płaszczyzną pierścienia. Stereodeskryptory te określają konfigurację względną; konfiguracja absolutna musi być opisywana przy pomocy stereodeskryptorów CIP – takich jak ‘R’ i ‘S’.

Poniższe struktury wyglądają na izomery *cis-trans*, jednak w rzeczywistości są to dwie różne konformacje tego samego stereoizomeru ‘cis’. W konformacji widocznej po lewej stronie na stereogenicznym centrum ‘C-1’ występuje kąt wklęsły.



Gdy do każdej z dwu pozycji pierścienia przyłączony jest jeden ligand i jeden atom wodoru, relację steryczną (konfigurację względną) tych dwóch ligandów wyraża się jako ‘cis’ lub ‘trans’ z następującym po tych stereodeskryptorach myślnikiem i umieszcza przed nazwą związku. Nie ma potrzeby użycia lokantów przed stereodeskryptorami. Gdy przy tworzeniu nazwy istnieje możliwość wyboru kolejności, ułożenie ‘cis’ wymieniane jest w nazwie przed ułożeniem ‘trans’. Przy opisie konfiguracji względnej stereodeskryptory ‘R’ i ‘S’ poprzedzone członem ‘rel’ są preferowane przed ‘R*’ i ‘S*’ a także przed ‘cis’ i ‘trans’. (patrz rozdział P-93.1.2).

Przykłady:



lub enancjomer

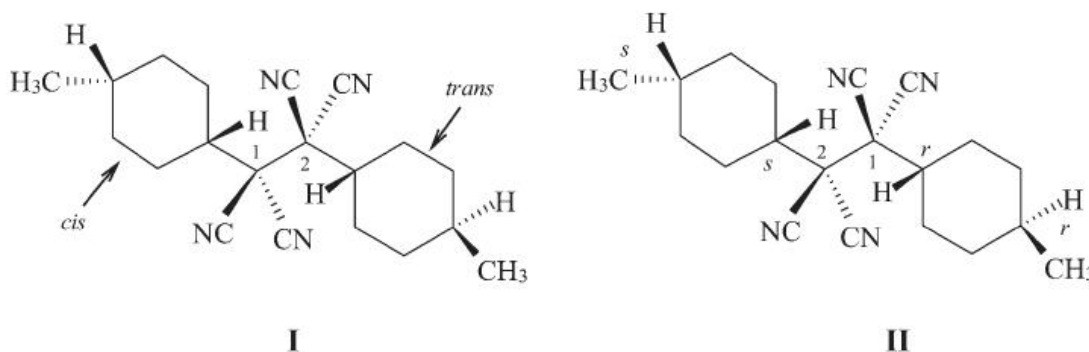
kwas *cis*-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy

kwas *rel*-(1*R*,2*R*)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy (PIN)

kwas (1*R**,2*R**)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy

[nie kwas *rel*-(1*S*,2*S*)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy]

[nie kwas (1*S**,2*S**)-2-chlorocyklopentano-1-karboksylowy]



- (I) 1-(cis-4-metylocykloheksylo)-2-(trans-4-metylocykloheksylo)etano-1,1,2,2-tetrakarbonitryl
 (II) 1-[(1*r*,4*r*)-4-metylocykloheksylo]-2-[(1*s*,4*s*)-4-metylocykloheksylo]etano-1,1,2,2-tetrakarbonitryl (PIN; użycie stereodeskryptorów CIP generuje preferowaną nazwę IUPAC)

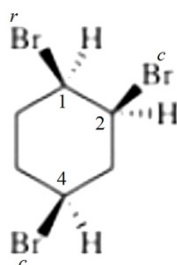
Wyjaśnienie: W strukturze **I** lokant '1' przyporządkowany jest stereodeskryptorowi 'cis' nie będącemu stereodeskryptorem CIP, a w strukturze **II** – CIP-stereodeskryptorowi 'r'. W nazwie stereodeskryptor 'cis' wymienia się przed 'trans' a 'r' przed 's'.

P-93.5.1.3 Konfiguracja względna: stereodeskryptory 'r', 'c' i 't'

P-93.5.1.3.1 Gdy w więcej niż dwu pozycjach pierścienia występuje po jednym ligandzie i po jednym atomie wodoru, relację steryczną tych dwóch ligandów wyraża się dodając symbol 'r' (ligand odniesienia), który jest najniższym spośród lokantów ligandów oraz symbole 'c' dla 'cis' i 't' dla 'trans' (jak jest to wymagane) za lokantami pozostałych ligandów, które wyrażają ich relacje względem ligandu odniesienia. Konfigurację względną wyraża się poprzez stereodeskryptory. Metodę tę można ponadto stosować do opisu racematów. Przy tworzeniu preferowanych nazw IUPAC preferowanymi stereodeskryptorami są opisane w systemie CIP omówionym w P-91 i P-92 wraz ze stereodeskryptorami takimi, jak 'R' i 'S' (opisującymi konfigurację absolutną), przedrostkiem 'rel' wyrażającym konfigurację względną i 'rac' dla racematów, jak opisano w P-93.1.3.

Notacja polegająca na dodaniu deskryptora 'r' (dla ligandu odniesienia), za najniższym spośród lokantów podstawników oraz odpowiednio symbole 'c' (dla 'cis') i 't' (dla 'trans') oraz lokantami innych podstawników [używana w Przewodniku z 1993 r, poz. (2)] nie jest już obecnie zalecana.

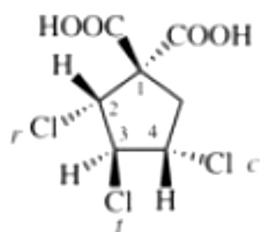
Przykład 1:



lub enancjomer

rel-(1*R*,2*S*,4*S*)-1,2,4-tribromocykloheksan (PIN)
 1*r*,2*c*,4*c*-tribromocykloheksan

Przykład 2:



lub enancjomer

kwas 2,3*t*,4*c*-trichlorocyklopentano-1,2-dikarboksylowykwas *rel*-(2*R*,3*R*,4*S*)-2,3,4- trichlorocyklopentano-1,2-dikarboksylowy (PIN)kwas (2*R**,3*R**,4*S**)-2,3,4- trichlorocyklopentano-1,2-dikarboksylowy[nie kwas *rel*-(2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4- trichlorocyklopentano-1,2-dikarboksylowy;

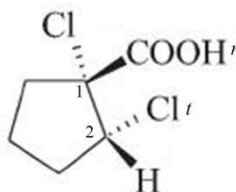
najmniejszy lokant musi być związany ze stereodeskryptorem 'R']

[nie kwas (2*S**,3*S**,4*R**)-2,3,4- trichlorocyklopentano-1,2-dikarboksylowy;

najmniejszy lokant musi być związany ze stereodeskryptorem 'R*']

P-93.5.1.3.2 Gdy dwa różne ligandy przyłączone są do pierścienia w tej samej pozycji, wówczas ligand o najmniejszym lokancie, wymieniany w nazwie w postaci przyrostka wybiera się jako ligand odniesienia. Jeżeli żaden ligand nie jest wymieniany w nazwie jako przyrostek, wówczas jako ligand odniesienia z pary ligandów wybiera się ligand o mniejszym lokancie, który ma większe pierwszeństwo zgodnie z regułami sekwencji. W geminalnie podstawionych pozycjach relację grupy o większym pierwszeństwie w stosunku do grupy odniesienia zaznacza się za pomocą symbolu 'c' lub 't'.

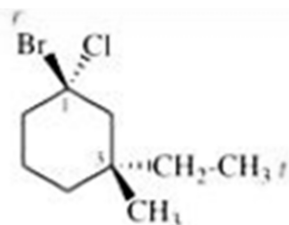
Przykład 1:



lub enancjomer

kwas 1,2*t*-dichlorocyklopentano-1*r*-karboksylowykwas *rel*-(1*R*,2*R*)-1,2-dichlorocyklopentano-1-karboksylowy (PIN)

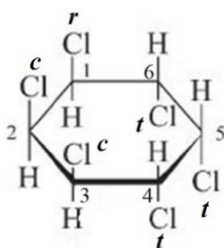
Przykład 2:



lub enancjomer

1*r*-bromo-1-chloro-3*t*-etylo-3-metylocykloheksan*rel*-(1*R*,3*R*)-1-bromo-1-chloro-3-etylo-3-metylocykloheksan (PIN)(1*R**,3*R**)-1-bromo-1-chloro-3-etylo-3-metylocykloheksan

Przykład 3:



(1*R*,2*R*,3*S*,4*S*,5*S*,6*S*)-1,2,3,4,5,6-heksachlorocykloheksan (PIN)
1*r*,2*c*,3*c*,4*t*,5*t*,6*t*-heksachlorocykloheksan

Wyjaśnienie: W tym związku konieczne są różne numeracje w celu uwzględnienia pierwszeństwa ligandu o konfiguracji '*R*' oraz konieczności przyporządkowania najniższych lokantów grupom będącym w ułożeniu '*cis*'. [powyższy związek stanowi przykład 7 omawiany w P-93.5.1.1.2(b); inne izomery omówione są w P-92.5.2.1 i P-93.5.1.1.2(b)].

P-93.5.1.4 Nienasycone związki alicykliczne

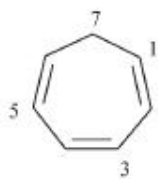
P-93.5.4.1 Określanie cyklicznych wiązań podwójnych

P-93.5.4.2 Określanie *egzo*-cyklicznych wiązań podwójnych

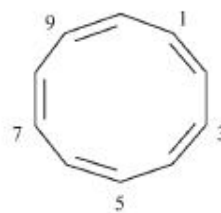
P-93.5.1.4.1 Określanie cyklicznych wiązań podwójnych

W pierścieniach od trój- do siedmioczłonowego cykliczne podwójne wiązanie ma konfigurację '*cis*'; deskryptory '*Z*' i '*cis*', jako opisujące cykliczne podwójne wiązania (wiązania zawarte w pierścieniu) są zawsze w takim wypadku pomijane. Poczynając od pierścienia ośmioczłonowego, cykliczne podwójne wiązanie może przyjmować konfigurację '*cis*' lub '*trans*'; w preferowanych nazwach IUPAC w celu opisu tych ułożeń należy używać stereodeskryptorów '*Z*' i '*E*' zaś stereodeskryptory '*cis*' i '*trans*' stosuje się w nomenklaturze ogólnej.

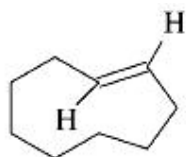
Przykłady:



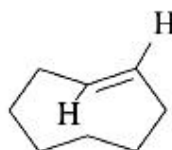
cyklohepta-1,3,5-trien (PIN)



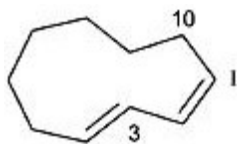
(1*Z*,3*Z*,5*Z*,7*Z*,9*Z*)-cyklodeka-1,3,5,7,9-pentaen (PIN)



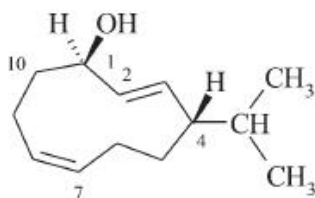
(*E*)-cyklononen (PIN)



(*E*)-cyklookten (PIN)



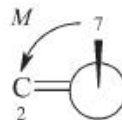
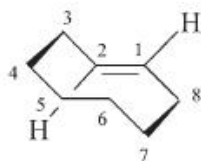
(1*Z*,3*E*)-cyklodeka-1,3-dien (PIN)
 1-*cis*,3-*trans*-cyklodeka-1,3-dien
 [najmniejszy lokant przypisuje się podwójnemu
 wiązaniu o konfiguracji 'Z'; patrz P-14(j)]



(1*R*,2*E*,4*S*,7*Z*)-4-(propan-2-ylo)cyklodeka-2,7-dien-1-ol (PIN)
 2-*trans*,7-*cis*-(1*R*,4*S*)-4-(propan-2-ylo)cyklodeka-2,7-dien-1-ol

Do opisu konfiguracji chiralnych '*E*'-izomerów cykloalkenów używa się stereodeskryptory '*M*', '*P*', '*R_a*' lub '*S_a*'. Stereodeskryptory '*M*' i '*P*' używane są w preferowanych nazwach IUPAC.

Przykład:



(1*E*,1*M*)-cyklookt-1-en (PIN) (*E*,*M*)-cyklookten (*E*,*S_p*)-cyklookten

P-93.5.1.4.2 Określanie *egzo*-cyklicznych wiązań podwójnych

P-93.5.1.4.2.1 Opis konfiguracji przy użyciu stereodeskryptorów '*E*' i '*Z*'

Do opisu konfiguracji *egzo*-cyklicznych wiązań podwójnych używa się stereodeskryptorów '*E*' i '*Z*'.

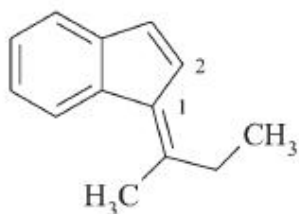
- (1) W przypadku obecności jednego podwójnego wiązania w konstruowaniu nazw stosuje się dwie metody

(a) wiązanie podwójne traktuje się jako integralną część struktury macierzystej; stereodeskryptor umieszcza się na początku nazwy podstawnikowej poprzedzając go lokantem wskazującym miejsce połączenia tego wiązania ze strukturą macierzystą;

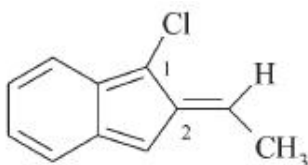
(b) podwójne wiązanie traktuje się jako część podstawnika typu 'yliden'. Stereodeskryptor umieszcza się na początku nazwy podstawnika; przedrostek umieszcza się w nawiasie okrągłym lub innym w zależności od potrzeby (zgodnie z zasadami podanymi w P-93.2.1).

Metoda (a) generuje preferowane nazwy IUPAC.

Przykłady:



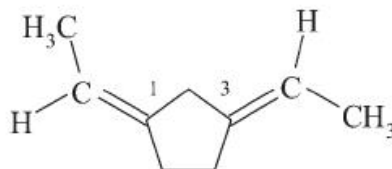
(1*E*)-1-(butan-2-ylideno)-1*H*-inden (PIN)
1-[(2*E*)-butan-2-ylideno]-1*H*-inden



(2*E*)-1-chloro-2-etylideno-2*H*-inden (PIN)
1-chloro-2-[(2*E*)-etylideno]-2*H*-inden

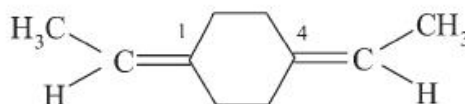
(2) Gdy do tego samego pierścienia przyłączone są dwa podwójne wiązania stosuje się dwie metody opisane w punkcie (1). W preferowanej nazwie IUPAC każde wiązanie podwójne wymienia się przy użyciu metody (a). W nomenklaturze ogólnej używana jest także trzecia metoda, w której pierścień traktowany jest formalnie jak wiązanie podwójne, a cały układ opisuje się tak, jak kumulen o parzystej liczbie podwójnych wiązań (patrz P-93.4.2.3). Metodę tę można stosować tylko wtedy, gdy podwójne wiązania i pierścień tworzą układ liniowy. Układy kątowe opisuje się za pomocą metody (a).

