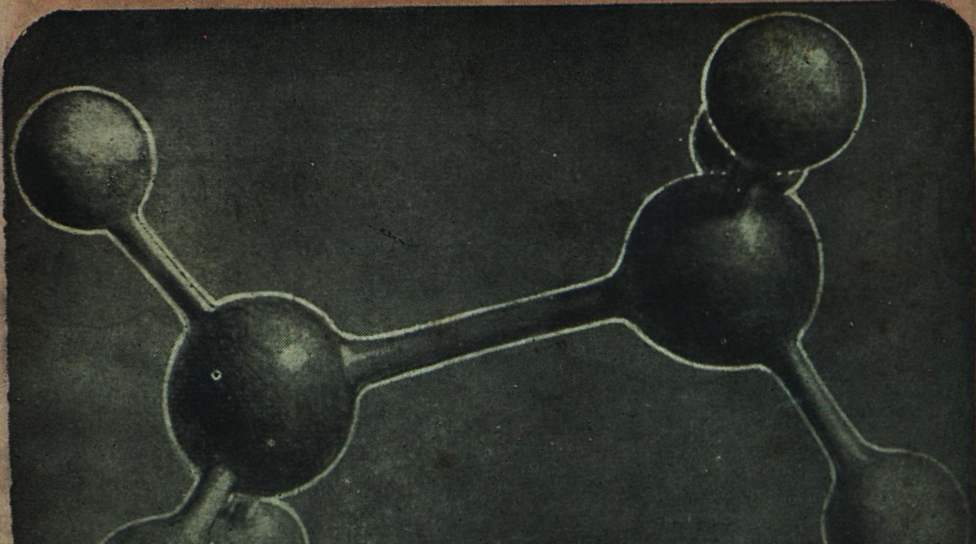
அமைப்புவச ஆய்வு

[CONFORMATIONAL ANALYSIS]

டாக்டர் கா. வா. இராமதாஸ்



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க. வெ.) வரிசை எண்—664

அமைப்புவச ஆய்வு

(பட்டப்படிப்பிற்குரியது)

ஆசிரியர்

டாக்டர் கா. வா. இராமதாஸ், எம்.ஏ., எம்.எஸ்ஸி., பிஎச்.டி.,
பேராசிரியர், வேதியியல் துறை,
பொறியியற் கல்லூரி, கிண்டி,
சென்னை

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—December, 1975

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 664

© Government of Tamilnadu

CONFORMATIONAL ANALYSIS

DR. C. V. RAMADAS

Price Rs. 5-35

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally sponsored scheme of production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

Printed by

BHARANI PRESS,
11, Venkatathiri Naicken Street,
Kuyapettai, Madras-600012.

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்
(தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினைந்து ஆண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பட்டப் படிப்பு வகுப்புவரை மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்று வருகின்றனர். 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். 'தமிழிலேயே கற்பிப்போம்' என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளில் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்றுவருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்களுக்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகமும், சென்னைப் பல்கலைக் கழகமும் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், மெய்ப்பொருளியல், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல், சட்டம் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் மூல நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இருவகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

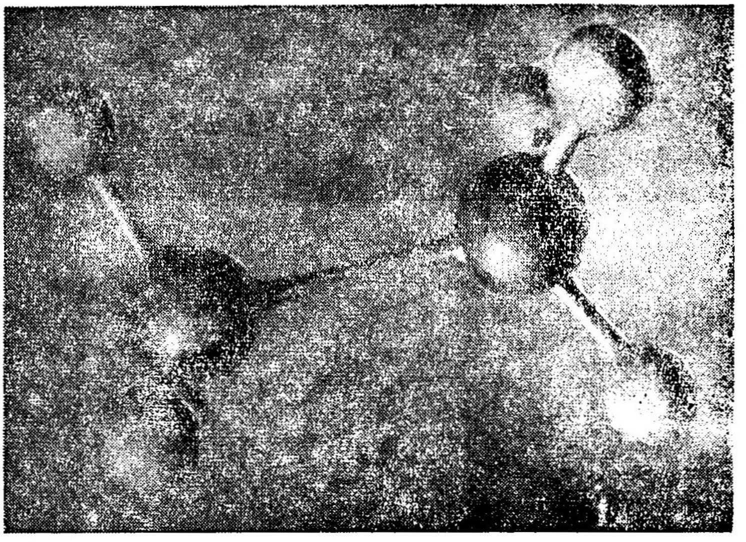
இவற்றுள் ஒன்றான 'அமைப்புவச ஆய்வு' என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 664ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 699 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக் கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப் படுகிறது.

தமிழில் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும் என்பதே நம் குறிக்கோளாகும். கல்லூரிகளிலும் பல்கலைக் கழகங்களிலும், கலையியற் பாடங்களையும், அறிவியற் பாடங்களையும், தொழில்நுட்ப அறிவுப பாடங்களையும் பயிலுகின்ற மாணவர்கள், அவற்றைத் தமிழில் பயில வேண்டும் என்பதை வலியுறுத்தி வருவதற்குக் காரணம், தமிழறிவு வளரவேண்டும் என்பதைவிட, தமிழ் மக்களின் அறிவு ஆற்றல் எளிதாக, விரைவாக வளரவேண்டும் என்பதுதான். 'எதிலும் தமிழ் எங்கும் தமிழ்' என்ற குறிக்கோளை நிறைவேற்ற வேண்டிய கடப்பாடு. தமிழகத்து ஆசிரியப் பெருமக்களையும் மாணவர்களையும் சார்ந்ததாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

			பக்கம்
	முகப்புப் படம்	...	vii
1.	அமைப்புவச ஆய்வு—அறிமுகம்	...	1
2.	அமைப்பை அறிய உதவும் இயற்பியல் முறைகள்		29
3.	வளைய முறைமைகள்	...	45
4.	அ—வளைய மூலக்கூறுகளின் அமைப்பு வசங்கள்...		79
5.	கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் அமைப்புவச ஆய்வு	...	86
6.	மற்றைய வளைய முறைமைகளின் அமைப்புவச ஆய்வு	...	103
7.	சில குறிப்பிடத்தக்க இயற்கைப் பொருள்களின் அமைப்புவச ஆய்வு	...	116
8.	அமைப்புவச ஆய்வில் ஏற்பட்டுள்ள நவீன முன்னேற்றங்கள்	...	126
	மேற்கோள் நூற்பட்டியல்	...	129
	கலைச்சொற்கள்	...	130



இவண் கொடுக்கப்பட்ட ஈதேன் மூலக்கூறு, மூலக்கூறு அமைப்பைப் பற்றி ஒரு முக்கியமான கருத்தை நவில்கிறது. இது கார்பன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள ஒற்றைப் பிணைப்பின் சுழற்சித் தடையை விளக்குகிறது. வேதியியல் வல்லுநர்கள் இரு CH_3 தொகுதிகளையும் தனித்தனியே சுழற்றமுடியும் என நினைத்தனர். முப்பது வருடங்கட்கு முன்பாகவே அவ்விதச் சுழற்சிக்குத் தடையுண்டு எனக் கண்டுபிடித்தனர். எதிரெதிர் அமைப்பு வசமானது மற்ற அமைப்பு வசங்களை விட நிலைத்தன்மை கூடியதாக இருக்கிறது எனக் காணப்பட்டது. ஒரு மெதில் தொகுதியை, மற்றொரு மெதில் தொகுதியினின்று 60° கோணத்தில், எதிரெதிர் அமைப்பு வசத்திலிருந்து திருப்பக் குறைந்த நிலைத்தன்மையுடைய மறைக்கப்பட்ட அமைப்புவசம் கிடைக்கிறது.

1. அமைப்புவச ஆய்வு—அறிமுகம்
(Conformational Analysis)

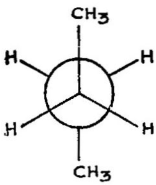
1–1. அநேகமாக எல்லா அங்கக மூலக்கூறுகளின் தோற்றமும், முப்பரிமாண (three dimensional) அமைப்பில், அம் மூலக்கூறு களின் வாய்பாட்டினுல் தெளிவாகக் காட்டப்படுவதில்லை. புற வெளியில் (space) மூலக்கூறுகளின் தோற்றத்தை அமைக்க, அங்கக மூலக்கூறின் ஒவ்வோர் அணுவினுடைய பிணைப்புக் கோணங் களைப் (bond angle) பற்றிய அறிவு உதவுகிறது. எனினும், ஒற்றைப் பிணைப்புகளின் (single bond) இணைஅச்சுச் சமச்சீர்பு (biaxial symmetry) அவற்றைச் சுலபமாக சுற்றச் செய்வதால், அத்தகைய அமைப்பு, நிலையான தனித்தோற்றத்தினை அடைவ தில்லை.

சென்ற முப்பதாண்டுகளில் மூலக்கூறுகளின் முப்பரிமாண வடிவ இயலினைப் பற்றிய ஆராய்ச்சி மிகுந்து, அநேக இயற்கைப் பொருள்களைப் (natural products) பற்றிய சிக்கலைத் தீர்த்தது. மேலும், அமைப்புவச ஆய்வினை இத் துறையின் தலைசிறந்த முன்னேற்றமாகக் கூறலாம்.

ஒரு மூலக்கூறின் அணுக்களுக்கு இடையே உள்ள பிணைப்பின் தன்மையையும், அது பிணைக்கப்பட்ட வரிசை முறையினையும் 'இயைபு' (shape) எனலாம். ஒற்றைப் பிணைப்பின் முறுக்கேறிய தன்மையினுல் மாறுபடும் அமைப்பினைப் பொறுத்தல்லாது, மூலக் கூறிலுள்ள அணுக்களின் புறவெளி அமைப்பினைப் பொறுத்ததே 'உருவமைப்பு' (structure) ஆகும்.

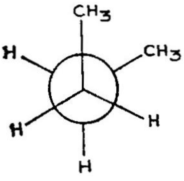
நிலைத்து நிற்கக்கூடிய இரு அணுக்களுக்கு இடையேயுள்ள ஒற்றைப் பிணைப்புச் சுழற்சியால் ஏற்படும் பல்வேறு உருவமைப்பு களையே 'அமைப்பு வசம்' (conformation) என்று ஹாவர்த் (Haworth, 1929) என்பவர் கூறினர். இது 'கான்ஸ்டிலேஷன்'

(constellation) என்றும் குறிக்கப்படும். குறைந்த கார்பன் எண்ணிக்கையுள்ள அல்கேன் கூடக் கார்பன்–கார்பன் பிணைப்பு களின் சுழற்சியால் வெவ்வேறு விதத் தோற்றங்களை அளிக்கிறது. கார்போஹைட்ரேட் (carbohydrate) உட்பட அநேகச் சேர்மங் களின் தோற்றத்தையும், அமைப்பையும் வரையறுக்க, அமைப்பு வசம், இயைபு, உருவமைப்பு முதலியன குறித்த அறிவு அவசியம். அமைப்பு என்பதானது இயைபு, உருவமைப்பு, அமைப்பு வசம் என்னும் மூன்றும் இணைந்ததாகும். மீதேன், குளோரோஃபார்ம், இரு குளோரோ மீதேன், ClBrIHC போன்ற சில சேர்மங்களின் அமைப்பினை வரையறுக்க இவற்றின் உருவமைப்பு மற்றும் இயைபு முதலியன பற்றிய அறிவு அவசியம். [மேற்குறிப்பிட்ட மூலக் கூறுகள் ஷிரால் கார்பன் அணுக்களுடையன; எனவே, அவற்றுக்கு இரண்டு இயைபுகளும், அதன் காரணமாக இரண்டு அமைப்பு களுமுண்டு. ஏனைய மூலக்கூறுகளுக்கு ஓர் இயைபும், ஓர் அமைப்புமே உள்ளன.] டார்ட்டாரிக் அமிலம், n-பியூட்டேன் போன்றவற்றிற்கு அமைப்பை வரையறுக்க, இயைபு, அமைப்பு வசம், உருவமைப்பு ஆகிய மூன்றும் தேவை.



Trans or Anti

படத்தில் (படம் 1-1) காட்டியபடி, n-பியூட்டேனின் C_2–C_3 பிணைப்பில் ஏற்படும் முறுக்கானது (strain) முழுவதும் ஒத்திராத பல்வேறுவிதமான அமைப்பு வசங்களுடைய தாக இருப்பதைக் காணலாம்.



Gauche of Skew

படம் 1- 1

பியூட்டேனின் அமைப்புவசங்கள்

தடையற்ற சுழற்சி (free rotation) என்ற கொள்கையானது 1, 2-இரு குளோரோ ஈதேன் போன்ற சேர்மங்களின் மாற்றிகளைக் கண்டு பிடிக்க இயலாததையோ, பிரித்தலையோ குறித்த விஷயத்திற்கான சரியான விளக் கத்தை அளிக்கிறது. இதற்கான காரணம் சரி யான ஆய்வு முறைகள் இல்லாமையே. எலக்ட் ரான் விளிம்பு வளைவு (electron diffraction), எக்ஸ்-கதிர் விளிம்பு வளைவு (X-ray diffraction), நியூட்ரான் விளிம்பு வளைவு (neutron diffrac- tion), பல்வகையான நிறநிரலாய்வு முறைகள் (spectral analysis), புறச் சிவப்பு (infra red), இராமன் (Raman), நுண்ணலை (microwave), புற ஊதா (ultra violet), எலக்ட்ரான் சுழற்சி உடனிசைவு (electron rotatory esonance), கருக் காந்த உடனிசைவு (nmr), அல்ட்ராசானிக்—

போன்ற நவீன நுட்ப முறைகள் இத் துறையின் வளர்ச்சிக்கு வழி செய்துள்ளன.

சில மூலக்கூறுகளின் அமைப்பு வசங்கள் ஆற்றலை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளன. அறிமுறைப்படி, ஒற்றைப் பிணைப்புச் சுழற்சியின்மூலம் அநேக மூலக்கூறுகள் பலவித அமைப்பு வசங்களை ஏற்பினும், இம் முறைக்குத் தடைகள் உள்ளன. ஒற்றைப் பிணைப்புச் சுழற்சியானது முழுவதும் தடையற்றதல்ல; அது அனுகூலமான நெறிப்படுத்தலுடையது; மேலும், சுழற்சியானது, பிணைப்பு-நீட்டல் (bond stretching), பிணைப்புக் கோண வளைவு, பிணைச் சுழற்சி, பிணையற்ற (non-bonded), அணுக்களின் இறுக்கம் ஆகியவற்றைப் பொறுத்திருக்கக் கூடும். இவை ஒவ்வொன்றையும் தகவுத்திரிபு ஆற்றல் (strain energy), உருவமாற்றம் ஆகியவற்றை அடிப்படையாகக் கொண்டு நிர்ணயிக்கலாம். எனவே, ஒரு மூலக்கூறின் உரு மாற்றத்திற்கு ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. மொத்தத் தகவுத்திரிபு ஆற்றலானது. மூலக்கூறிலுள்ள ஒவ்வொரு பிணைப்பின் தகவுத் திரிபாற்றலின் கூட்டுத் தொகையாகும். மேலும், ஒரு மூலக்கூறு எந்த ஓர் அமைப்புவசத்தில் குறைவான ஆற்றல் (தகவுத் திரிபு) உள்ளதோ அதனையே ஏற்கிறது. ஒரு மூலக்கூறானது எப்படி தகவுத் திரிபிணைக்குறித்து அதன் மூலமாகத் தோற்றத்தையோ, அமைப்புவசத்தையோ அடைகிறது என்பது குறித்த பண்பறி முறையே 'அமைப்புவச ஆய்வு' (Conformational Analysis) எனப்படும். ஒரு சேர்மத்தின் வடிவம் மற்றும் அமைப்புவச எண்ணம் குறித்த இயைபியல், வேதியியல் பண்புகளை விளக்கி, பகுத்தாய்ந்து, புரிய வைக்கும் கலையே 'அமைப்புவச ஆய்வு' ஆகிறது.