Przykład 1:



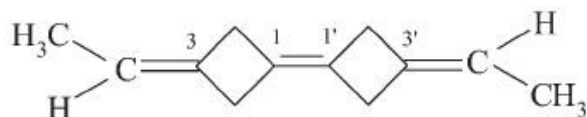
(1*Z*,3*E*)-1,3-dietylidenocyklopentan (PIN)

Przykład 2:



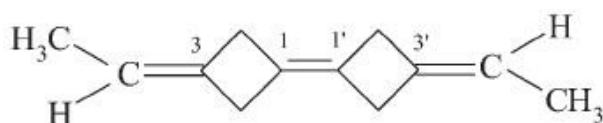
(1*Z*,4*Z*)-1,4-dietylidenocykloheksan (PIN)
(patrz przykład 1 w P-92.4.2.2 przy opisie konfiguracji 'Z' na centrum 'C-1' i 'C-4')
cis-1,4-dietylidenocykloheksan
1,4-di[(*Z*)-etylideno]cykloheksan

Przykład 3:

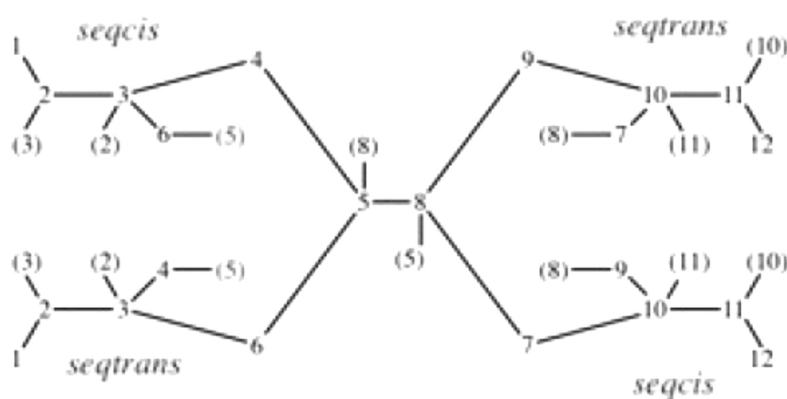


[1(1')*E*,3*E*',3*E*]-3,3'-dietylideno-1,1'-bi(cyklobutylen) (PIN)
 trans-3,3'-dietylideno-1,1'-bi(cyklobutylen)
 3,3'-di[(*E*)-etylideno]-1,1'-bi(cyklobutylen)

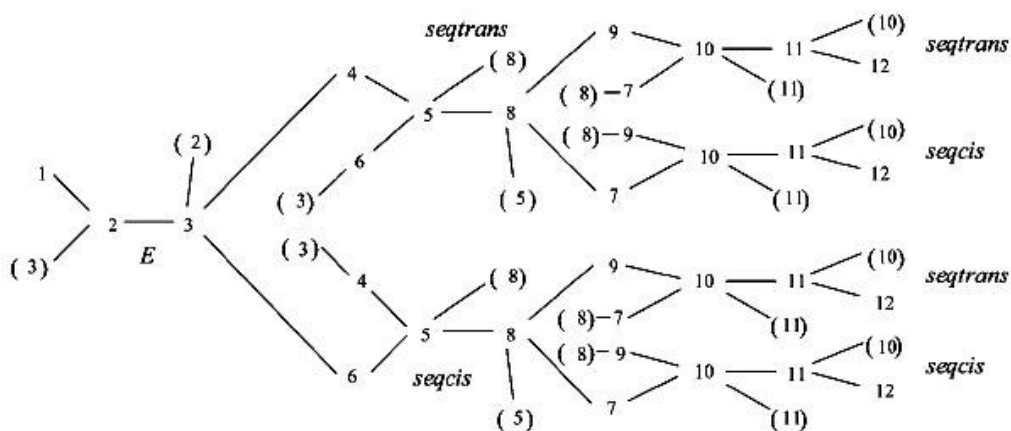
Wyjaśnienie:



umownie ponumerowana struktura w celu uzyskania potrzebnego digrafu:



uproszczony digraf dla centrów 5 i 8 w ponumerowanej strukturze



uproszczony digraf dla centrów 2 i 3 w ponumerowanej strukturze

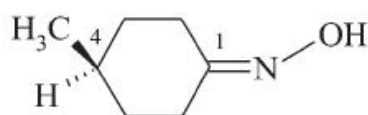
P-93.5.1.4.2.2 Opis konfiguracji *egzo*-cyklicznych podwójnych wiązań przy użyciu stereodeskryptorów innych niż '*E*' i '*Z*'.

Związki złożone z podstawionego pierścienia i *egzo*-cyklicznego wiązania podwójnego mogą być traktowane jako układ allenu i nazywane w dwojaki sposób:

- (1) identyfikując i opisując poszczególne jednostki stereogeniczne
- (2) rozpatrując całą cząsteczkę jako specyficzny układ i stosując odpowiednie w tym przypadku nazewnictwo

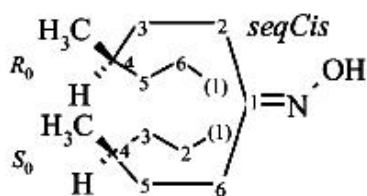
Nazwy IUPAC tworzy się w oparciu o metodę (1)

Przykład 1:



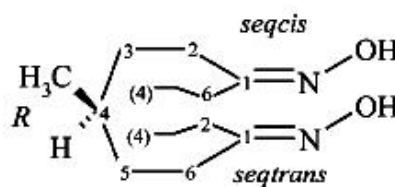
N-[(1*seqCis*,4*R*)-*N*-hydroksy-4-metylocykloheksano-1-imina (PIN)
 (1*seqCis*,4*R*)-*N*-hydroksy-4-metylocykloheksano-1-imina
 [dla '*seqCis*' patrz P-92.1.1(f)]
 (*M*)-(4-metylocykloheksylideno)hydroksyloamina
 oksym (*R_a*)-4-metylocykloheksanonu

Wyjaśnienie: Do opisu konfiguracji centrów: 'C-1' i 'C-4' stosuje się następujące digrafy :



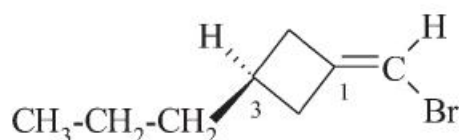
C-1

uproszczone digrafy



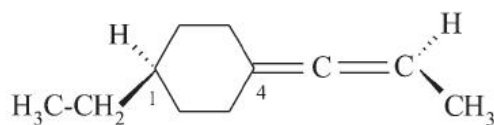
C-4

Przykład 2:



(1*seqCis*,3*S*)-1-(bromometylideno)-3-propylocyklobutan (PIN)
 (*P*)-1-(bromometylideno)-3-propylocyklobutan
 (*S_a*)-1-(bromometylideno)-3-propylocyklobutan

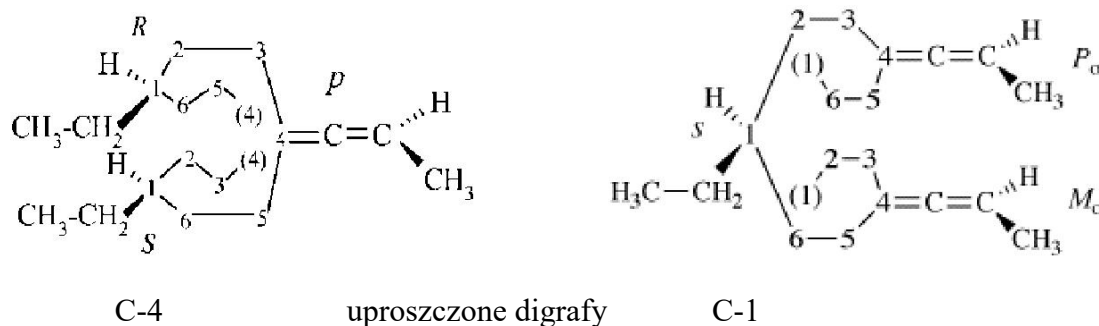
Przykład 3:



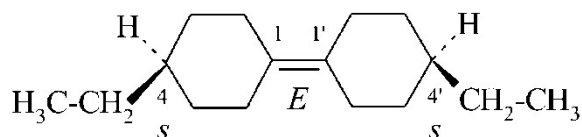
(1*s*,4*p*)-1-etylo-4-(prop-1-en-1-etylideno)cykloheksan (PIN)

(1*s*,4*s_a*)-1-etylo-4-(prop-1-en-1-etylideno)cykloheksan

Wyjaśnienie: Do opisu konfiguracji centrów 'C-1' i 'C-4' stosuje się następujące digrafy:



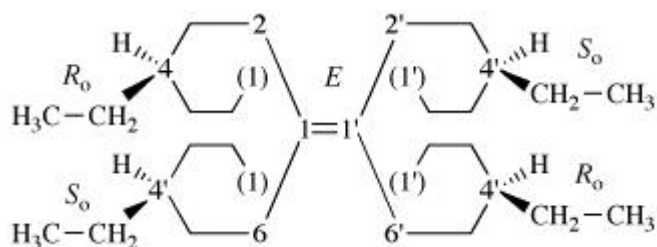
Przykład 4:

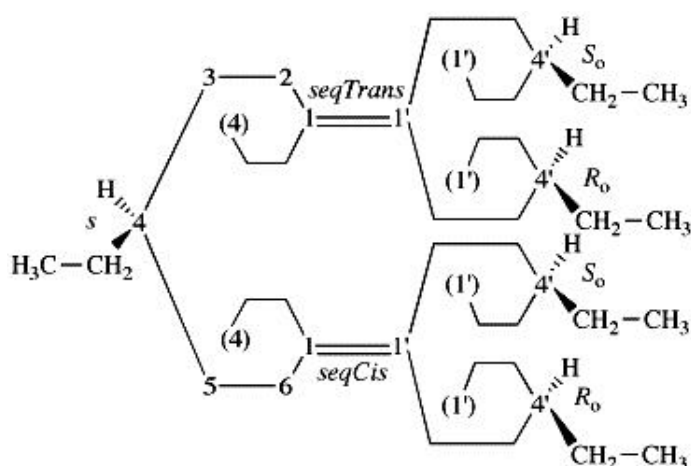


(4*s*,4'*s*)-4,4'-dietylo-1,1'-bi(cykloheksyliden) (PIN)

cis-4,4'-dietylo-1,1'-bi(cykloheksyliden)

Wyjaśnienie: Do opisu konfiguracji stereogenicznych wiązań podwójnych i stereogenicznego centrum 'C-4' stosuje się następujące digrafy:





uproszczone digrafy

Wyjaśnienie: Konfiguracja podwójnego wiązania 'C-1=C-1'' ustalana jest w następujący sposób: wprowadza się pomocnicze stereodeskryptory po obu stronach podwójnego wiązania: ' R_0 ' i ' S_0 '; to ustala priorytet ' R_0 ' nad ' S_0 ', co z kolei pozwala stwierdzić, że ligandy '2' i '6' implikują konfigurację ' E '. Konfigurację centrum 'C-4' określa się następująco: konfiguracje ' R_0 ' i ' S_0 ' pozwalają w każdej z gałęzi oznaczyć konfigurację podwójnych wiązań 'C-1=C-1'' za pomocą pomocniczych stereodeskryptorów ' $seqCis_0$ ' i ' $seqTrans_0$ '; z uwagi na warunkowaną regułą sekwencji 5 priorytet konfiguracji ' $seqCis_0$ ', ligand 'C-5' zyskuje pierwszeństwo przed ligandem 'C-3', co z kolei pozwala na przyporządkowanie badanemu centrum (na podstawie reguły sekwencji 5) konfiguracji ' s '. Należy zauważyć, że chociaż podstawniki mają uporządkowanie *cis*, to stereodeskryptory CIP zawierają E , który sam nie może być użyty do opisu konfiguracji powyższej struktury.

P-93.5.2 Związki von Baeyera

P-93.5.2.1 Opis centrów stereogenicznych za pomocą stereodeskryptorów CIP

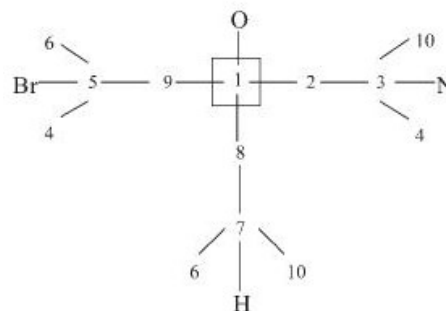
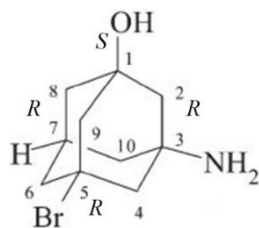
P-93.5.2.2 Opis konfiguracji względnej: deskryptory '*endo*', '*egzo*', '*syn*', '*anti*', '*cis*' i '*trans*'

P-93.5.2.3 Opis podwójnych wiązań

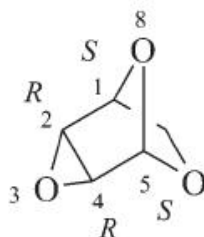
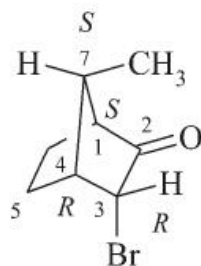
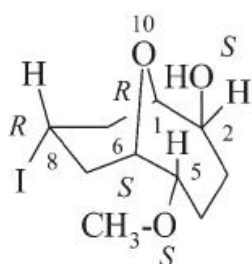
P-93.5.2.1 Opis centrów stereogenicznych za pomocą stereodeskryptorów CIP

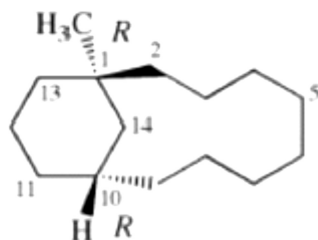
Konfiguracja absolutna ze specyficzną numeracją właściwą dla rozpatrywanej struktury opisywana jest przy użyciu stereodeskryptorów takich, jak ' R ', ' s ' itd.

Przykłady:



uproszczony digraf

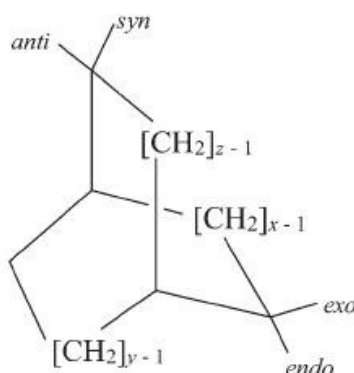
(1*S*,3*R*,5*R*,7*R*)-3-amino-5-bromoadamantan-1-ol (PIN)(1*S*,3*R*,5*R*,7*R*)-3-amino-5-bromotricyklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan-1-ol(1*S*,2*R*,4*R*,5*S*)-3,6,8-trioksatricyklo[3.2.1.0^{2,4}]oktan (PIN)(1*S*,3*R*,4*R*,7*S*)-3-bromo-7-metylobicyklo[2.2.1]heptan-2-on (PIN)(1*R*,2*S*,5*S*,6*S*,8*R*)-8-jodo-5-metoksy-10-oksabicyklo[4.3.1]dekan-2-ol (PIN)

(1*R*,10*R*)-1-metylobicyklo[8.3.1]tetradekan (PIN)**P-93.5.2.2** Konfiguracja względna

Względna konfiguracja i racematy opisuje się przy użyciu stereodeskryptorów ‘*R*’ i ‘*S*’ oraz przedrostków ‘*rel*’ i ‘*rac*’, jak opisano w P-91.2.1.1.

P-93.5.2.2.1 Stereodeskryptory ‘*endo*’, ‘*egzo*’, ‘*syn*’ i ‘*anti*’

Stereodeskryptory te używane są do określania względnej orientacji grup przyłączonych do niewęzłowych atomów w bicyklo[*x.y.z*]alkanach, gdzie ‘ $x \geq y > z > 0$ ’, z dodatkowym zastrzeżeniem, że dla dwóch pierwszych mostków ‘ $x + y$ ’ musi być mniejsze od 7. W rzeczywistości, stereodeskryptory te używane są do opisu względnej konfiguracji układów bi- oraz tricyklicznych takich jak pochodne bicyklo[2.2.1]heptanu, bicyklo[3.2.1]oktanu i bicyklo[3.3.1]nonanu.



Gdy podstawnik zorientowany jest w stronę najwyżej ponumerowanego mostka (mostek ‘*z*’ np. ‘C-7’ w przykładzie podanym niżej) dodaje się deskryptor ‘*egzo*’, jeżeli zaś zorientowany jest w przeciwną stronę – dodaje się deskryptor ‘*endo*’. Gdy podstawnik przyłączony jest do najwyżej numerowanego mostka i zorientowany jest w kierunku mostka numerowanego najniżej (mostek ‘*x*’, np. ‘C-2’ w podanym niżej przykładzie) dodaje się deskryptor ‘*syn*’, jeżeli zaś w zorientowany jest w przeciwną stronę – deskryptor ‘*anti*’. W nazwie związku deskryptory te umieszczane są między lokantem i nazwą podstawnika wraz z łączącymi je z tymi nazwami myślnikami.

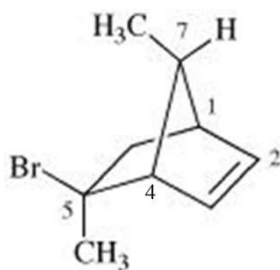
Stereodeskryptory ‘*endo*’, ‘*egzo*’, ‘*syn*’ i ‘*anti*’ opisują jedynie konfigurację względną; nie pozwalają one na rozróżnienie pojedynczych enancjomerów (patrz pierwszy przykład podany niżej) i racematów (drugi przykład podany niżej); aby zwrócić uwagę na te dwie możliwości używa się frazy: ‘i/lub enancjomer’. Konfigurację absolutną trzeba opisywać przy użyciu stereodeskryptorów CIP takich jak ‘*R*’ i ‘*S*’; Stereodeskryptory te w połączeniu z przedrostkami ‘*rel*’ i ‘*rac*’ umożliwiają pełny opis dowolnego rozpatrywanego związku.