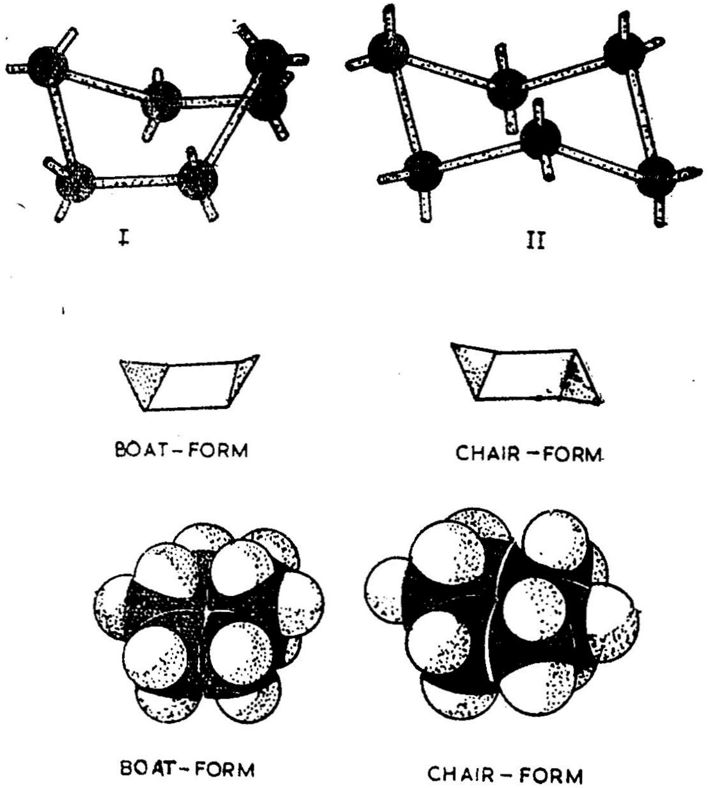
நீச ஆற்றல், உச்ச ஆற்றல் கொண்ட அமைப்பு வசங்களே ஆய்வுக்கு எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. நீச ஆற்றலுடைய அமைப்புவசங்கள் 'எதிரெதிரான' (staggered) அமைப்புவசங்களெனவும், உச்ச ஆற்றலுடையவை 'மறைக்கப்பட்ட' (eclipsed) அமைப்புவசங்களெனவும் வழங்கப்படுகின்றன.

மூலக்கூறுகளின் அமைப்பு, ஆற்றல், மற்றும் வினையிலீடுபடு சக்தி ஆகியவற்றுக்கிடையே உள்ள தொடர்பு பலகாலமாக உணரப்பட்டபோதிலும், அதனை விளக்கி உரைப்பது கடினமானதாக இருந்தது. வினையிலீடுபடு சக்தியினை விளக்குவதற்கு எந்த ஒரு சரியான வழியும் புலனாகாதபடியால், நிலைத்திரிபு, கொள்ளிடத் தடை போன்ற சொற்கள் வழக்கத்திற்கு இயையாத இயக்கவியல் ஆற்றலியல் தன்மைகளை விளக்க உபயோகப்படுத்தப்பட்டன. எனினும், மேற்கூறிய விளக்கமானது உண்மையைவிடப் போலி

மிகுந்ததாகும். இதனால் அமைப்பில் தோன்றுகிற சிறிய வேறுபாடுகளால் உண்டான அமைப்புவச மாற்றிகளை தகுதிபெறச் செய்வது அவசியமாகிறது. அமைப்புவச மாற்றிகளாவன, சுழற்சி மாற்றியங்கள் (rotational isomers), ரோடாமர்கள், அமைப்புவசங்கள் (அமைப்புவசைகள்—conformers) என்றும் குறிக்கப்படுகின்றன.

1–2. அமைப்புவச ஆய்வில் பயன்படுத்தப்படும் மாதிரிகள்

'பந்து-குச்சி' (ball and stick) மாதிரிகளும், 'அளவு' (scale) மாதிரிகளும்*, மூலக்கூறுகளின் புறவெளி ஒப்புமைகளை விளக்கு



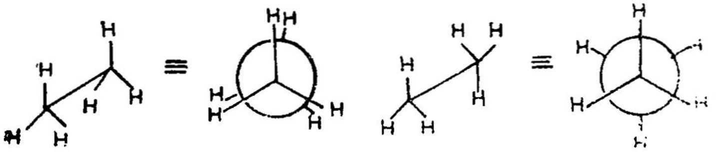
படம் 1-2

'பந்து-குச்சி' மாதிரிகளையும் 'அளவு' மாதிரிகளையும் விளக்கும் படங்கள்

* இம் மாதிரிகளைக் குறித்த படங்கள் 1-2 (வளைய ஹெக்ஸேன்), முகப்புப் படம் (ஈதேன்) காண்க.

வதற்குப் பொதுவாக உபயோகிக்கப்படுகின்றன. 'பந்து-குச்சி' மாதிரிகளுக்கு, ப்ரோட் (Brode), பார்டன் (Barton), பீட்டர் ஸென் (Petersen), ட்ரீடிங் (Drieding) மாதிரிகளை உதாரணமாகக் கூறலாம். 'அளவு' மாதிரிகளுக்கு ஹிர்ஷ்ஃபெல்டர்–டைலர் (Hirschfelder-Taylor), ஸ்டுவர்ட்-ப்ரீக்லெப் (Stuart-Briegleb), கான்ஸ்டால்ட் (Constauld) அணுமாதிரிகள் போன்றவற்றைச் சான்ருகக் கொள்ளலாம். ஆனல், தாளிலோ அல்லது கரும் பலகையிலோ முப்பரிமாணத் தோற்றத்தினைக் குறிக்க, இரு பரி மாணப் படங்களையே உபயோகிக்க வேண்டியுள்ளது. மூலக்கூறு அமைப்பின் முப்பரிமாணத் தோற்றத்தைத் தளத்தில் காட்ட அநேக முறைகள் உள்ளன. சாதாரணமாக, மூலக்கூறுகளின் உருவமைப்பைக் காட்ட உபயோகப்படுத்தப்படும் ஹாவர்த் (Haworth), ஃபிஷர் (Fischer) படமுறைகளைக் கொண்டு, வெவ் வேறு அமைப்புவசங்களைத் தெளிவாக எடுத்துரைக்க இயலாது.

ஈதேனின் (ethane) அமைப்புவசத்தினைப் பின்வருமாறு குறிக்க லாம் (படம் 1-3).