Przykłady:



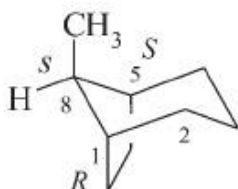
lub enancjomer

rel-(1*R*,2*S*,4*R*,7*R*)-2-bromo-7-fluorobicyklo[2.2.1]heptan (PIN)
2-*endo*-bromo-7-*anti*-fluorobicyklo[2.2.1]heptan

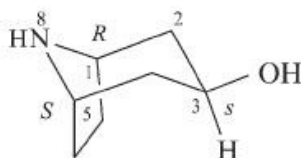


i enancjomer

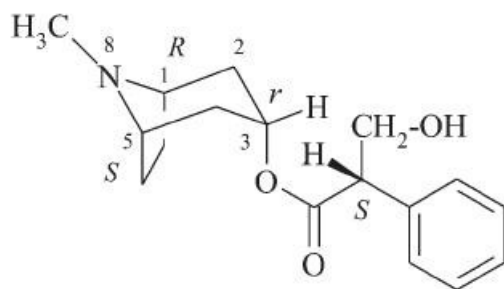
rac-(1*R*,4*S*,5*S*,7*R*)-5-bromo-5,7-dimetylobicyklo[2.2.1]hept-2-en (PIN)
(±)-5-*egzo*-bromo-5-*endo*,7-*anti*-dimetylobicyklo[2.2.1]hept-2-en



(1*R*,5*S*,8*s*)-8-metylobicyklo[3.2.1]oktan (PIN)
8-*syn*-metylobicyklo[3.2.1]oktan



(1*R*,3*s*,5*S*)-8-azabicyklo[3.2.1]oktan-3-ol (3*s*)-8-nortropan-3-ol 8-azabicyklo[3.2.1]oktan-3-*egzo*-ol



(2*S*)-2-fenylo-3-hydroksypropanian (1*R*,3*r*,5*S*)-8-metylo-8-azabicyklo[3.2.1]oktan-3-ylu

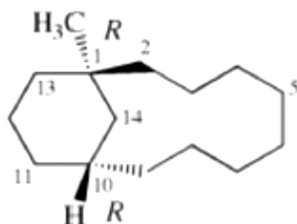
(2*S*)-2-fenylo-3-hydroksypropanian 8-metylo-8-azabicyklo[3.2.1]oktan-3-*endo*-ylu

(2*S*)-2-fenylo-3-hydroksypropanian tropan-3 α -ylu (patrz P-101.7.3)

P-93.5.2.2.2 Stereodeskryptory ‘cis’ i ‘trans’

Stereodeskryptorów ‘cis’ i ‘trans’ można używać w nomenklaturze ogólnej tylko do opisu ułożenia ligandów ‘cis’ lub ‘trans’ w pozycjach węzłowych. Stereodeskryptory CIP poprzedzone przedrostkiem ‘rel’ używane są w połączeniu z preferowanymi nazwami IUPAC.

Przykład:



lub enancjomer

rel-(1*R*,10*R*)-1-metylobicyklo[8.3.1]tetradekan (PIN)

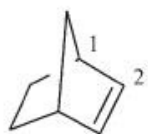
(1*R**,10*R**)-1-metylobicyklo[8.3.1]tetradekan

1-metylo-*trans*-bicyklo[8.3.1]tetradekan

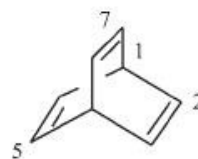
P-93.5.2.2.3 Opis podwójnych wiązań

Zgodnie z podaną wcześniej uwagą dotyczącą cykloalkanów (patrz P-93.5.1.4.1), w nienasyconym bicyklo[3.3.3]undekanie oraz mniejszych układach, nie jest konieczne podawanie konfiguracji ‘Z’ wiązań podwójnych. Natomiast wszystkie wiązania podwójne w układach większych muszą być opisywane stereodeskryptorami ‘Z’ lub ‘E’.

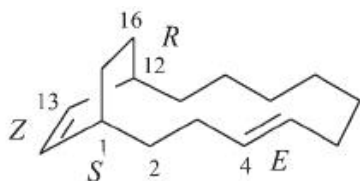
Przykłady:



bicyklo[2.2.1]hept-2-en (PIN)



bicyklo[2.2.2]okta-2,5,7-trien (PIN)

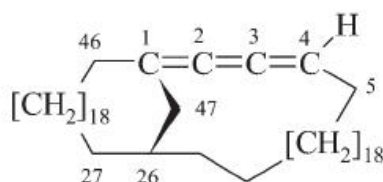


(1*S*,4*E*,12*R*,13*Z*)bicyklo[10.2.2]heksadeka-4,13-dien (PIN)

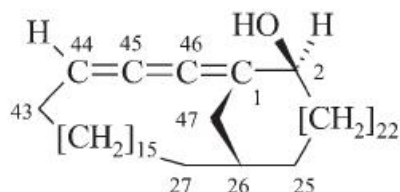
(1*S*,4*E*,12*R*)-bicyklo[10.2.2]heksadeka-4,13-dien

Układy kumulenowe zawarte w układach cyklicznych traktuje się w sposób opisany w P-93.4.2 i P-93.4.2.3 i numerację prowadzi się zgodnie z zasadami numerowania układów cyklicznych. W nazwach podaje się pierwszy lokant z systemu nazewnictwa '*E/Z*' lub lokant jednostki stereogenicznej (system '*M/P*'). Inne lokanty (patrz rozdziały P-14.3 i P-31.1.1.1) podaje się wówczas, gdy lokanty poszczególnych wiązań podwójnych różnią się od siebie więcej niż o jednostkę.

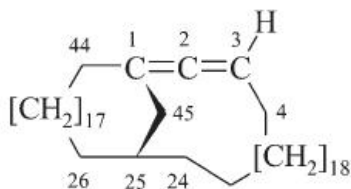
Przykłady:



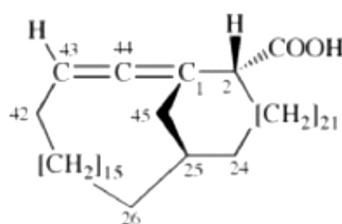
(1*Z*,26*R*)-bicyklo[24.20.1]heptatetrakonta-1,2,3-trien (PIN)



[1(44)*E*,2*S*,26*R*]-bicyklo[24.20.1]heptatetrakonta-1(46),44,45-trien-2-ol (PIN)



(1*P*,25*R*)-bicyklo[23.19.1]pentatetrakonta-1,2-dien (PIN)



kwas [1(43)*P*,2*R*,25*R*]-bicyklo[23.19.1]pentatetrakonta-1(44),43-dieno-2-karboksylowy (PIN)

P-93.5.3 Spirozwiązki

P-93.5.3.1 Opis stereogenicznych atomów spiro typu 'Xabcd', gdzie 'a' > 'b' > 'c' > 'd'

P-93.5.3.1 Opis stereogenicznych atomów spiro typu 'Xabab', gdzie 'a' > 'b'

P-93.5.3.1 Opis podwójnych wiązań

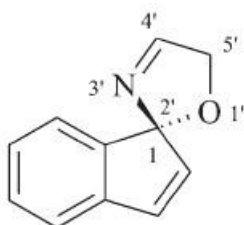
P-93.5.3.1 Opis nietetraedrycznych centrów stereogenicznych

P-93.5.3.1 Chiralność aksjalna spirozwiązków

P-93.5.3.1 Opis stereogenicznych atomów spiro typu 'Xabcd', gdzie 'a' > 'b' > 'c' > 'd'

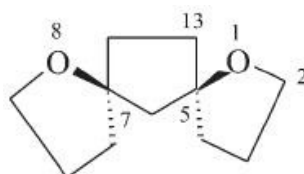
Stereodeskryptorów '*R*' i '*S*' używa się wówczas, gdy atom spiro 'X' otoczony jest przez cztery atomy uporządkowane w kolejności: 'a > b > c > d'. Są one preferowane w stosunku do stereodeskryptorów '*cis*' i '*trans*', które mogą być użyte do opisu względnej konfiguracji pierścieni w dispirozwiązkach. Konfigurację centrów chiralnych zlokalizowanych w szkieletcie spirozwiązku opisuje się przy użyciu stereodeskryptorów '*R*' i '*S*', stosując znane zasady.

Przykład 1:



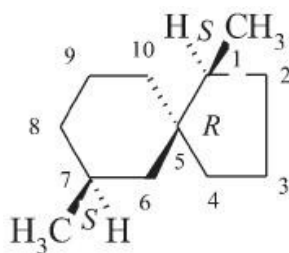
(1*R*)-5'*H*-spiro[indeno-1,2'-[1,3]oksazol] (PIN)

Przykład 2:

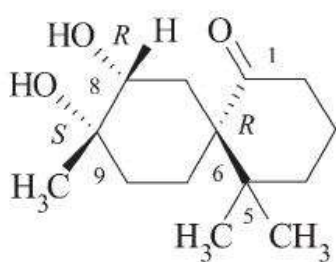


(5*R*,7*S*)-1,8-dioksadispiro[4.1.4⁷.2³]tridekan (PIN) *cis*-1,8-dioksadispiro[4.1.4⁷.2³]tridekan (stereodeskryptorów "*cis*" i "*trans*" używa się analogicznie jak dla dwupodstawionych związków monocyklicznych opisanych w P-93.5.1.2)

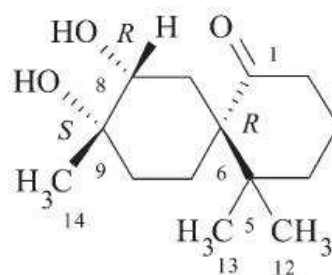
Przykład 3:

*(1S,5R,7S)*-1,7-dimetylospiro[4.5]dekan (PIN)

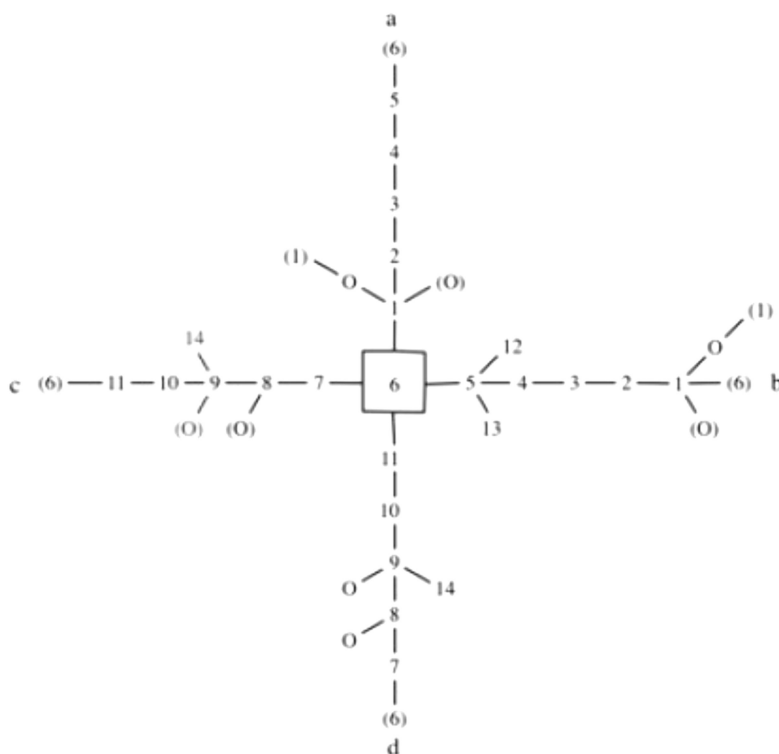
Przykład 4:



numeracja do nazewnictwa

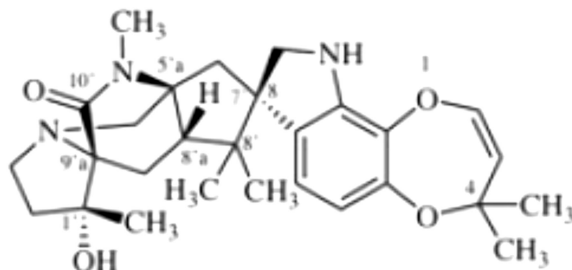


numeracja do uproszczonego digrafu

(6R,8R,9S)-8,9-dihydroksy-5,5,9-trimetylospiro[5.5]undekan-1-on (PIN)**Wyjaśnienie:**

uproszczony digraf

Przykład 5:

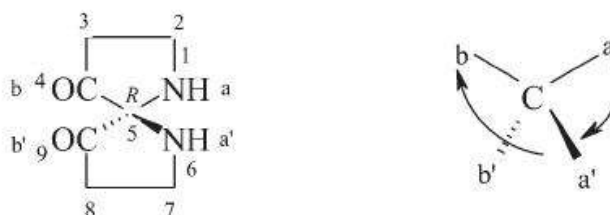


(1'*R*,5'*aS*,7'*R*,8'*aS*,9'*aR*)-1'-hydroksy-1',4,4,8',8',11'-heksametylo-2',3',8'*a*,9,9',10-heksahydro-1'*H*,4*H*,5'*H*,6'*H*,8'*H*-spiro[[1,4]dioksepino[2,3-*g*]indol-8,7'-[5*a*,9*a*](azanometano)cyklopenta [*f*]indolizyn]-10'-on (PIN)

P-93.5.3.2 Opis atomów spiro typu 'Xabab', gdzie 'a' > 'b'

Ogólna metodologia stosowana w takich układach przy opisie konfiguracji atomu centralnego jest zilustrowana niżej.

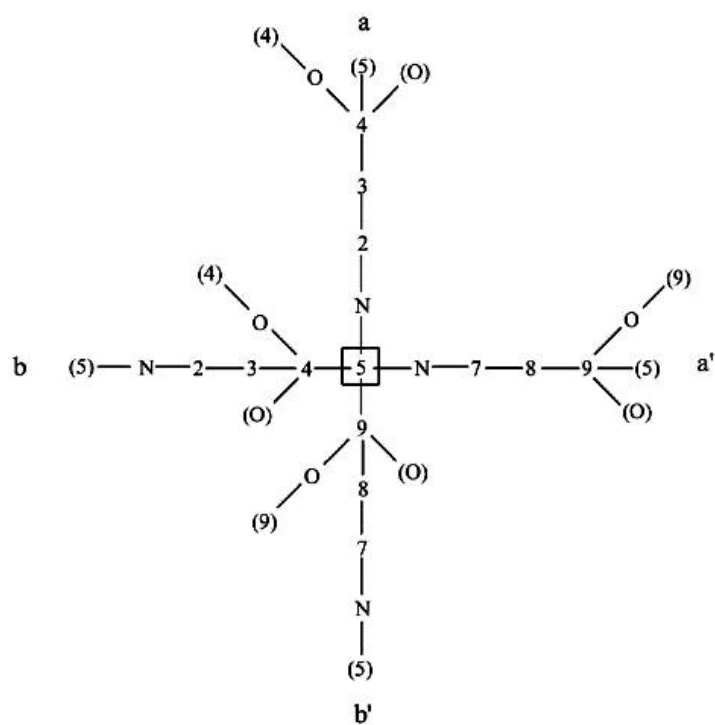
Przykład 1:



(5*R*)-1,6-diazaspiro[4.4]nonano-4,9-dion (PIN)

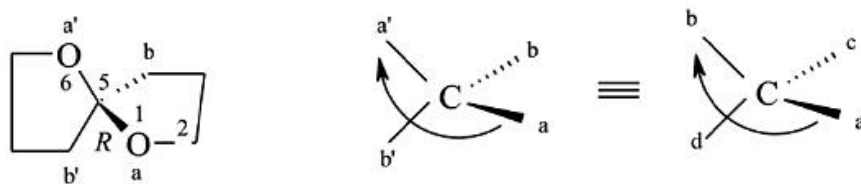
Wyjaśnienie: W tym przykładzie [patrz 2.5, poz.(34)], analiza mająca na celu określenie pierwszeństwa ligandów w równoważnych parach 'a'/'a' i 'b'/'b', gdzie 'a' > 'b', rozpoczyna się na atomie azotu o numerze 1 a potem przenosi się na atom azotu o numerze 6; analiza ta szereguje obie grupy 'a' przed grupami 'a'.

Następny ligand trzeba wybrać spośród 'b' i 'b'; jak to wynika z podanego niżej digrafu, trzeba wybrać tę gałąź, która zawiera atom azotu wcześniej wybrany jako pierwszy (tzn. 'a' ma pierwszeństwo przed 'a'); ten wybór szereguje tym samym atomy węgla i ustala ranking: 'b' > 'b'. Tym samym szereg a > a' > b > b' pozwala przypisać atomowi spiro 'C-5' konfigurację 'R'.



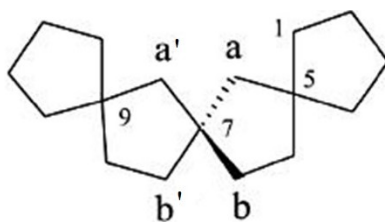
uproszczony digraf

Przykład 2:

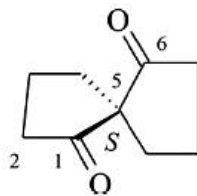


(5R)-1,6-dioksaspiro[4.4]nonan (PIN)

Przykład 3:

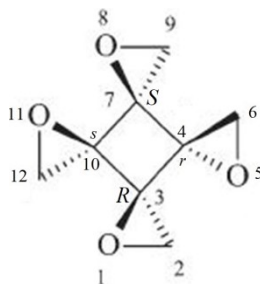
(7S)-trispino[4.1.1.4⁹.2⁷.2⁵]heptadekan (PIN)

Przykład 4:



(5*S*)-spiro[4.4]nonano-1,6-dion (PIN)

Przykład 5:



(3*R*,4*r*,7*S*,10*s*)-1,5,8,11-tetraoksatetraspiro[2.0.2⁴.0.2⁷.0.2¹⁰.0³]dodekan (PIN)
(1*r*,5*c*,8*c*,11*t*)-tetraoksatetraspiro[2.0.2⁴.0.2⁷.0.2¹⁰.0³]dodekan

Uwaga: W tym przykładzie występują centra stereogeniczne i pseudoasymetryczne. Konieczne jest tu zastosowanie reguł sekwencji 4 i 5.

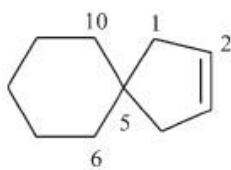
Wyjaśnienie:

- (a) numeracji dokonuje się tak, aby w pierwszym miejscu wystąpienia różnicy preferowała ona ułożenie '*cis*'; patrz P-14.4(j); tym samym prawidłowo jest '*1r,5c,8c,11t*' a nie '*1r,5t,8c,11c*';
- (b) konfiguracje na atomach 'C-3' i 'C-7' określa się w oparciu o regułę sekwencji 4, *podobne* poprzedza *niepodobne* – stosownie do metodologii opisanej w P-92.5;
- (c) konfiguracje na atomach 'C-4' i 'C-10' określa się w oparciu o regułę sekwencji 5, '*R₀*' poprzedza '*S₀*' stosownie do metodologii opisanej w P-92.6.

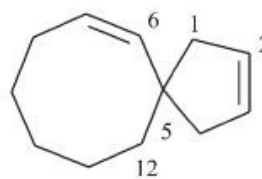
P-93.5.3.3 Opis podwójnych wiązań

Gdy jednostka stereogeniczna występuje w pierścieniu mniejszym niż ośmioczłonowy, nie ma potrzeby używania deskryptora '*E*' lub '*Z*'. Stereodeskryptorów używa się tylko wtedy, gdy w cząsteczce występuje większy pierścień.

Przykłady:

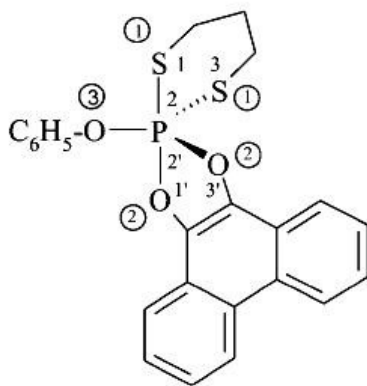
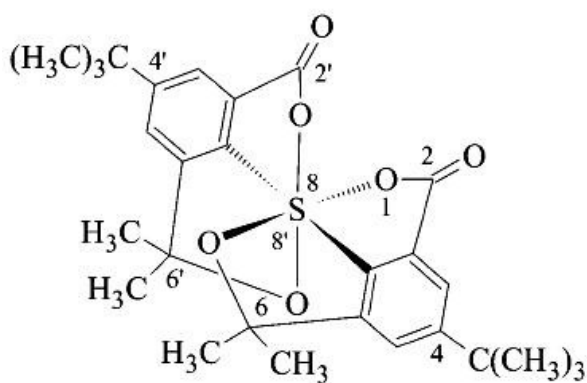
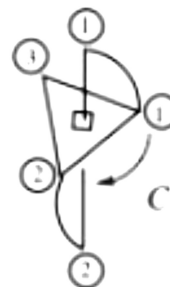
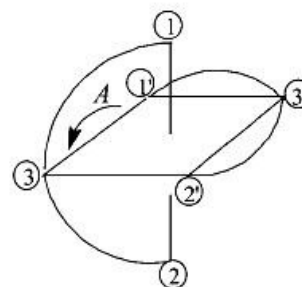


spiro[4.5]dek-2-en (PIN)

(2Z,6Z)-spiro[4.7]dodeka-2,6-dien (PIN)
(6Z)-spiro[4.7]dodeka-2,6-dien**P-93.5.3.4** Opis nietetraedrycznych jednostek stereogenicznych

Opis względnej i absolutnej konfiguracji spirozwiązków zawierających λ^4 , λ^5 i λ^6 -heteroatomy spiro dokonuje się za pomocą stereodeskryptorów 'A' i 'C' stosowanych w chemii koordynacyjnej (opisanych w P-93.3.4.2).

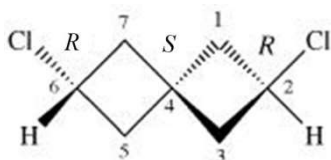
Przykłady:

(TBPY-5-12-C)-2-fenoksy-2H-2 λ^5 -spiro[[1,3,2]-ditiafosfinano-2,2'-fenantro[9,10-d][1,3,2] dioksafosfol] (PIN)(OC-6-22'-A)-4,4'-di-*tert*-butylo-6,6,6',6'-tetrametylo-2H,2'H,6H,6'H-8 λ^6 ,8'-spirobi[[1,2]oksatiolo[4,3,2-*hi*][2,1]benzooksatiolo]-2,2'-dion (PIN)
(patrz P-93.3.3.7)

P-93.5.3.5 Chiralność aksjalna spirozwiązków

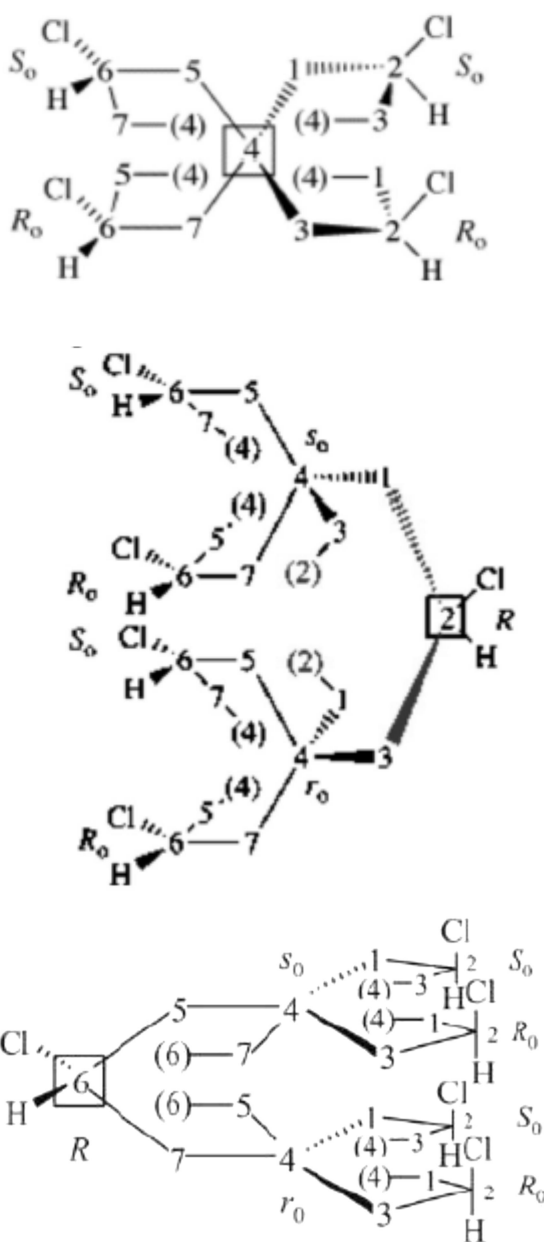
Do opisu chiralności spirozwiązków stosuje się stereo deskryptory ' M ' i ' P '. Można także używać stereodeskryptory ' R ' i ' S ' do opisu obecnych w cząsteczce centrów chiralności. Stereodeskryptory ' R ' i ' S ' używa się w preferowanych nazwach IUPAC.

Przykład 1:



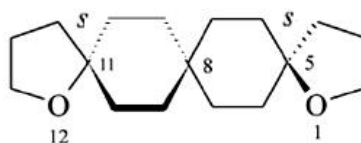
(2*R*,6*R*)-2,6-dichlorospiro[3.3]heptan (PIN)
(2*P*)- 2,6-dichlorospiro[3.3]heptan

Wyjaśnienie:



uproszczone digrafy

Przykład 2:



(5*S*,8*R*,11*S*)-1,12-dioksatrispiro[4.2.2.4¹¹.2⁸.2⁵]nonadekan (PIN)
 (5*M*)-1,12-dioksatrispiro[4.2.2.4¹¹.2⁸.2⁵]nonadekan

P-93.5.4 Związki skondensowane i mostkowe skondensowane

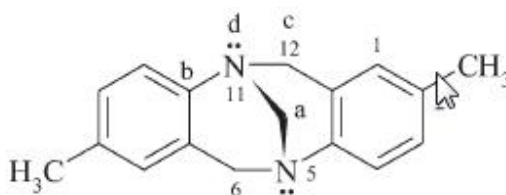
P-93.5.4.1 Opis konfiguracji za pomocą stereodeskryptorów CIP

P-93.5.4.2 Deskryptory 'cisoid' i 'transoid'

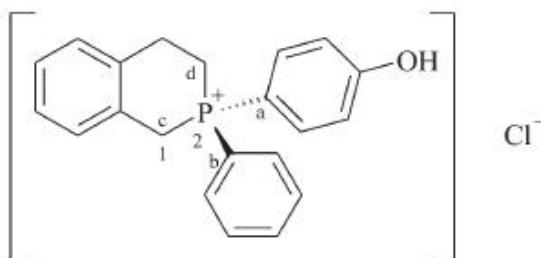
P-93.5.4.1 Opis konfiguracji za pomocą stereodeskryptorów CIP

Dużą różnorodność skondensowanych i mostkowych skondensowanych związków karbo- i heterocyklicznych odzwierciedla opis ich jednostek stereogenicznych, takich jak '*R*', '*S*', '*r*', '*s*', '*M*' i '*P*'. Kilka przykładów ilustruje chiralność związaną z atomem węgla i heteroatomami.

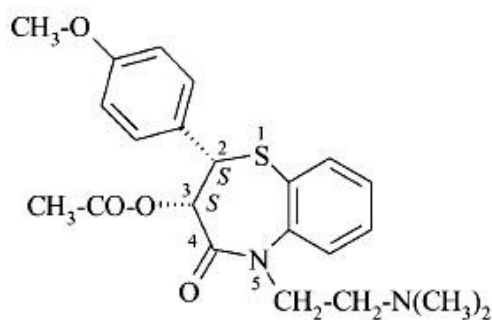
Przykłady:



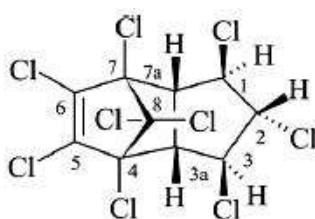
(5*S*,11*S*)-2,8-dimetylo-6*H*,12*H*-5,11-metanodibenzo[*b*,*f*][1,5]diazocyn (PIN)



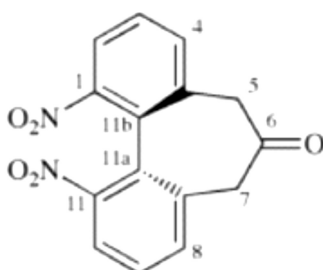
chlorek (2*S*)-2-fenylo-2-(4-hydroksyfenylo)1,2,3,4-tetrahydroizofosfinolin-2-ium (PIN)



octan (2*S*,3*S*)-5-(dimetyloamino)etylo-2-(4-metoksyfenylo)-4-okso-2,3,4,5-tetrahydro-1,5-benzotiazepin-3-ylu (PIN)

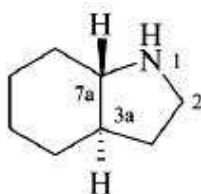


(1*R*,2*r*,3*S*,3*aR*,4*S*,7*R*,7*aS*)-1,2,3,4,5,6,7,8,8-nonachloro-2,3,3*a*,4,7,7*a*-heksahydro-1*H*-4,7-metanoinden (PIN)



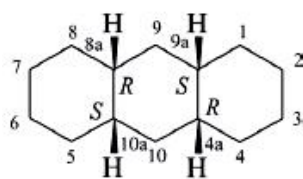
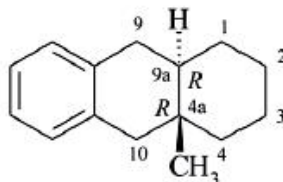
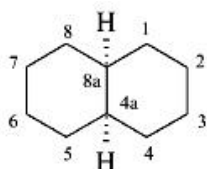
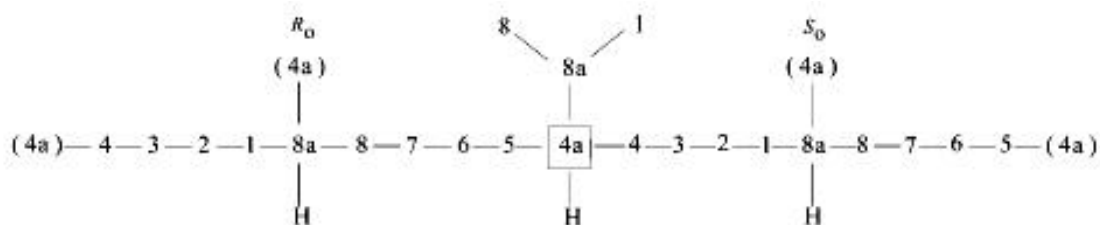
(11*aM*)-1,11-dinitro-5,7-dihydro-6*H*-dibenzo[*a,c*][7]annulen-6-on (PIN)

(11*aR_a*)- 1,11-dinitro-5,7-dihydro-6*H*-dibenzo[*a,c*][7]annulen-6-on

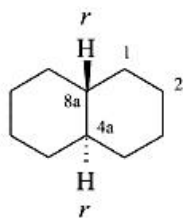
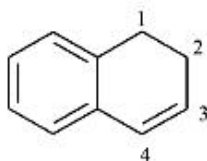


(3*aR*,7*aS*)-oktahydro-1*H*-indol (PIN)

trans-oktahydroindol

(4a*R*,8a*R*,9a*S*,10a*S*)-tetradekahydroantracen (PIN)(4a*R*,9a*R*)-4a-metylo-1,2,3,4,4a,9,9a,10-oktahydroantracen (PIN)(4a*s*,8a*s*)-dekahydronaftalen (PIN)
cis-dekahydronaftalen

uproszczony digraf uzasadniający konfigurację 's' w pozycji '4a'

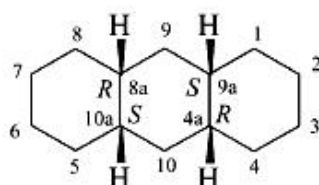
(4a*r*,8a*r*)-dekahydronaftalen (PIN)
trans-dekahydronaftalen1,2-dihydronaftalen (PIN)
(podwójne wiązanie w pozycji 'C-3'
nie jest oznaczane jako 'Z'; patrz P-93.5.1.4.1)

P-93.5.4.2 Deskryptory ‘*cisoid*’ i ‘*transoid*’

Relacje steryczne między więcej niż jedną parą nasyconych atomów węzłowych w układzie skondensowanym określa się deskryptorami ‘*cis*’ i ‘*trans*’ wraz z następującymi po nich myślnikami oraz – o ile to konieczne – odpowiednim lokantem atomu węzłowego o najniższym numerze z następującym po nim myślnikiem, przy czym całość umieszcza się przed nazwą układu cyklicznego. Steryczne relacje między najbliższymi atomami węzłowych par ‘*cis*’ i ‘*trans*’ opisuje się przy pomocy stereodeskryptorów ‘*cisoid*’ i ‘*transoid*’ z następującymi po nich myślnikami oraz – o ile to konieczne – odpowiednimi lokantami z następującymi po nich drugimi myślnikami przy czym całość umieszcza się między oznaczeniami ‘*cis*’ lub ‘*trans*’ rozważanych połączeń węzłów. Termin ‘najbliższe atomy’ dotyczy atomów połączonych ze sobą najmniejszą liczbą atomów niezależnie od numeracji układu. Gdy możliwy jest wybór najbliższych atomów, wybiera się parę zawierającą niżej numerowane atomy.

Dla deskryptorów ‘*cisoid*’ i ‘*transoid*’ nie stosuje się skrótów. Deskryptory te nie są obecnie zalecane. Zamiast tego – do opisu enancjomeru, dla którego znana jest jedynie konfiguracja względna – używa się notacji ‘*R*’ i ‘*S*’ w połączeniu z deskryptorem ‘*rel*’.