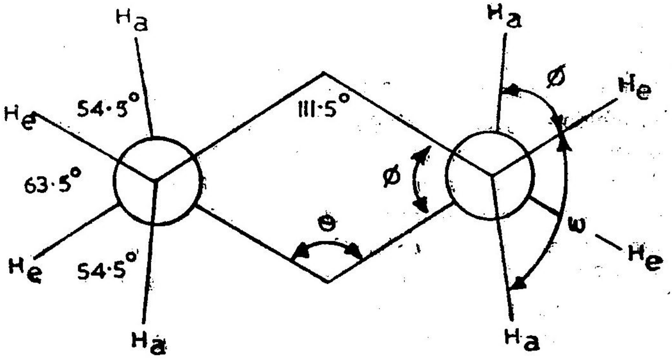


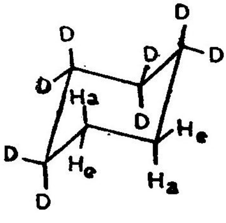
படம் 1-3

ஈதேனின் அமைப்பு வசம்

ஹெர்மன்ஸ்-நியூமன் (Hermans-Newman) முன்நீட்டு முறை யினுல் அமைப்புவசங்களை மிகத் தெளிவாகக் காட்டலாம். R–C–C–R' அமைப்பில் உள்ள R' தொகுதியினைச் சுழற்ற, எண்ணற்ற அமைப்பு வசங்கள் தோன்றுகின்றன. அவற்றுள் ஆறு நமது கவனத்தைக் கவர்பவை. இவ் ஆறு அமைப்பு வசங்களும், நியூமன் முன்நீட்டு முறையுடனும் (Newman Projection) இருமுக முறுக்குக் கோணத்துடனும், அறிய வைக்கும் சொற்களுடனும் பின்வரும் பட்டியல் 1–1-ல் (a & b) காட்டப்பட்டுள்ளது.

முறுக்குக் கோணத்தினை (angle of torsion) விளக்கும் க்ளின்–ப்ரெலாக் (Klyne–Prelog) முறையாவது ஒரு வட்டத்தை மூவித மாகப் பிரிப்பதை அடிப்படையாகக் கொண்டது.





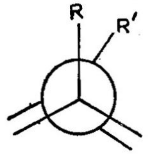
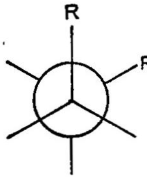
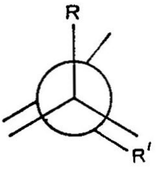
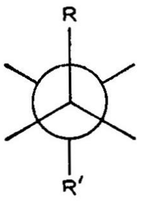
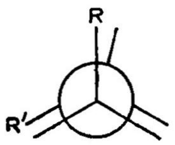
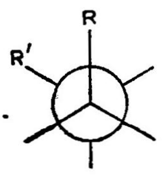
படம் 1-4

பியூட்டேனின் அமைப்புவசம்

பட்டியல் *1-1*(a)

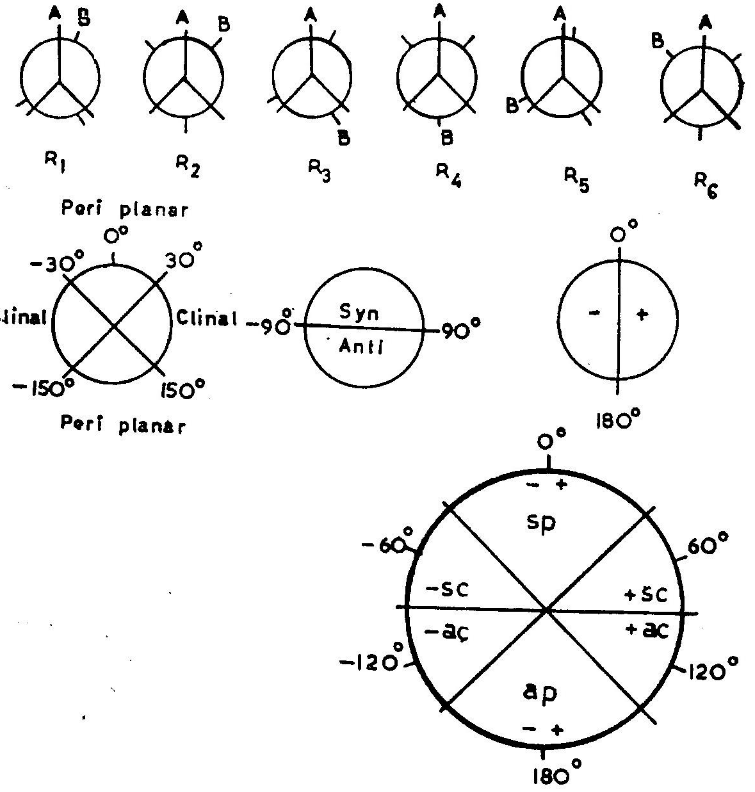
முறுக்குக் கோணம்	அறியவைக்கும் சொல்	குறி
$-30°$ to $+30°$	± ஸின்-பெரிப்ளேனர்	± sp
$+30°$ to $+90°$	+ ஸின்-க்ளினல்	+ sc
$+90°$ to $+150°$	+ மாறு-க்ளினல்	+ ac
$+150°$ to $210°$ (அல்லது $-150°$)	± மாறு-பெரிப்ளேனர்	± ap
$-30°$ to $-90°$	− ஸின்-க்ளினல்	− sc
$-90°$ to $-150°$	− மாறு-க்ளினல்	− ac

பட்டியல் *1–1*(b)

பட எண்ணும் நியூமன் முன்னீட்டு உருவமும்	நவீன விள்க்கம்	முறுக்குக் கோணம்	க்ளின்-ப்ரெலாக் முறையில் பெயர்
I 	முழுவதும் மறைக்கப்பட்டது ஒரு பக்கம்	−30°-லிருந்து +30° வரை	±ஸின்-பெரி ப்ளேஞர்
II 	காஷ் (அல்லது) ஸ்கீயூ	+30°-லிருந்து +90° வரை	±ஸின் க்ளினல்
III 	பாதி மறைக்கப் பட்டது	+90°-லிருந்து +150° வரை	+மாறு (Anti) க்ளினல்
IV 	எதிரெதிர், மாறு மறு பக்கம்	+150°-லிருந்து −150° வரை	±மாறு பெரி ப்ளேஞர்
V 	பாதி மறைக்கப் பட்டது	−150°-லிருந்து −90° வரை	−மாறு க்ளினல்
VI 	காஷ், ஸ்கீயூ	−90°-லிருந்து −30° வரை	−ஸின் க்ளினல்

R-R'C-C- அமைப்பிலுள்ள R' தொகுதியினைச் சுழற்ற ஏற்படும் அமைப்பு வசங்கள்

முறுக்குக் கோணத்திலேற்படும் சிறு கோண மாறுதல்களினால் கணக்கற்ற அமைப்புவசைகள் உண்டாகும். எனினும், எந்த அமைப்புவசை நிலைத்தன்மையுடையதோ, அதனைப் பற்றிய குறிப்பினையே அமைப்புவச ஆய்வினைப் பற்றிய நூல்களில் காண



படம் 1.5

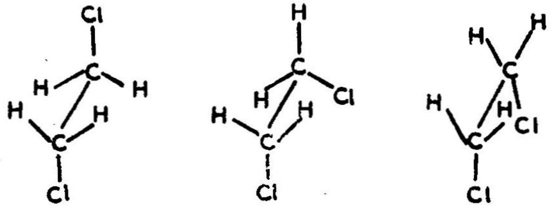
நியூமன் முன்னீட்டு முறையினை விளக்கும் படங்கள்

லாம். குறைந்த ஆற்றலுடையனவும், நிலைத்தன்மை உடையனவும் ஆகிய 1, 2–இரு குளோரோ ஈதேனின் முக்கியமான அமைப்புவசைகளைப் படம் 1–6-ல் காணலாம்.