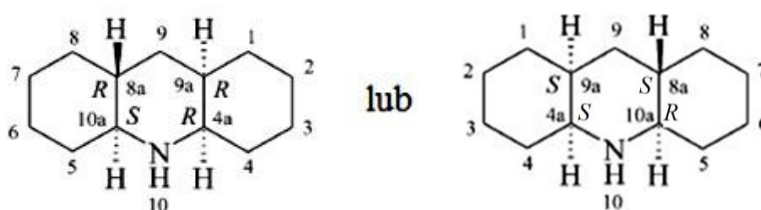
Przykłady:



(4a*R*,8a*R*,9a*S*,10a*S*)-tetradekahydroantracen (PIN)

[*cis-cisoid-cis*-tetradekahydroantracen]

(związek ten jest achiralny)



rel-(4a*R*,8a*R*,9a*R*,10a*S*)-tetradekahydroantracen (PIN)

[*cis-4a-cisoid-4a*,10a-*trans*-10a-tetradekahydroakrydyna]

P-93.5.5 Cyklofany

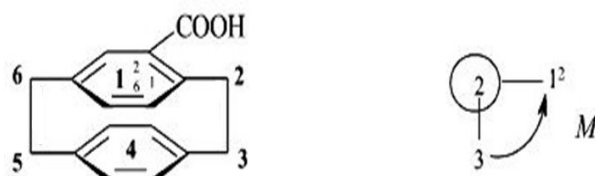
P-95.5.5.1 Opis płaszczyzn stereogenicznych

P-95.5.5.2 Opis centrów chiralnych

P-95.5.5.3 Opis podwójnych wiązań

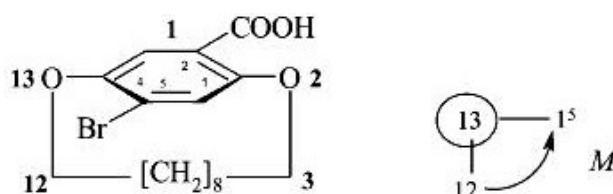
P-93.5.5.1 Opis płaszczyzn stereogenicznych

Zgodnie z metodologią opisaną w P-92.1.2.1.3 i P-92.1.2.2.2 deskryptory '*P*' i '*M*' są preferowane w stosunku do '*R_a*' i '*S_a*'. Gdy istnieje wybór ligandów do określenia sensu chiralności wybiera się jako odnośnik ligand o największym pierwszeństwie według priorytetu CIP. Do opisu jednostki stereogenicznej w cyklofanach, wybiera się lokant złożony pierścienia lub zespołu pierścieni, który jest oglądany z atomu odniesienia; lokant ten umieszcza się przed stereodeskryptorem.



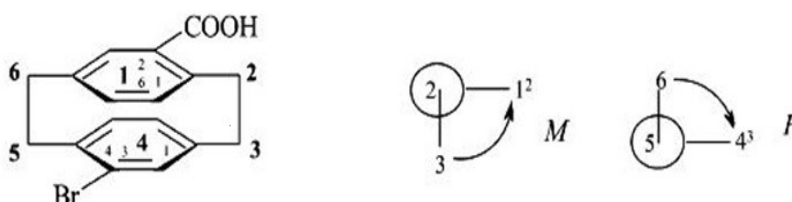
kwasy (1^1M)-1,4(1,4)-dibenzenacycloheksafano-1²-karboksylowy (PIN)

kwasy (1^1S_p)-1,4(1,4)-dibenzenacycloheksafano-1²-karboksylowy



kwasy (1^4M)-1⁵-bromo-2,13-dioksa-1(1,4)-benzenacyclotridekafano-1²-karboksylowy (PIN)

kwasy (1^4S_p)-1⁵-bromo-2,13-dioksa-1(1,4)-benzenacyclotridekafano-1²-karboksylowy

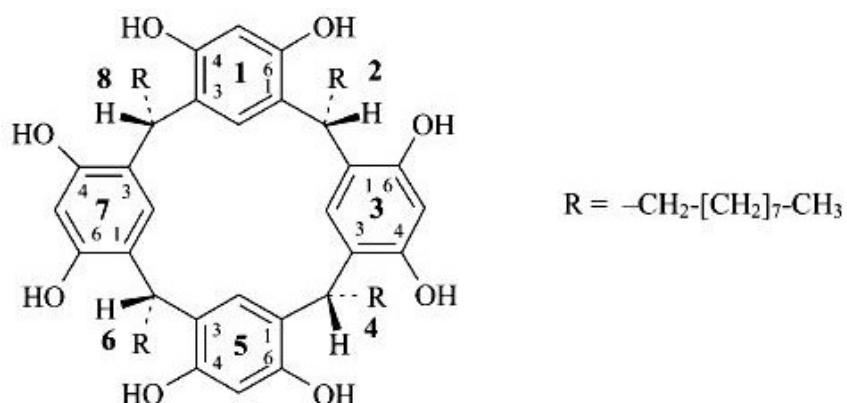


kwasy ($1^1M, 4^4P$)-4³-bromo-1,4(1,4)-dibenzenacyklofano-1²-karboksylowy (PIN)

kwasy ($1^1S_p, 4^4R_p$)-4³-bromo-1,4(1,4)-dibenzenacyklofano-1²-karboksylowy

P-93.5.5.2 Opis centrów chiralnych

Przykłady:



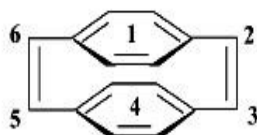
(2*r*,4*r*,6*r*,8*r*)-2,4,6,8-tetranonylo-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyklooktafano-1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-oktaol (PIN)

2*r*,4*c*,6*c*,8*c*-tetranonylo-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyklooktafano-1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-oktaol

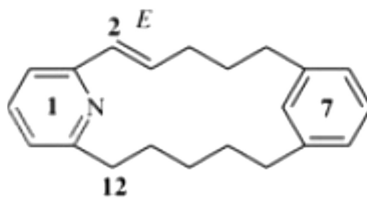
P-93.5.5.3 Opis podwójnych wiązań

Pomijanie stereodeskryptorów 'E' i 'Z' przy opisie konfiguracji wiązań podwójnych w cyklofanach uzależnione jest od całkowitej liczby węzłów w układzie. Do siedmiu węzłów deskryptor nie jest konieczny. Gdy w układzie występuje więcej niż siedem węzłów deskryptory muszą być zastosowane.

Przykłady:



1,4(1,4)-dibenzenacykloheksafano-2,5-dien (PIN)



(2E)-1(2,6)-pyrydyna-7(1,3)-benzenacyklododekafan-2-en (PIN)

P-93.5.6 Fullereny

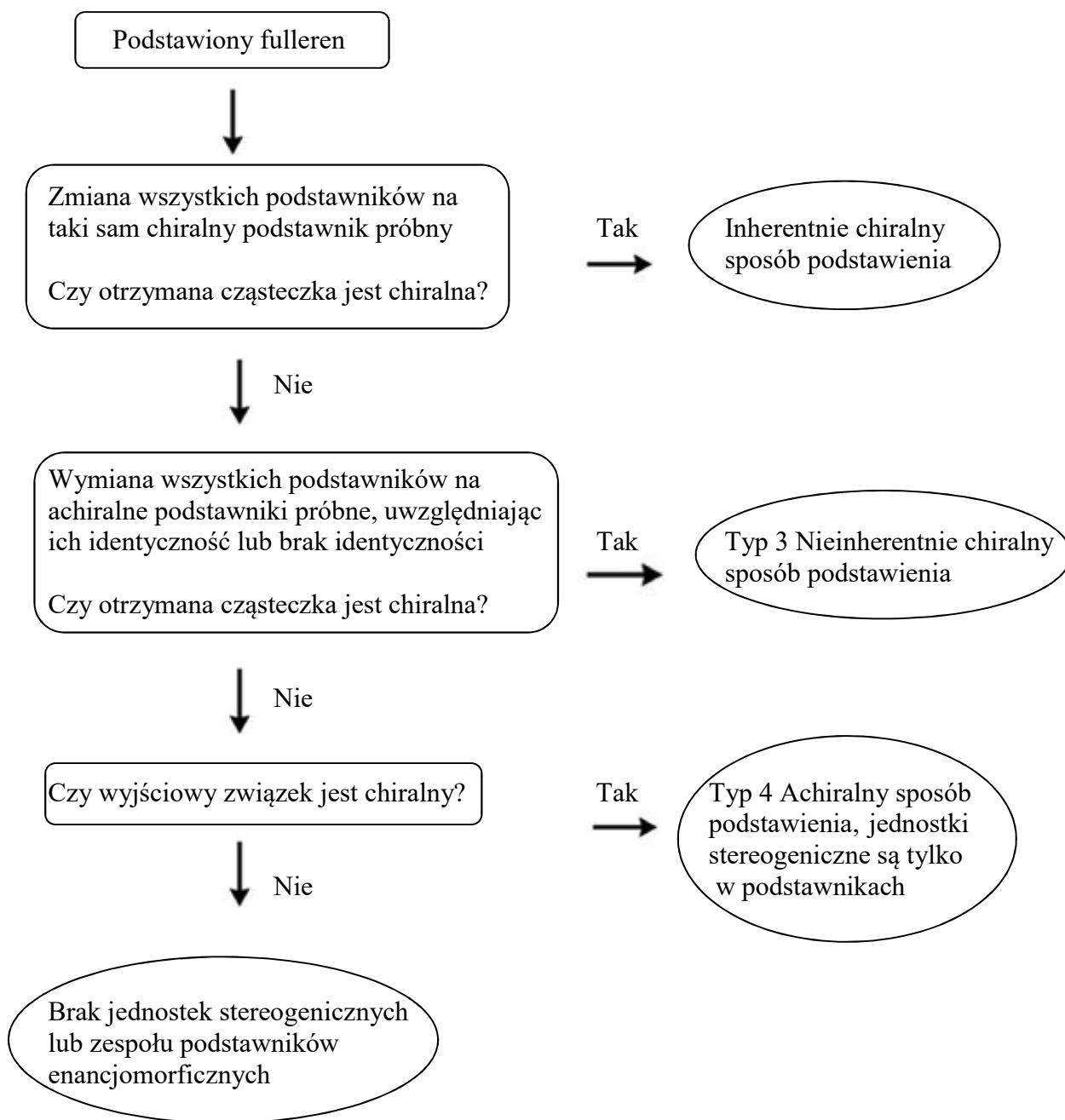
P-93.5.6.1 Definicje i ogólna metodologia

W tym tekście krótko omawia się na przykładach jedynie ogólne zasady opisu konfiguracji fullerenów. Opis stereochemicznej konfiguracji fullerenów jest niezwykle złożony z powodu zróżnicowanych czynników, takich jak numerowanie cząsteczki fullereny, systematyczne lub zwyczajowe (w niniejszych zaleceniach stosuje się jedynie numerowanie systematyczne omówione w odn. 10,11), natura i charakter podstawników w fullerenie oraz mnogość stereodeskryptorów, których należy użyć do opisu ich pełnej konfiguracji stereochemicznej. Dla pełnego omówienia zagadnienia opisu konfiguracji fullereny należy sięgnąć do oryginalnej publikacji (rozdział 17 w odn. 10).

W celu opisu stereochemicznej konfiguracji, fullereny i ich pochodne dzieli się na cztery typy w zależności od źródła ich chiralności:

- P-93.5.6.2 Typ 1. Inherentnie chiralne macierzyste fullereny;
- P-93.5.6.3 Typ 2. Podstawione fullereny o inherentnej chiralności warunkowanej układem podstawników;
- P-93.5.6.4 Typ 3. Podstawione fullereny o nieinherentnej chiralności warunkowanej układem podstawników;
- P-93.5.6.5 Typ 4. Chiralność wynikająca z chiralności podstawników;
- P-93.5.6.6 Nakładanie elementów stereogenicznych w cząsteczce fullereny

Te cztery typy klasyfikowane są w oparciu o ‘test podstawienia’, który polega na zamianie podstawników w pojedynczej jednostce fullereny na ‘achiralny podstawnik próbny’ ‘T’ i sprawdzeniu chiralności fullereny zmodyfikowanego poprzez obecność podstawników ‘T’ (patrz rys. 9.2)



Rys. 9.2 Klasyfikacja chiralności fullerenów według szablonu kolejnych podstawień

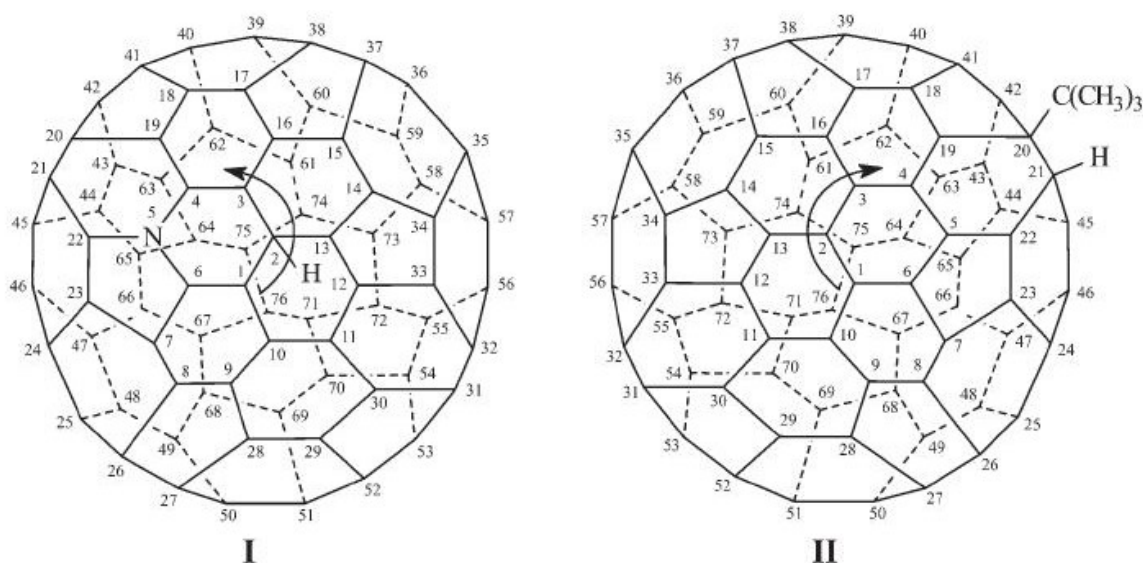
P-93.5.6.2 Typ 1. Inherentnie chiralne macierzyste fullereny

Dwie cząsteczki fullereny opisane w P-27, $(C_{60}-I_h)[5,6]$ fulleren oraz $(C_{76}-D_{5h(6)})[5,6]$ fulleren są achiralne; nie są one naturalnie chiralne. W przeciwieństwie do nich $(C_{76}-D_2)[5,6]$ fulleren widoczny niżej jest inherentnie chiralny. Numeracja inherentnie chiralnego fullereny odnosi się do określonego enancjomeru; w drugim enancjomerze numeracja jest lustrzanym odbiciem pierwszej. Opis ręczności (handedness) schematu numeracji wystarcza do jednoznacznego określenia konfiguracji absolutnej fullereny. Obserwator patrzący na wielościan, w którym numeracja rozpoczyna się z zewnętrznej strony klatki fullereny, śledzi drogę od 'C-1' poprzez 'C-2' do 'C-3', która nigdy nie jest wyrównana w strukturze fullereny. Jeżeli droga ta jest zgodna z ruchem wskazówek zegara, konfiguracja

opisywana jest przy pomocy stereodeskryptora $^{f,x}C$, gdzie górny indeks 'f' informuje, że deskryptor odnosi się do fullerenu, zaś górny indeks 'x' przyjmuje albo wartość 's' dla numeracji systematycznej, albo 't' dla zwyczajowej numeracji opisanej w P-27.3. Gdy droga od 'C-1' poprzez 'C-2' do 'C-3' jest przeciwna do ruchu wskazówek zegara stosuje się stereodeskryptor $^{f,x}A$. Tak więc fulleren widoczny niżej po lewej stronie opisuje stereodeskryptor $^{f,s}C$; ma on nazwę: $(^{f,s}C)-(C_{76}-D_2)[5,6]$ fulleren.

Fulleren widoczny po prawej stronie ma nazwę: $(^{f,s}A)-(C_{76}-D_2)[5,6]$ fulleren. Systematyczne nazewnictwo takich fullerenów stosuje redakcja Chemical Abstracts (odn. 21).

Przykłady:



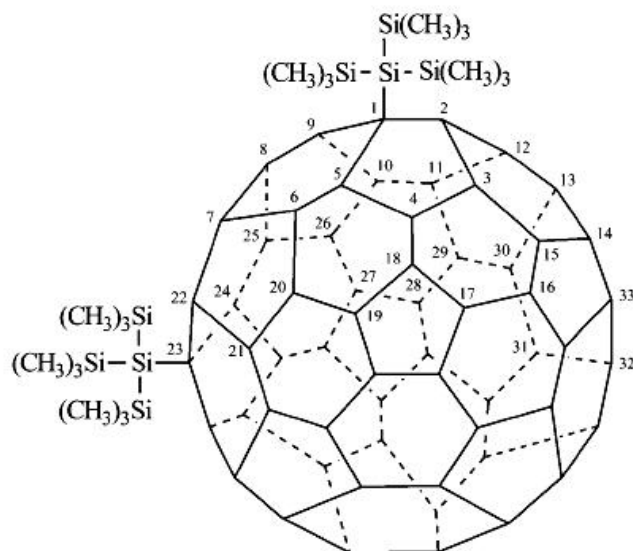
I $(^{f,s}A)$ -5-aza- $(C_{76}-D_2)[5,6]$ fulleren (PIN)

II $(^{f,s}C)$ -20-*tert*-butylo-20,21-dihydro $(C_{76}-D_2)[5,6]$ fulleren (PIN)

P-93.5.6.3 Typ 2. Podstawione fullereny o inherentnej chiralności warunkowanej ułożeniem podstawników

Pochodne achiralnych (lub chiralnych) macierzystych fullerenów, w których obecność podstawników (chiralnych lub achiralnych, różnych lub identycznych) w szkieletie fullerenu generuje chiralny układ podstawników określa się jako fullereny mające inherentnie chiralny układ podstawników. Wszystkie związki fullereny tego typu są podstawionymi fullerenami achiralnymi. Mają one inherentnie chiralny układ podstawników jeżeli istnienie enancjomerów jest inherentne dla geometrycznego uporządkowania miejsc podstawienia macierzystego fullereny niezależnie od tego, czy podstawniki są różne, czy identyczne. W takich pochodnych fullerenów stosuje się specyficzny schemat numeracji, który prowadzi do najniższego zestawu lokantów dla podstawników. Jak w P-93.5.6.2 stereodeskryptorami są: $^{f,x}C$ i $^{f,x}A$.