முறுக்குக் கோணம் அல்லது இருமுகக் கோணமானது, C–C–R தளத்தில், C–C பிணைப்புக்கும், C–R பிணைப்புக்கும் இடையே உள்ள கோணம் எனவும், C–C–R′ தளத்தில், C–C

பிணைப்புக்கும், C—R′ பிணைப்புக்கும் இடையே உள்ள கோணம் எனவும் வரையறுக்கப்படுகிறது.

Perspective formulas



மறுபக்க காஷ் ஒருபக்க

படம் 1.6

1, 2-இரு குளோரோ ஈதேனின் முக்கியமான அமைப்புவசைகள்

1–3. அமைப்பு வசைகளின் ஆற்றல் தன்மையும் சொற்றொடர்களும்

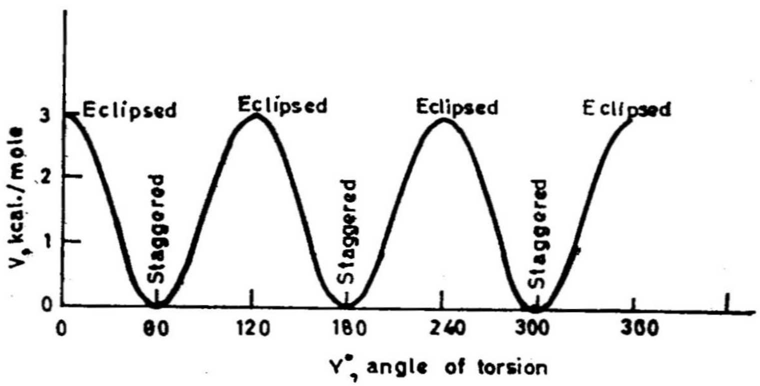
அறிமுகத்தில் சொல்லப்பட்ட ஒற்றைப் பிணைப்பின் தடுக்கப்பட்ட சுழற்சியானது, 1930ஆம் ஆண்டுவாக்கில் உணரப்பட்டது. மேலும், இக் கொள்கையானது இயைபியல் பண்புகளின் மூலம் நிறுவப்பட்டது. இத் துறையிலேற்பட்ட வளர்ச்சி C–C ஒற்றைப் பிணைப்பின் சுழற்சி ஆற்றல் தடுப்பு எல்லையைச் (rotational energy barrier) சார்ந்தது என்ற கருத்தினை வெளியிட்டது. கிங் மற்றும் பிட்ஸர் (King and Pitzer, 1936) என்ற இரு அறிஞர்கள் ஈதேனின் தடுப்பு எல்லை ஆற்றலானது 3 கி. கலோரி/மோல் என்று கண்டனர். ஈதேனின் வெப்பக் கொள்ளளவு (heat capacity) என்ட்ரோப்பி முதலிய சோதனைத் தரவுகளும், புள்ளியியல் பொறித்துறை (statistical mechanics) மூலமாகவும் மேற்கண்ட அளவு ஆற்றல் அறுதியிடப் படுகிறது. அ–வளைய (A-cyclic) முறைமையெனும் புதிய முறையினை அமைப்புவச ஆய்வின் வரலாற்றில் கொணர, ஈதேனின் தடுப்பு எல்லை காணப்பட்டமை உதவி புரிந்துள்ளது. இத் துறையின் முன்னேற்றம் மைகர்ஷிமா (Migershima) என்ற அறிஞராலும், மற்றும் பலராலும் ஊக்குவிக்கப்பட்டுள்ளது.

A–C–C–B எனக் குறிக்கப்பட்ட மூலக்கூறினை எடுத்துக் கொள்வோம். C–C இணைப்பைப் பற்றிய முழுச் சுழற்சியின் போது அம் மூலக்கூறின் நிலையாற்றலில் (potential energy) ஏற்படும் மாறுதல்களைப் பற்றிய அறிவு, அம் மூலக்கூறின் பல்வேறு அமைப்புவசங்களின் நிலையாற்றலைக் காண உதவுகிறது.

ஈதேனின் முறுக்குக் கோணத்தின் மூலம் ஏற்படும் நிலையாற்ற மாறுதலைப் பின்வரும் படத்தின் மூலம் காணலாம்.

[R–C–C–R′; R = R′ = H; R தொகுதியானது முதலிலுள்ள கார்ப னுடனுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவாகவும், R′ என்பது பின்னால் உள்ள கார்பனுடனுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு ஆகவும் ஈதேனில் குறிக்கப்படுகிறது.]

முறுக்குக் கோணத்தின் மூலம் ஏற்படும் நிலையாற்ற மாறுதல் வளைந்துள்ளதைப் படம் 1 – 7-ல் காணலாம். நிலைத்தடை எல்லையினை 3 கி. கலோரி/மோல் என்றும் காணலாம். முன் கூறியபடி, ஆறு முக்கியமான அமைப்புவசங்களைக் காணலாம். 'மறைக்கப் பட்ட' அமைப்புவசமானது (உச்ச ஆற்றலுடையது), T = 0°, 120° அல்லது 240° கோணத்தில் ஏற்படுகிறது.

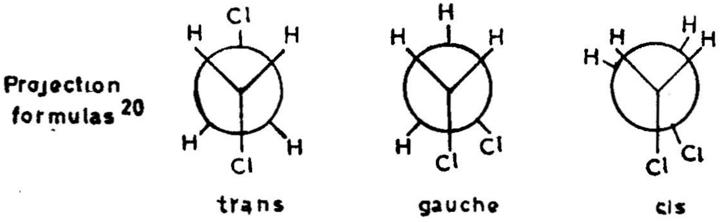


படம் 1-7

முறுக்குக் கோணத்தின் மூலம் ஏற்படும் நிலையாற்ற மாறுதல்

'எதிரெதிரான' அமைப்புவசமானது (நீச ஆற்றல் உடையது) T = 60°, 180° அல்லது 300° கோணத்தில் ஏற்படுகிறது. முன் பல்வேறு முன்நீட்டு முறைகள் படம் 1–5-ல் காட்டப்பட்டுள்ளன. அவை இங்கு மறுபடி அமைப்புவசச் சொற்றொடர்களுடன் படம் 1–8-ல் காட்டப்பட்டுள்ளன.

சுழற்சி அதிகமாகும்போது தடுக்கும் சக்திகளும் அதிகரிக்கின்றன. ஒருபக்க மூலக்கூறுகளில் இவை உச்சநிலையை அடைகின்றன; பிறகு தடுக்கும் சக்திகள் குறைகின்றன.



படம் 1-8

முன்நீட்டு முறைகள்

மூலக்கூறுகளின் ஆற்றலியல் நிலைப்புத் தன்மை (thermo-dynamical stability) அல்லது நிலையாற்றல் ஆனது அணுக்களுக்கிடையே ஏற்படும் தடைகளுக்கு எதிர்விகிதத்தில் உள்ளன. எனவே, மறுபக்க மாற்றி (trans-isomer) ஒருபக்க மாற்றியை (cis-isomer) விட நிலைத்தன்மை மிகுதியாகப் பெற்றது.

அமைப்புவசங்களிடையே ஏற்படும் ஆற்றல் மாறுபாடுகளை அளப்பதற்குப் பலமுறைகள் உள்ளன. ஆற்றலியல் முறையானது அவற்றுள் ஒன்று. அறை வெப்பநிலையில் வாயுக்களின் மோதலின் சராசரி ஆற்றல், அதாவது $RT = 2 \times 298$ (அறைவெப்ப நிலை 25°C) = 600 கலோரிகள் (தோராயமாக). எனவே, X–C–C–X அமைப்பில் X = Cl ஆகும்போது அம் மூலக்கூறு அநேகமாக மறுபக்க உருவமைப்பு உடையதாக இருக்கும்; சிறிதளவு 'காஷ்' (Gauche) வடிவிலிருக்கும். இந்த இரு மாற்றிகளுக்கிடையே கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையிலும் சமநிலையிலிருக்கும். சமநிலையானது (equilibrium) வெப்பநிலையுடன் மாறுபடுகிறது. வெப்பநிலை அதிகரிக்க, அதிக நிலைப்புத் தன்மையற்ற காஷ் அமைப்புவசங்களின் விகிதம் அதிகரிக்கிறது. இராமன், மற்றும் புறவெளிச் சிவப்பு நிறநிரல்கள் மூலம், வெவ்வேறு அமைப்புவசங்களை வெவ்வேறு அலைவு எண்களைக் (frequency) கொண்டு ஆற்றல் மாறுபாடுகளைக் கண்டறியலாம். இதுபோலவே, இருமுனைத் திருப்புதிறம் (dipole moment), விளிம்புவளைவு, உறிஞ்சல் நிறநிரல் (absorption spectra), கருக் காந்த உடனிசைவு நிறநிரல் போன்ற முறைகளால் குறிப்பிட்ட அமைப்புவசைகளைக் கண்டுபிடித்தல் இயலும். மேற்கூறிய முறைகள் அமைப்புவசங்களின் ஆற்றல் மாறுபாடுகளை அளப்பதற்கு உதவுகின்றன. ஆற்றல்

தடுப்பு எல்லையின் உயரத்தினைக் காணப் புள்ளியியல் பொறித் துறைமுறைகள் உதவுகின்றன. சுழற்சியின் மூலம் பிரித்தறிய இயலாத அமைப்புவசங்களுடைய ஈதேன் போன்றசேர்மங்களுக்கு இம் முறை அதிமுக்கியமானது.

1–4. ஆற்றல் தடுப்பு எல்லையும் உட்சுழற்சியும்

வளையச் சேர்மங்களின் (cyclic compounds) அமைப்புவசத்தைக் காண, ஒற்றைப் பிணைப்பினைச் சுற்றி ஏற்படும் சுழற்சியினால் தோன்றும் ஆற்றல் தடுப்பு எல்லை உதவுகிறது. தடுப்பு எல்லைகளை நிர்ணயிக்கக் குறைந்த வெப்பநிலையிலாய்வு, வெப்பக் கொள் அளவு, தரவுகள் (data), புறச்சிவப்பு நிறநிரல், நுண்ணலை மற்றும் கருக் காந்த உடனிசைவு ஆய்வுகள் உதவுகின்றன.

தடுப்பு எல்லைகளாவன மின்னணு, கொள்ளிடத் தன்மைகளால் தோன்றுகிறது. மின்னணுத் தன்மையினின்று தோன்றுவதனை அநேக வேதியியலார் ஆராய்கிறார்கள். ஈதேனை முதன்மையாகக் கொண்டு செய்யப்பட்ட அநேக அறிமுறைத் திட்டங்கள், செய்முறைச் சோதனைகளின் விடைகளுடன் ஒத்திருந்தன. இவ் அறிமுறைத் திட்டங்களின் விடைகள் பட்டை-மண்டலங்களின்(spectral region) அலைச்சார்புகளாக (wave function) மாற்றப்பட்டன; இதனின்று தடுப்பு எல்லையின் மூலத்தினை அறிய ஏதுவாகிறது. பௌலி ஒதுக்குதல் தத்துவப்படி (Pauli's Exclusion Principle) ஏற்படும் பட்டை மண்டலங்களுக்கிடையே உள்ள மறுப்பு மேற்பொருத்தல் குறுக்கீடு (repulsive overlap interaction சுழற்சித் தடுப்பு எல்லை உண்டாவதற்கு மூலகாரணமாக அமைகிறது.

நிலைத் தடுப்பு எல்லையைப் பற்றிப் பல்வேறு கருத்துகள் நிலவிய போதிலும், முடிவு கண்டதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. இதனைப் பற்றிய ஏனைய கருத்துகளாவன :

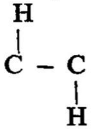
(i) மறைக்கப்பட்ட அமைப்புவசங்களில் வான்டர் வாலின் H-அணுக்களுக்கிடையே தோன்றும் எதிர்ப்பு.

(ii) முனைவுள்ள C–H பிணைப்புகளின் நான்முக எதிர்ப்பு.

(iii) C–H பிணைப்பிலுள்ள எலக்ட்ரான் குறுக்கீடுகளின் பொருண்மைப் பொறித்துறை மாற்றம்.

(iv) இது மறைக்கப்பட்ட வடிவத்தின் நிலைப்புக் குறைத்தலினால் ஏற்படுவதன்று; எதிரெதிரான வடிவத்தின் நிலைப்பு மிகுதியினாலாகும்.

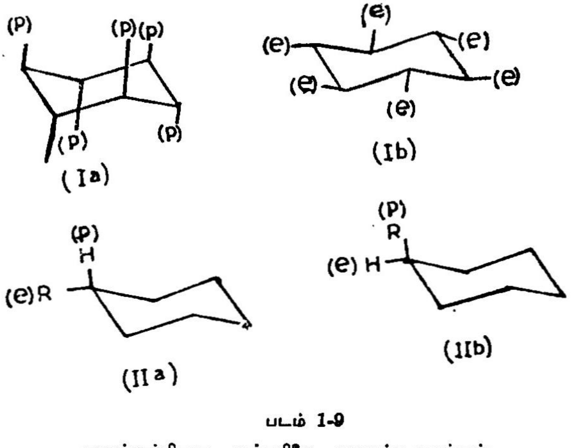
H–C-C–H அமைப்பு மாறு வடிவத்திலிருக்கையில் C–H பிணைப்பிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் குறை இணைப்பை அடைவதால் எதிரெதிரான அமைப்புவசங்களின் நிலைப்பு மிகுதியாகிறது.



இத்தகைய அமைப்பு ஈதேனில் எதிரெதிரான அமைப்புவசத்தில் தோன்றுகிறது. மறைக்கப்பட்டதில் அன்று.

1–5. ஸ்டெராய்டு கருவின் அமைப்புவசம் (The conformation of the steroid nucleus)

நவீன கால ஆராய்ச்சி மூலம் வளைய ஹெக்ஸேனுக்கு, நாற்காலி வடிவமே, படகு வடிவைவிட நிலைத்ததாகும் எனக் காணப்பட்டுள்ளது. நாற்காலி அமைப்புவசத்தில் இருவகையான C–H பிணைப்பினைப் பிரித்தறிய இயலும். பிணைப்புகளில் ஒன்று, ஆறு கார்பன் அணுக்களுடைய தளத்திற்கு செங்குத்தான நிலையில் அமைந்துள்ளது. இது முனைவுள்ள பிணைப்பு* எனப்படும். மற்றது தளத்திலேயே அமையும். அது குறுக்குத்திசை (equatorial) எனப்படும் [படம் 1–9—I(a), I(b)].



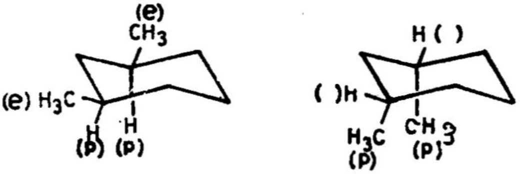
படம் 1-9

குறுக்குத்திசை, அச்சுநிலை அமைப்பு வசங்கள்

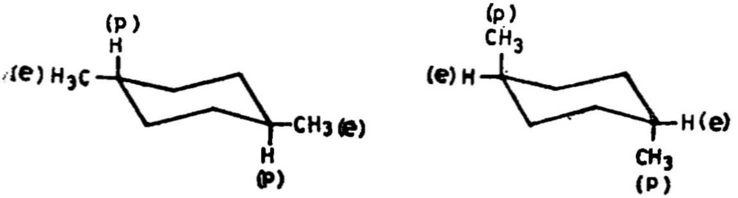
ஹேஸல் (Hassel) மற்றும் அவரது உதவியாளர்களின் வளைய ஹெக்ஸேனைப் பற்றியும், அதனது சார்புபொருள்

* முனைவுள்ள பிணைப்பை அச்சுநிலை (axial) என்று தற்போது அழைக்கின்றனர்.