Przykład:



(^{f,s}C)-1,23-bis[1,1,1,3,3,3-heksametylo-2-(trimetylosililo)trisilan-2-ylo]-1,23-dihydro-(C₆₀-I_h)[5,6]-fulleren (PIN)

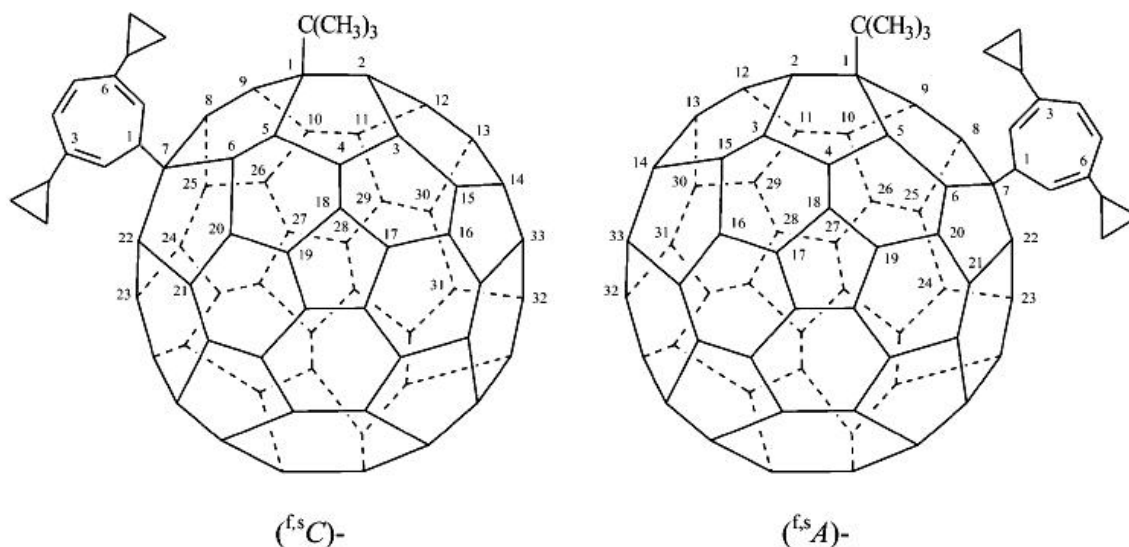
Wyjaśnienie: Stosując numerację zgodną z ruchem wskazówek zegara otrzymujemy lokanty podstawników: '1,23'. Przy numeracji przeciwnej do ruchu wskazówek zegara otrzymujemy lokanty '1,29', a ponieważ lokanty '1,23' są niższe niż '1,29' na podstawie reguły mniejszych lokantów (patrz P-14.3.5), więc preferowana jest numeracja zgodna z ruchem wskazówek zegara. W przypadku enancjomeru lokanty '1,23' otrzymuje się w wyniku numeracji przeciwnej do ruchu wskazówek zegara i wówczas należy użyć deskryptora (^{f,s}A).

P-93.5.6.4 Typ 3. Podstawione fullereny o nieinherentnej chiralności warunkowanej ułożeniem podstawników.

Pochodne achiralnych macierzystych fullerenów, w których chiralny układ podstawników w fullerenie jest jedynie wynikiem nieidentyczności podstawników mają nieinherentnie chiralne ułożenie podstawników.

Do ustalenia rankingu podstawników stosuje się system CIP, reguły sekwencji **1** lub **2** (patrz P-91.1.1). W podanych niżej enancjomerycznych dwupodstawionych fullerenach, grupa *tert*-butylowa ma pierwszeństwo przed grupą 3,6-dicyklopropylocyklohepta-2,4,6-trien-1-yłową. Do opisu konfiguracji absolutnej używa się tu stereodeskryptorów '^{f,x}C' i '^{f,x}A' (zgodnie ze wskazówkami podanymi w P-93.5.6.2) w zależności od tego, czy droga od 'C-1' poprzez 'C-2' do 'C-3' jest zgodna, czy niezgodna z ruchem wskazówek zegara.

Przykład:



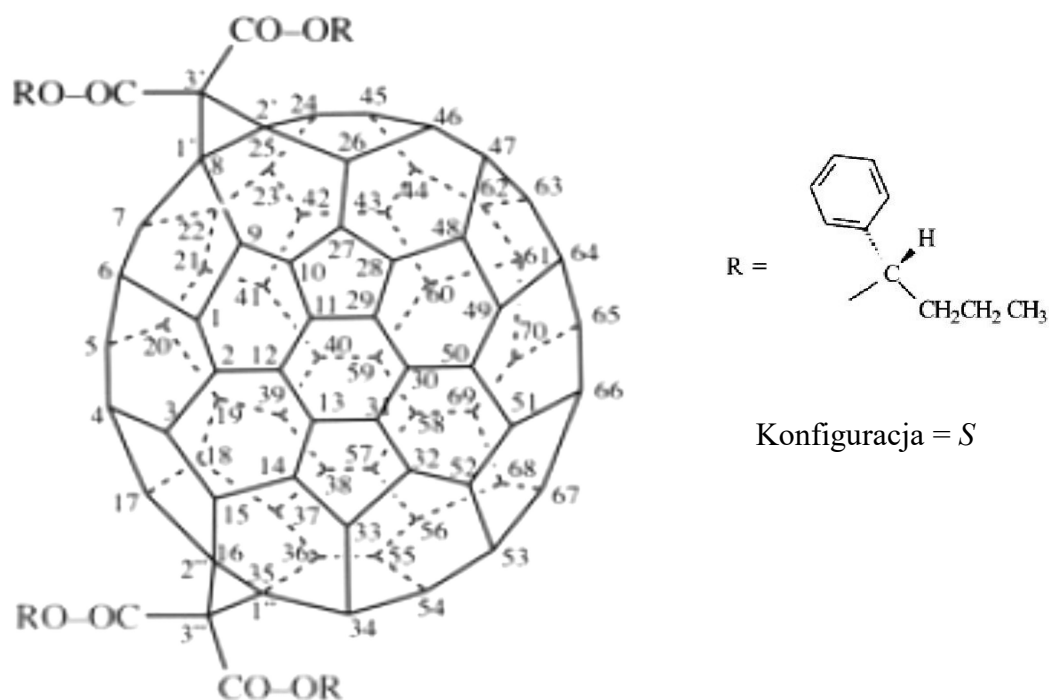
1-*tert*-butylo-7-(3,6-dicyklopropylocyklohepta-2,4,6-trien-1-ylo)-1,7-dihydro-
($\text{C}_{60}\text{-I}_h$)[5,6]fulleren (PIN)

Wyjaśnienie: Ten związek jest chiralny tylko dlatego, że podstawniki są konstytucyjnie różne. Macierzysty fullerene jest achiralny i nie ma inherentnie chiralnego ułożenia podstawników z uwagi na to, że zamiana obu podstawników względem tego samego podstawnika próbnego (testowego) 'T' daje wynik taki, jak dla związku achiralnego. Z tego względu ma on nieinherentną chiralność warunkowaną ułożeniem podstawników. Grupie *tert*-butylowej przypisuje się lokant '1' z uwagi na jej większe pierwszeństwo CIP w stosunku do grupy 3,6-dicyklopropylocyklohepta-2,4,6-trien-1-ylowej.

P-93.5.6.5 Typ 4. Chiralność spowodowana chiralnością podstawników.

Pochodne achiralnych, macierzystych fullerenów, w których obecność chiralnych podstawników nie kreuje chiralnego układu podstawników, mają jednostki stereogeniczne ułożone wyłącznie w podstawnikach. W pochodnych tego typu, chiralność lokowaną w podstawnikach wyraża się przy użyciu zwykłych stereodeskryptorów CIP. W podanym niżej przykładzie, konfiguracja 'S' grupy organylowej obecnej w podstawniku $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ jest jedynym stereodeskryptorem potrzebnym do opisu konfiguracji rozpatrywanego związku.

Przykład:



3'*H*,3''*H*-dicyklopropa[8,25:16,35](C₇₀-D_{5h(6)})[5,6]fullereno-3',3'',3''',3''
-tetrakarboksylan tetrakis[(1*S*)-1-fenylbutylu] (PIN)

Wyjaśnienia:

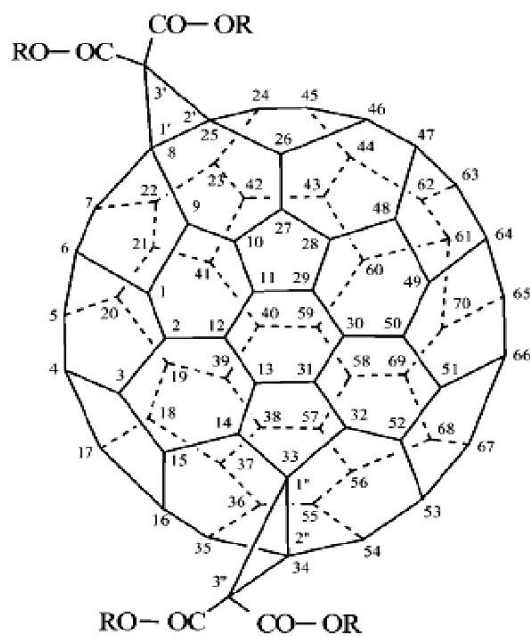
(a) Ta pochodna fullereny jest chiralna. Macierzysty fullerene jest achiralny i pochodna ma achiralne ułożenie podstawników. Konfiguracja podstawników może być opisana przy użyciu zwykłych deskryptorów nomenklatury organicznej (patrz rozdział P-91.3).

(b) Gdyby estry kwasów w powyższym przykładzie były różne, macierzysty fullerene i ułożenie podstawników ciągle pozostawałyby achiralne i dlatego chiralność całego związku zależałaby od centrów stereogenicznych zlokalizowanych w podstawnikach.

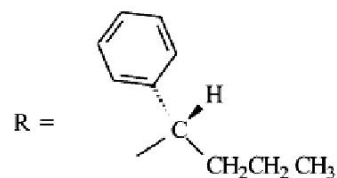
P-93.5.6.6 Nakładanie elementów stereogenicznych w cząsteczce fullereny

Gdy pochodna fullereny o inherentnym lub nieinherentnym chiralnym ułożeniu podstawników ma podstawniki chiralne, istnieje konieczność wskazania konfiguracji obu typów elementów stereogenicznych. Te dwa typy są od siebie niezależne i określenie konfiguracji obydwu jest niezbędne przy pełnym opisie związku.

Przykład:



Konfiguracja = (^{f,s}C)-



Konfiguracja = *S*

(^{f,s}C)-3'*H*,3''*H*-dicyklopropa[8,25:33,34](C₇₀-D_{5h(6)})[5,6]fullereno-3',3',3'',3''-tetrakarboksylan tetrakis[(1*R*)-1-fenylbutylu]

Wyjaśnienie: Chiralności centrów stereogenicznych w estrach są nałożone na deskryptor opisujący fulleren z inherentnie chiralnym ułożeniem podstawników. Enancjomer tego związku miałby nazwę:

(^{f,s}A)-3'*H*,3''*H*-dicyklopropa[8,25:33,34](C₇₀-D_{5h(6)})[5,6]fullereno-3',3',3'',3''-tetrakarboksylan tetrakis[(1*R*)-1-fenylbutylu]

i podobnie dla rozmaitych diastereoizomerów.

P-93.5.7 Zespoły pierścieni

P-93.5.7.1 Opis osi stereogenicznych

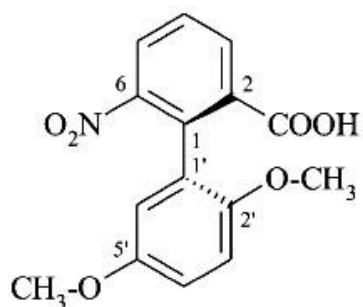
P-93.5.7.2 Opis centrów stereogenicznych

P-93.5.7.3 Opis podwójnych wiązań w nienasyconych pierścieniach i w układach pierścieni

P-93.5.7.1 Opis osi stereogenicznych

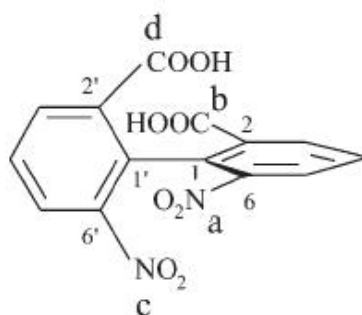
Zgodnie z metodologią opisaną w P-92.1.2.2.1 i P-92.1.2.1.2 do oznaczenia stereogenicznej osi deskryptory '*P*' i '*M*' są preferowane w stosunku do '*R_a*' i '*S_a*'.

Przykłady:



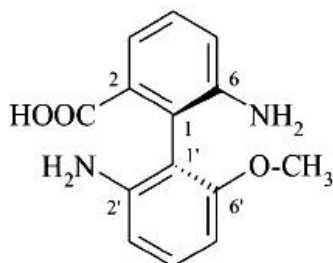
kwasy (1*M*)-6,6'-dinitro[1,1'-biphenyl]-2,2'-dikarboksylowy (PIN)

kwasy (1*R_a*)-6,6'-dinitro[1,1'-biphenyl]-2,2'-dikarboksylowy



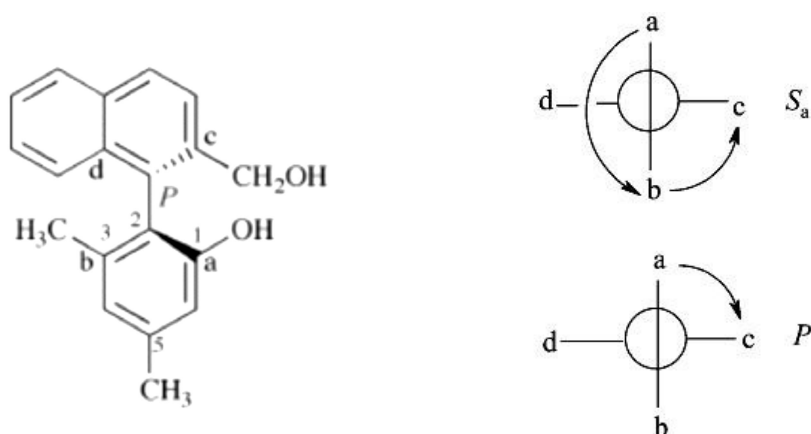
kwasy (1*P*)-2',5'-dimetoksy-6-nitro[1,1'-biphenyl]-2-karboksylowy (PIN)

kwasy (1*S_a*)-2',5'-dimetoksy-6-nitro[1,1'-biphenyl]-2-karboksylowy

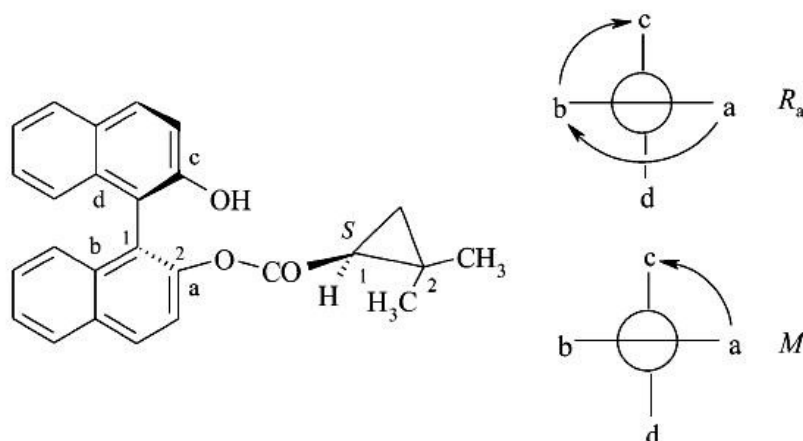


kwasy (1*M*)-2',6-diamino-6'-metoksy[1,1'-biphenyl]-2-karboksylowy (PIN)

kwasy (1*R_a*)-2',6-diamino-6'-metoksy[1,1'-biphenyl]-2-karboksylowy



(2*P*)-2-[2-(hydroksymetylo)naftalen-1-ylo]-3,5-dimetylofenol (PIN)
 (2*S_a*)-2-[2-(hydroksymetylo)naftalen-1-ylo]-3,5-dimetylofenol

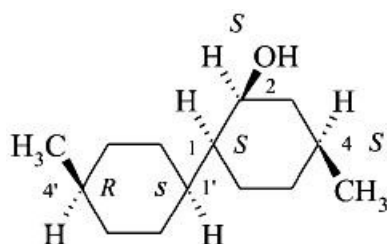


(1*S*)-2,2-dimetylocyklopropano-1-karboksylan (1*M*)-2'-hydroksy[1,1'-binaftalen]-2-ylo (PIN)
 (1*S*)-2,2-dimetylocyklopropano-1-karboksylan (1*R_a*)-2'-hydroksy[1,1'-binaftalen]-2-ylo

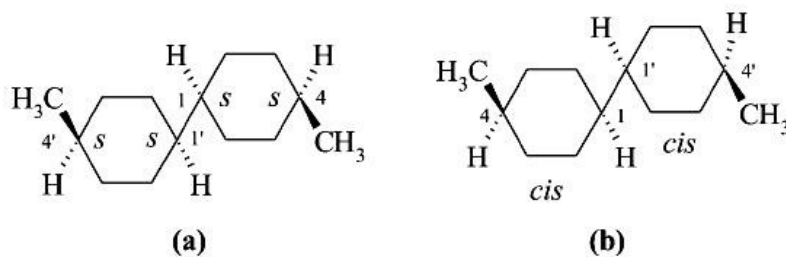
P-93.5.7.2 Opis centrów stereogenicznych

W preferowanych nazwach IUPAC, centra stereogeniczne opisuje się przy użyciu stereodeskryptorów takich jak '*R*', '*S*', '*r*' i '*s*'. W nomenklaturze ogólnej można używać stereodeskryptorów '*cis*' i '*trans*', jak opisano w P-93.5.2.2.2.

Przykłady:

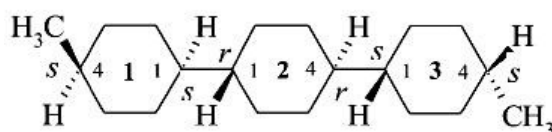


(1*S*,1'*s*,2*S*,4*S*,4'*R*)-4,4'-dimetylo[1,1'-bi(cykloheksan)]-2-ol (PIN)



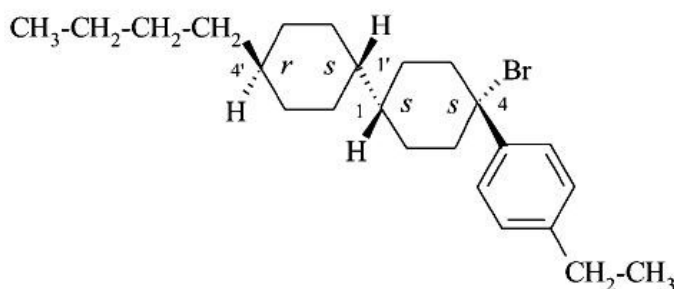
(a) (1*s*,1'*s*,4*s*,4'*s*)-4,4'-dimetylo-1,1'-bi(cykloheksan) (PIN)

(b) [1(4)-*cis*,1'(4')-*cis*]-4,4'-dimetylo-1,1'-bi(cykloheksan)



(1¹*s*,1⁴*s*,2¹*r*,2⁴*r*,3¹*s*,3⁴*s*)-1⁴,3⁴-dimetylo-1¹,2¹:2⁴,3¹-tercykloheksan (PIN)

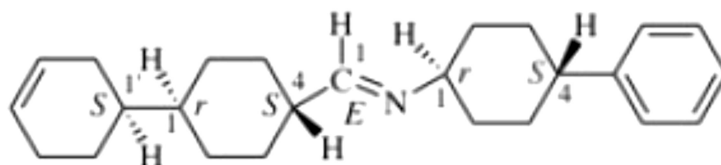
[1¹(1⁴)-*cis*,2¹(2⁴)-*trans*,3¹(3⁴)-*cis*]-1⁴,3⁴-dimetylo-1¹,2¹:2⁴,3¹-tercykloheksan



(1*s*,1'*s*,4*s*,4'*r*)-4-bromo-4'-butylo-4-(4-etylofenylo)-1,1'-bi(cykloheksan)

(1¹*s*,1⁴*r*,2¹*s*,2⁴*s*)-2⁴-bromo-1⁴-butylo-3⁴-etylo-1¹,1²,1³,1⁴,1⁵,1⁶,2¹,2²,2³,2⁴,2⁵,2⁶-dodekahydro-1¹,2¹:2⁴,3¹-terfenyl (PIN)

(1*s*,1'*s*,4*r*,4'*s*)-4'-bromo-4-butylo-4''-etylo-1,1',2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'- dodekahydro-1¹,1':4',1''-terfenyl



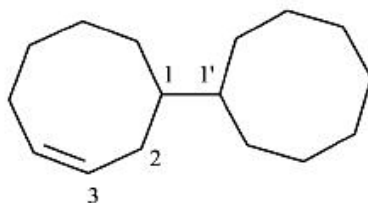
(1*E*)-1-[(1*r*,1'*S*,4*S*)-[1,1'-bi(cykloheksan)]-3'-en-4-ylo}-*N*-[(1*r*,4*S*)-4-fenylocykloheksylo]metano-1-imina (PIN)

(*E*)-1-1{1(4)-*trans*-(1'*S*)-[1,1'-bi(cykloheksan)]-3'-en-4-ylo}-*N*-(*trans*-4-fenylocykloheksylo)metanoimina

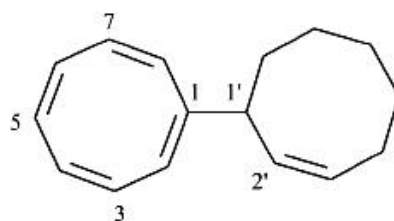
P-93.5.7.3 Opis podwójnych wiązań w nienasyconych pierścieniach i w układach pierścieni

Ogólną metodologię opisaną w P-91.2.2 stosuje się do zespołów nienasyconych pierścieni alicyklicznych. W pierścieniach ośmioczłonowych wszystkie jednostki stereogeniczne muszą być określone, gdy określeniu wymaga jedna z nich.

Przykłady:



(3Z)-[1,1'-bi(cyklooktan)]-3-en (PIN)

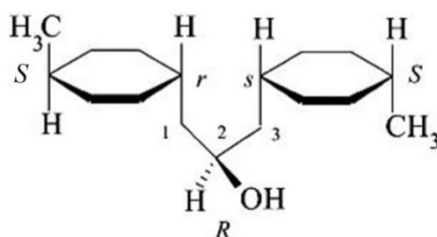


(1Z,2'Z,3Z,5Z,7Z)-[1,1'-bi(cyklooktano)]-1,2',3,5,7-pentaen (PIN)

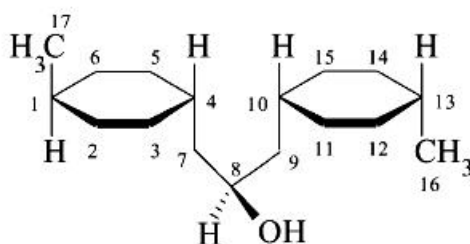
P-93.6 ZWIĄZKI SKŁADAJĄCE SIĘ Z ŁAŃCUCHÓW I PIERŚCIENI

W procesie konstruowania nazwy związków organicznych pierwszy etap polega na tworzeniu nazwy według zasad, reguł i konwencji opisanych w rozdziałach od P-1 do P-8; w drugim etapie dodaje się stereodeskryptory zgodnie z regułami podanymi w rozdziale P-9. Dodanie stereodeskryptorów nie zmienia preferowanej nazwy IUPAC będącej nazwą nomenklatury podstawnikowej, nazwą fanu lub nazwą klasowo-funkcyjną czy nazwą nomenklatury zamiennej ('a') szkieletu, z uwagi na to, że stereodeskryptory dodawane są zgodnie z numeracją. Uwagi wymaga operowanie nazwą nomenklatury multiplikatywnej, która musi być tworzona zgodnie z wymogami symetrii (ze stereodeskryptorami włącznie), niezbędnymi w tym typie nomenklatury, aby nazwa ta mogła być akceptowana jako preferowana nazwa IUPAC.

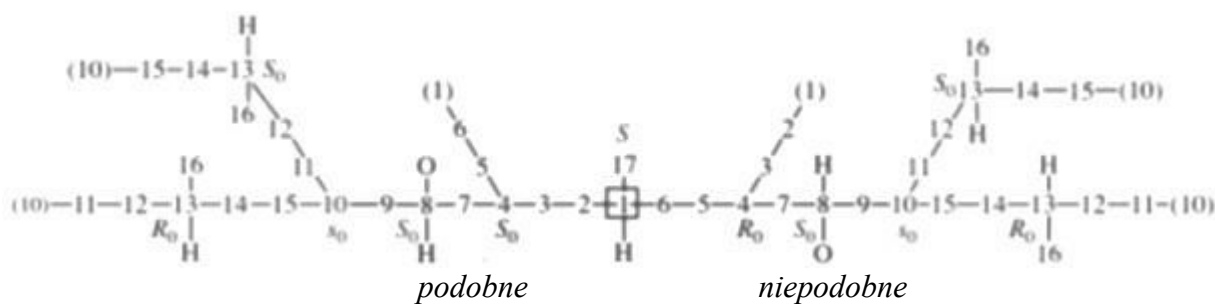
Przykład 1:



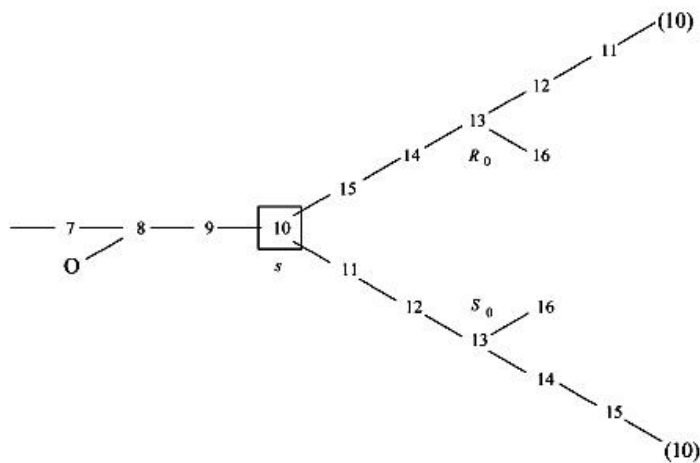
(2R)-1-[(1r,4S)-4-metylocykloheksylo]-3-[(1s,4S)-4-metylocykloheksylo]propan-2-ol (PIN)
(2R)-1-(*cis*-4-metylocykloheksylo)-3-(*trans*-4-metylocykloheksylo)propan-2-ol

Wyjaśnienie:

numeracja umowna do uproszczonego digrafu



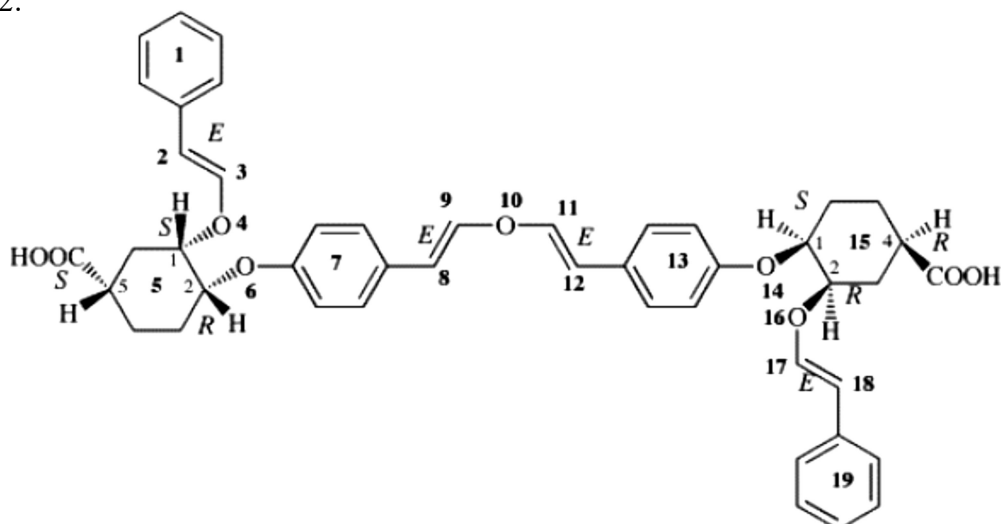
uproszczony digraf uzasadniający konfigurację 'S' dla centrum 'C-1'
(reguła sekwencji **4b** *podbne* > *niepodobne*).



częściowo uproszczony digraf uzasadniający konfigurację 's' dla centrum 'C-10'

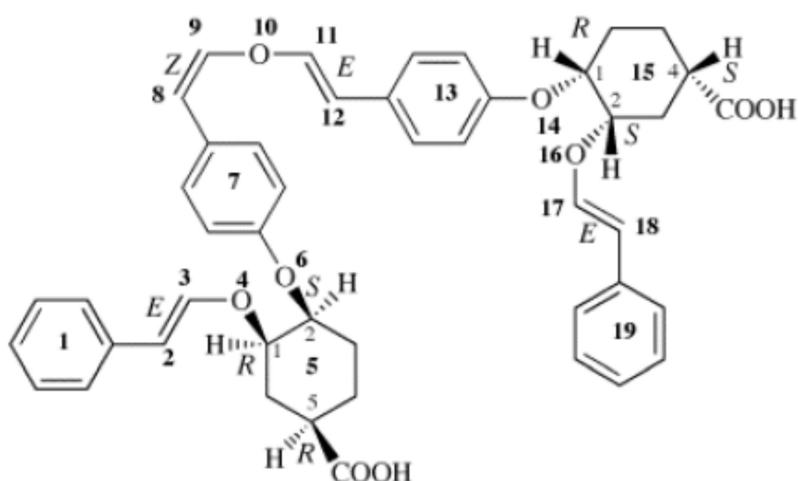
Konfigurację 'R' centrum 'C-8' ustala się w oparciu o regułę sekwencji **4c** ('r' poprzedza 's').

Przykład 2:



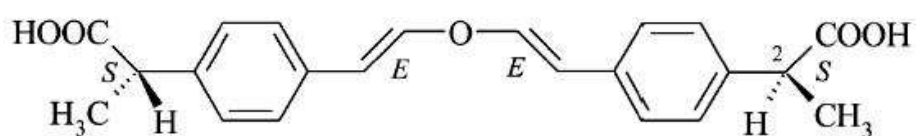
kwask (2*E*,5¹*S*,5²*R*,5⁵*S*,8*E*,11*E*,15¹*S*,15²*R*,15⁴*R*,17*E*)-4,6,10,14,16- pentaoksa-1,19(1),7,13(1,4)-tetrabenzena-5,15(1,2)-dicykloheksananonadekafano-2,8,11,17-tetraeno-5⁵,15⁴-dikarboksylowy (PIN; nazwa fanu)

Przykład 3:



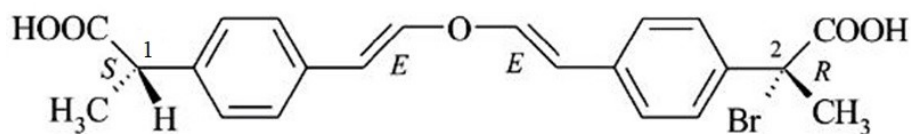
kwask (2*E*,5¹*R*,5²*S*,5⁵*R*,8*Z*,11*E*,15¹*R*,15²*S*,15⁴*S*,17*E*)-4,6,10,14,16-pentaoksa-1,19(1),7,13(1,4)-tetrabenzena-5,15(1,2)-dicykloheksananonadekafano-2,8,11,17-tetraeno-5⁵,15⁴-dikarboksylowy (PIN; nazwa fanu)

Przykład 4:



kwask (2*S*,2'*S*)-2,2'-{oksybis[(1*E*)-eten-2,1-dylo-4,1-fenyleno]}dipropionowy (PIN)
(nazwa multiplikatywna jest preferowaną nazwą IUPAC, wymogi symetrii dla możliwości jej zastosowania są spełnione)

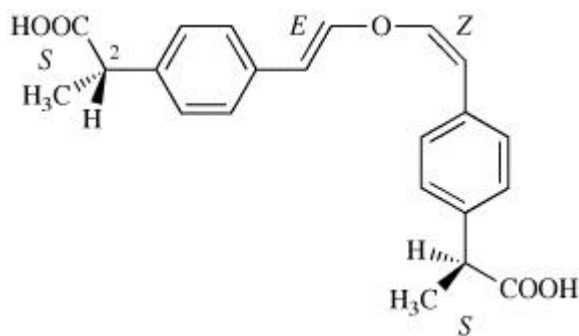
Przykład 5:



kwask (2*R*)-2-bromo-2-{4-[(1*E*)-2-[(1*E*)-2-{4-[(1*S*)-1-karboksyetylo]fenylo}eten-1-ylo]oksy}eten-1-ylo]fenylo}propanowy (PIN)

(nazwa multiplikatywna nie jest dozwolona ze względu na różne stereodeskryptory oraz nieidentyczne powtórzone zespoły macierzyste)

Przykład 6:



kwask (2*S*)-2-{4-[(*E*)-2-[(*Z*)-2-{4-[(1*S*)-1-karboksyetylo]fenylo}eten-1-ylo]oksy}eten-1-ylo]fenylo}propanowy (PIN)

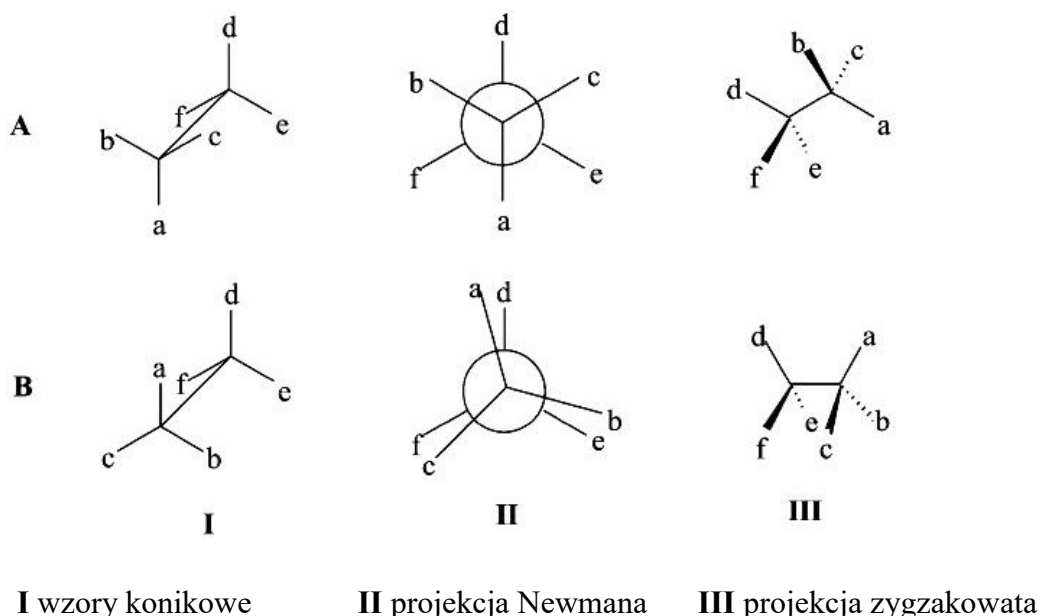
(nazwa multiplikatywna nie jest dozwolona ze względu na brak identycznych fragmentów przy grupie centralnej)

P-94 KONFORMACJA I DESKRYPTORY KONFORMACYJNE

Rozdział ten opiera się na publikacji IUPAC '*Terminology of Stereochemistry*' (odn. 37).