களைப்பற்றிய விளிம்பு வளைவு ஆய்வுகளைச் செய்தபோது, முப்பரிமாணக் கொள்கைகள் விளக்கப்பட்டுள்ளன. ஒற்றை மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள் குறுக்குத்திசை அமைப்பு வசத்தையே, முனைவமைப்பு வசத்தைவிடத் தழுவுகின்றன. இதனின்று ஆற்றலியல் காரணமாகக் குறுக்குத்திசை அமைப்பு வசங்கள் முனைவு அமைப்புவசங்களைவிட விரும்பப்படுவது தெளிவாகிறது. ஒரு மூலக்கூறு இவ்வகையான அமைப்பு வசத்தில் நிலைத்திருக்கின்றது என்பதால், அம் மூலக்கூறு அந்தக் குறிப்பிட்ட நிலையில்தான் வினைபடுகிறது என்றோ, அந் நிலையிலே உறுதியாக்கப்பட்டதென்றோ சொல்ல முடியாது. அமைப்பு வசங்களுக்கிடையேயுள்ள ஆற்றல் தடையானது சிறிதளவாக உள்ளபோது அமைப்புவசங்களை முப்பரிமாண வேதியியல் முறைகளால் பிரித்தறிய முடியாது. மாறாக. இரு அமைப்பு வசைகளுக்கிடையே தனி ஆற்றலளவில் சிறிது வேறுபாடு (அறை வெப்பநிலையில் 1 கி. கலோரி) இருப்பினும், இயற்பியல் முறைகளாலும்,. ஆற்றலியல் தன்மைகளாலும், மூலக்கூறு எந்தவகை அமைப்புவசத்தைச் சார்ந்தது என அறிய முடிகிறது.



(IIIa) (III b)



(IVa) (IV b)

படம் 1.10

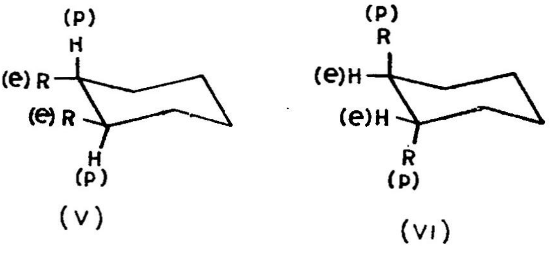
ஒரு பக்க–1,3–, மற்றும் மறுபக்க–1,4– இருமாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்களில், குறுக்குத்திசை அமைப்புவசங்கள் மிகவும் நிலைத்ததாக உள்ளது. எனவே, ஒரு பக்க–1,3–இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேன் படத்தில் காட்டியபடி, இரு முனைவு அமைப்புவசத்தைவிட, இரு குறுக்குத்திசை அமைப்பு

வசத்தினையே பெறுகிறது; மறுபக்க-1,4-இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேனுனது படம் (a)-ல் உள்ளமாதிரி உள்ளது, (b)-ல் போல் இல்லை.

ஆற்றலியல் கணக்கீடுகள் மூலம், மறுபக்க-1,2-இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேன் இருமுனைவு அமைப்புவசத்தை (படம் 1-11, vi, $R=CH_3$) விட இரு குறுக்குத்திசையினையே (படம் 1-11, v $R=CH_3$) சார்கிறது. என அறியலாம் ஒருபக்க-1,2-இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்களுக்கு இருவித அமைப்புவசங்கள் உள்ளன. இவையிரண்டிலும் ஒரு மாற்று குறுக்குத்திசை பிணைப்பினையும், மற்றது அச்சுநிலைப் பிணைப்பினையும் தோற்றுவிக்கிறது.

குறுக்குத்திசை மற்றும், முனைவு அமைப்புவசங்களுக்கிடையே யுள்ள ஆற்றலியல் நிலைப்பு மாறுபாடுகள் கொள்ளிடத்தினை மூலமாகக் கொண்டவையால் பெரிய மாற்றுகொண்டுக் குறுக்குத் திசைப் பிணைப்பமைப்பது இயலும்.

மேற்கூறிய கருத்தை 2-மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸனுல் களுக்கும் பிரயோகிக்கலாம். எனவே, ஒருபக்க ஆல்கஹால்கள் (படம் 1-12, vii R = அல்கைல்) சோடியத்துடன் சமநிலைப்

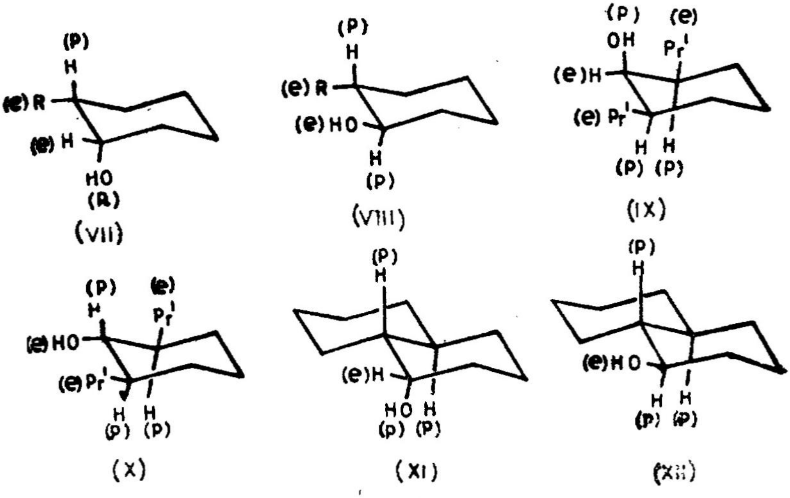


படம் 1-11

மறுபக்க 1,2-இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேன்

படுத்துகையில் மறுபக்க மாற்றிகள் கிடைக்கின்றன (படம் 1-12, viii; R = அல்கைல்). ஒருபக்க ஆல்கஹால்களில் ஒரு மாற்று முனைவுடையதாகவும், மற்றது குறுக்குத்திசையாகவும் இருக்கும். மறுபக்க ஆல்கஹால்களில் இரண்டும் குறுக்குத்திசையாக இருக்கும். ஆற்றலியல் தரவுகளின்மூலம் இதே முடிவு நிலைத்தன்மை குறித்து கொள்ளப்பட்டுள்ளது. இதேபோல் இரு குறுக்குத்திசை ஒருமுனைவு மாற்றுக் கொண்ட 2. 6- இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேனுல் சமநிலைப்படுத்துகையில் மாற்றுதல் வினைப்பட்டது. இரு வளைய மறுபக்க-2-டெக்லால் சேர்மத்திற்கும் இந் நிலை பொருந்தும்.

இங்கு (படம் 1-12, xi) மாற்றியானது, சமநிலைப்படுத்தலில் மாற்றுதல் அடைந்து (படம் 1-12, xii) ஆக ஆனது.



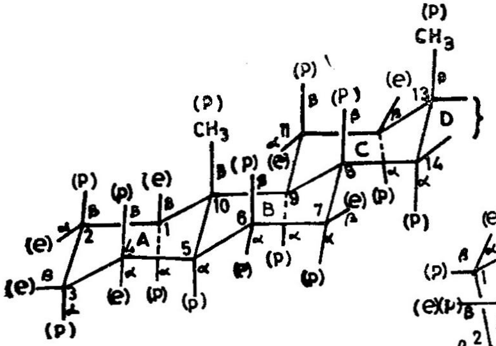
படம் 1-12

2-மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸனால்கள்

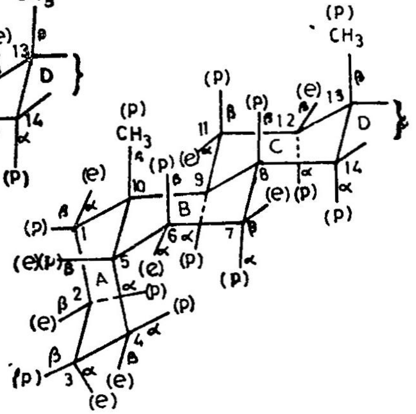
ஸ்டெராய்டு கரு A/B வளையப் பொருத்தல் முறையே மறு பக்கம் ஒரு பக்கமாக இருக்கையில் கொள்ளும் அமைப்புவசங்கள் (படம் 1-13, xiii) உம், (படம் 1-13, xiv) ஆகும். முனைவு, குறுக்குத்திசைப் பிணைப்புக் கொள்கையின் உபயோகத்தை விளக்குகின்றன. α-மற்றும், β-பெயரிடு முறைகளுக்கிடையே யுள்ள தொடர்பானது ஃபீஸரால் (Fieser) அறிமுகப்படுத்தப் பட்டதும், முனைவு மற்றும் குறுக்குத்திசைப் பிணைப்புகள் தோன்று வதும் படங்களில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

ஆற்றலியல் கருத்துகள்

ஸ்டெராய்டு சேர்மங்களின் இடைநிலை இருப்பிடங்களில் உள்ள ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளின் சமநிலையானது ஆராயப் பட்டுள்ளது. முறையான கீட்டோன்களைச் சோடியம்-ஆல்க ஹாலைக் கொண்டு ஒடுக்கவினையை நிகழ்த்துகையில், ஆற்றலியல் நிலைத்தன்மைகூடிய ஆல்கஹால்கள் சமநிலைச் சோதனைகள் மூலம் கிடைத்த அதே அளவுடன் இங்கும் கிடைத்தன. இதனின்று குறுக்குத்திசை அமைப்புவசமானது எவ்வளவு நிலைத்தன்மையுடை யது என்பதை மேற்கண்ட உண்மை விளக்கும். பட்டியலில் (1-2) காட்டியுள்ளதுபோல் இத் தொடர்புகள் எவ்வளவு தூரம் உண்மை யாய் உள்ளன என அறியலாம். இப் பட்டியலில் 5α, 3β-இரு



(XIII)



(XIV)

படம் 1-13

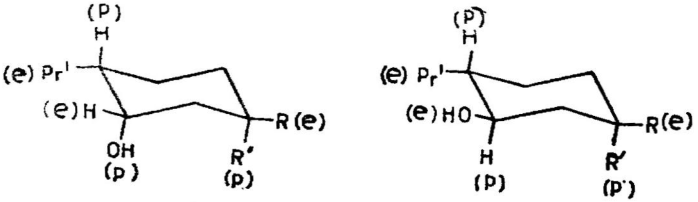
ஸ்டெராய்டு

புரோமோகொலஸ்டேன், 5β, 6α மாற்றியுடன் சமநிலையிலிருப்பதையும் காட்டப்பட்டுள்ளது.

பட்டியல் *1–2*

குறிப்பீடு	சோதனை முறை
கொலஸ்டேன் தொடர்	
2α (e), 2β (p)ஐ விட நிலைத்தது	2-ஓனின் ஒடுக்கம்
3β (e), 3α (p)ஐ விட நிலைத்தது	சமநிலைப்படுத்தல்
4α (e), 4β (p)ஐ விட நிலைத்தது	4-ஓனின் ஒடுக்கம்
6α (e), 6β (p)ஐ விட நிலைத்தது	6-ஓனின் ஒடுக்கம்
7β (e), 7α (p)ஐ விட நிலைத்தது	7-ஓனின் ஒடுக்கம்
5β (e, p), 6α (e)-இரு புரோமைடு, 5α (p), 6β (p)-இரு புரோமைடை விட நிலைத்தது	சமநிலைப்படுத்தல்
கொப்ரொஸ்டேன் தொடர்	
3α (e), 3β (p)ஐ விட நிலைத்தது	சமநிலைப்படுத்தல்
11α (e), 11β (p)ஐ விட நிலைத்தது	சமநிலைப்படுத்தல்
12β (e), 12α (p)ஐ விட நிலைத்தது	சமநிலைப்படுத்தல்

நீக்கவினைச் சான்றுகள் : 1, 2 நீக்கவினையைப் பின்பற்றுகின்ற எல்லா வினைகளும், இரண்டு கார்பன் அணுக்களும், இரு மாற்றிகளும் தளத்தில் இருக்கையில் விரைவாக நிகழும். வளைய ஹெக்ஸேன் சார்புப் பொருட்களில் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் குறைவாக இருக்கும். தன்மையானது, மாற்றிகள் முனைவுள்ளதாக இருக்கும்போது சாத்தியமாகிறது. எனவே, ஒருபக்க 2 மாற்றிகள் உடைய வளைய ஹெக்ஸனால்கள், நீரை வெளியேற்றும் வினைகளில் அமில வினைவேக மாற்றியைக் கொண்டு செய்கையில் மறுபக்க மாற்றியைவிட, (படம் *1–12*, viii) அதிகமாக வினைவேகம் கொண்டிருக்கிறது ($R = CH_3$, $R' = H$; படம் *1–14*, xv) மென்தால் வரிசையில், நியோமென்தால் (படம்



(xv) (xvi)

படம் 1-14

மென்தால்கள்

1–14, xvi; $R = CH_3$ $R' = H$) மென்தாலைவிட (படம் *1–14*, xvi, $R' = H$; $R = CH_3$)நீர் மூலக்கூறை எளிதில் இழந்துவிடுகிறது, இதைப்போன்ற சான்றுகளை ஸ்டெராய்டுச் சேர்மங்களிலும் நாம் காணலாம். இவற்றைப்பட்டியல் *(1–3)*ல் பார்க்கவும்.

பட்டியல் *1–3*

குறிப்பிடு	
கொலஸ்டேன் வரிசை :	
6β – OH (p)-உம்,	5α – H (p)
6β – H (p)-உம்,	5α – Cl (p)
6β – Br (p)-உம்,	5α – Br (p)
7α – OH (p)-உம்,	8β – H (p)
கொப்ரொஸ்டேன் வரிசை :	
7α – OH (p)-உம்,	8β – H (p)
11β– OH (p)-உம்,	9α– H (p)
11β– Br (p)-உம்,	9α – H (p)

கொள்ளித் தடைக்கான சான்றுகள் : உருவமைப்பினைத் தெரிந்துகொள்வதற்கு, கொள்ளிடத் தடையின் பயனை ஏற்

கனவே அறிந்தபோதிலும், அவற்றை; முழுவதுமாக நம்பி விட முடியாது. முனைவுப் பிணைப்புகள், குறுக்குத்திசைப் பிணைப்புகளை விடப் பெரிதும் தடுக்கப்படுகின்றன. எனக்கொண்டு வளைய ஹெக்ஸேனின் சார்புப் பொருட்களில் கொள்ளிடத் தடையின் அளவினை அறியலாம். ஒன்றுவிட்டு, மற்றொன்றில் உள்ள கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்ட முனைவு பிணைப்பு புறவெளியில் மற்ற முனைவுப் பிணைப்புடன் அருகருகே உள்ளன; குறுக்குத் திசைப் பிணைப்புகளுக்கு இத்தகைய தொடர்புகள் இல