P-94.1 DEFINICJA

Konformacjami nazywa się różne ułożenia przestrzenne atomów prowadzące do różnic pomiędzy stereoizomerami, które można wzajemnie przeprowadzać w siebie poprzez rotację dokoła formalnie pojedynczych wiązań, jak to pokazano dla konformerów A i B na rys. 9.3.

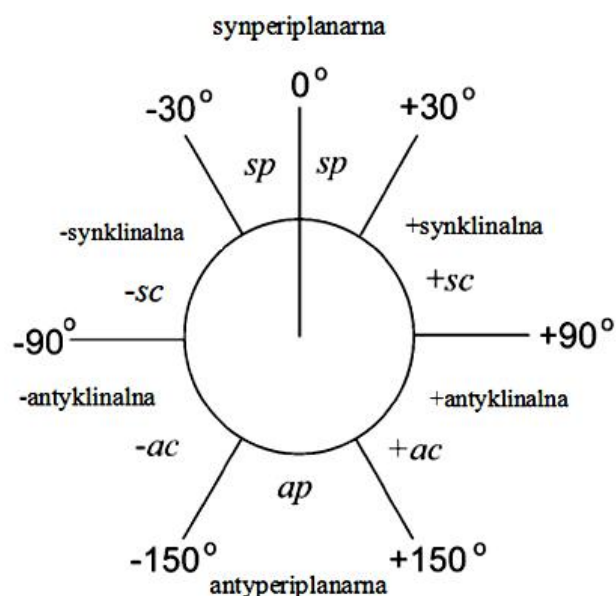


Rys. 9.3. Trzy różne sposoby przedstawiania dwóch konformerów A i B

P-94.2 KĄTY TORSYJNE

P-94.2.1 W ułożeniu połączonych atomów X-A-B-Y, gdzie ani X ani Y nie są współliniowe z A i B, mniejszy kąt tworzony w rzucie planarnym przez wiązania X-A i Y-B, widoczny przy oglądzie ułożenia w kierunku osi A-B określany jest jako ‘kąt torsyjny’ i oznaczany pisaną kursywą małą grecką literą θ . Rozpatruje się dodatni i ujemny kąt torsyjny w zależności od tego, czy atom X lub Y wymagają obrotu w prawo (zgodnie z ruchem wskazówek zegara) czy w lewo (przeciwnie do ruchu wskazówek zegara) aby wiązanie widziane z przodu pokryło się z widzianym z tyłu wiązaniem z wybranym atomem X lub Y. Krotność wiązania z ruchomymi atomami nie ma tu znaczenia. Kąt torsyjny istnieje także wtedy, gdy oś rotacji obejmuje więcej niż dwa współliniowe atomy, powiązane parami między sobą.

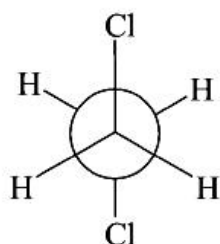
Konformacje określa się jako: synperiplanarną (*sp*), synklinalną (*sc*), antyklinalną (*ac*) lub antyperiplanarną (*ap*), gdy wartości kąta torsyjnego wynoszą z dokładnością $\pm 30^\circ$ odpowiednio: 0° , $\pm 60^\circ$, $\pm 120^\circ$ lub $\pm 180^\circ$; litery podane w nawiasach stanowią skróty powyższych nazw.



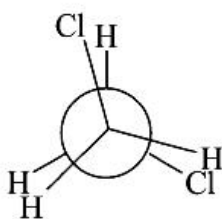
Aby wybrać odpowiedni stereodeskryptor, atomy lub grupy wybiera się z każdego zbioru definiującego kąt torsyjny według następujących kryteriów:

- jeżeli wszystkie atomy lub grupy rozpatrywanego zbioru są różne, wybiera się ten, który ma pierwszeństwo według reguł sekwencji;
- jeżeli jeden atom ze zbioru jest inny niż pozostałe wybiera się ten odmienny atom
- jeżeli wszystkie zbiory są identyczne, wybiera się ten, któremu odpowiada najmniejszy kąt torsyjny

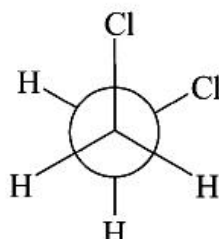
Przykłady:



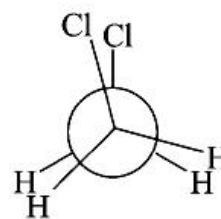
antyperiplanarna



antyklinalna

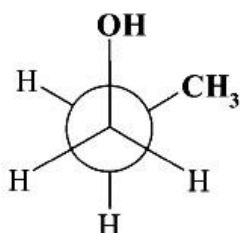


synklinalna

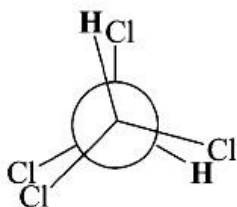


synperiplanarna

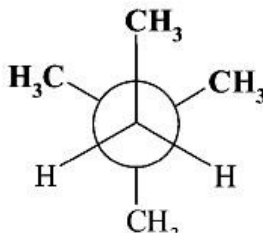
(o konformacji decydują dwa atomy chloru)



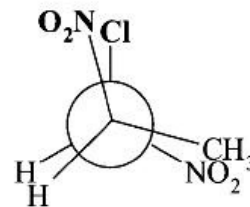
synklinalna



antyklinalna



synklinalna



synperiplanarna

Zastosowano kryterium (spośród podanych wyżej):

dla atomu dalszego

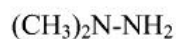
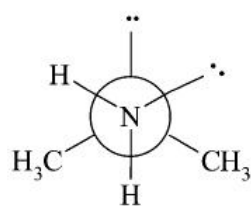
2 2 3 1

dla atomu bliższego

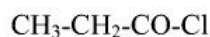
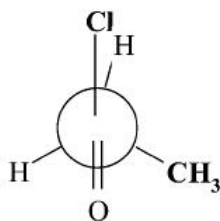
2 2 2 1

P-94.2.2 Przy opisie konformacji dla przypadku, gdy 'A' i 'B' w układzie 'X-A-B-Y' są centrami trygonalnymi bierze się pod uwagę wolną parę elektronów zapisaną przy użyciu dwóch kropek, jak to ilustruje poniższy przykład opisujący konformację 1,1-dimetylohydrazyny, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$; wolne pary elektronów stanowią atomy fantomalne w znaczeniu podanym w regułach sekwencji. Podobnie, przy określaniu porządku pierwszeństwa w przypadku centrów trygonalnych z wiązaniami podwójnymi, analizę przeprowadza się stosując reguły sekwencji i atomy powtórzone.

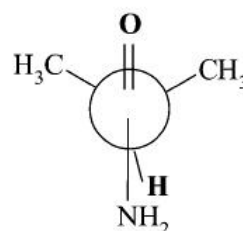
Przykłady:



synklinalna



antyklinalna



antyperiplanarna

Zastosowano kryterium (spośród podanych wyżej):

dla atomu dalszego

2

2

2

dla atomu bliższego

2

1

1

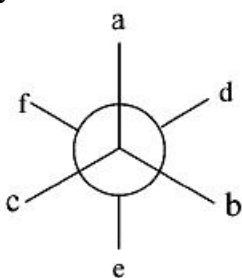
P-94.3 SZCZEGÓLNE STEREODESKRYPTORY

Stereodeskryptory używane są do oznaczania specyficznych konformerów zarówno alifatycznych jak i alicyklicznych.

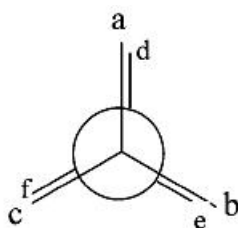
P-94.3.1 Konformacje naprzemianległe, naprzeciwnegłe i 'gauche' (lub 'skośne')

P-94.3.1.1 Mówi się, że dwa atomy lub grupy dołączone do dwóch sąsiednich atomów znajdują się w ułożeniu naprzeciwnegłym, gdy kat torsyjny między nimi wynosi zero. Mówi się, że są one w ułożeniu naprzemianległym, gdy ułożenie to odbiega najbardziej jak to możliwe od konformacji naprzeciwnegłej. Terminy 'gauche' lub 'skośna' są synonimami terminu 'synklinalna', który jest terminem preferowanym. Nie zaleca się stosowania stereodeskryptorów 'trans' lub 'anti' na miejsce 'antyklinalna' ani też 'cis' lub 'syn' na miejsce 'synklinalna'. Stereodeskryptorów 'naprzemianległa' i 'naprzeciwnegła' używa się do opisu konformacji w sytuacji, gdy wszystkie ligandy są identyczne.

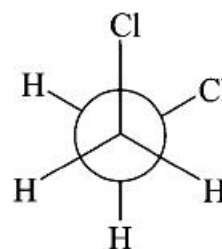
Przykłady:



konformacja naprzeciwnegła
(wszystkie dołączone grupy
są poprzysuwane)

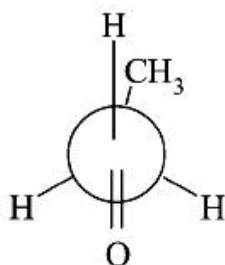
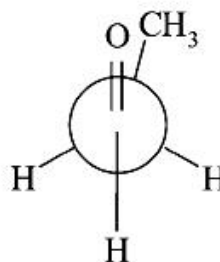


konformacja naprzemianległa
(pary a-d, b-e i c-f
zasłaniają się)



synklinalna (zalecana)
gauche lub skośna

P-94.3.1.2 Dla struktury zawierającej ugrupowanie $R_3C-C(Y)=X$ (z identycznymi lub różnymi grupami R) konformacja, w której kąt torsyjny jest taki, że X jest w położeniu antyperiplanarnym względem jednej z grup R, a w projekcji Newmana podwójne wiązanie przepoławia kąt R-C-R nazywa się ‘konformacją dwusieczną’. Druga konformacja, w której X jest w położeniu synperiplanarnym do jednej z grup R nazywa się ‘konformacją zasłoniętą’.

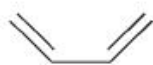
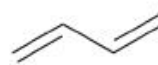
wzory rzutowe dla CH_3-CH_2-CHO konformacja połowiąca
(dwusieczna)

konformacja zasłonięta

P-94.3.1.3 Stereodeskryptory *s-cis* i *s-trans*

Przestrzenne uporządkowanie dwu sprzężonych podwójnych wiązań względem rozdzielającego je pojedynczego wiązania opisuje się jako ‘*s-cis*’ (jeżeli jest to ułożenie synperiplanarne) i ‘*s-trans*’ w przypadku ułożenia antyperiplanarnego. Deskryptora tego nie można stosować do innych układów, takich jak *N*-alkiloamidy (należy użyć deskryptorów ‘*E/Z*’ lub ‘*sp/ap*’).

Przykłady:

*s-cis**s-trans***P-94.3.2** Stereodeskryptory do opisu konformacji pierścieni alicyklicznych**P-94.3.2.1** Konformacja kopertowa

Konformacja kopertowa jest to konformacja pierścienia pięcioczłonowego, w której cztery atomy leżą w jednej płaszczyźnie, natomiast piąty z nich ułożony jest poza tą płaszczyzną.

Przykład:



P-94.3.2.2 Konformacje: krzesłowa, łodziowa i skręcona

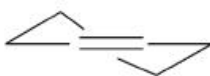
Gdy atomy węgla 1, 2, 4 i 5 pierścienia sześciocząłowego przyjmują położenia współpłaszczyznowe, a atomy 3 i 6 znajdują się po przeciwnych stronach tej płaszczyzny, wówczas konformację tę określa się jako konformację krzesłową. Gdy atomy 3 i 6 znajdują się po tej samej stronie wymienionej wyżej płaszczyzny, konformacja taka nazywa się konformacją łodziową. Konformacja, przejściowa w procesie wzajemnego przekształcania obu form łodziowych pierścienia sześciocząłowego nazywa się konformacją skręconą; ten termin jest preferowany w stosunku do terminów: skręcona łódka lub forma rozciągnięta



W stereochemii węglowodanów termin ‘skręcony’ odnosi się do pierścienia pięciocząłowego a termin konformacja skręcona odpowiada skręconej łódce.

P-94.3.2.3 Półkrzesło

Mówi się, że cząsteczka pierścienia sześciocząłowego z jednym wiązaniem podwójnym przyjmuje konformację półkrzesłową, gdy atomy nie związane bezpośrednio z tym wiązaniem leżą po przeciwnych stronach płaszczyzny wyznaczonej przez podwójne wiązanie i sąsiadujące z nim wiązania pojedyncze.

**P-94.3.2.4 Konformacja koronowa**

Konformacja nasyconego cyklicznego indywiduum molekularnego zawierającego parzystą liczbę (≥ 8) atomów w pierścieniu, w której atomy te leżą naprzemiennie w dwu równoległych płaszczyznach i są symetrycznie równoważne (D_{4d} dla cyklooktanu, D_{5d} dla cyklodekanu itd.), nazywa się ‘konformacją koronową’.



cyklooktan



cyklodekan

P-94.3.2.5 Konformacja wannowa

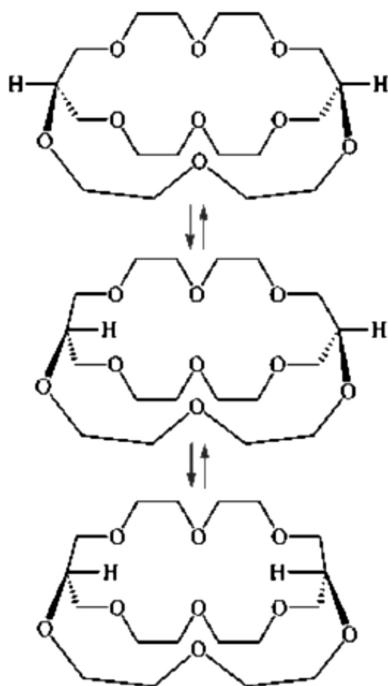
Konformacja pierścienia ośmiocząłowego, w której cztery atomy tworzące parę wiązań i ułożone na końcach dwu głównych przekątnych pierścienia, leżą w jednej płaszczyźnie a wszystkie inne atomy pierścienia leżą po tej samej stronie tej płaszczyzny, nazywa się ‘konformacją wannową’



P-94.3.2.6 Izomeria dośrodkowo-odśrodkowa ('in-out')

Izomeria dośrodkowo-odśrodkowa występuje w układach bicyklicznych mających wystarczająco długie mostki, aby przyczółkowe wiązanie egzocykliczne albo wolna para elektronów mogły być skierowane bądź na zewnątrz bądź do wewnątrz.

Przykład 1:



Przykład 2:

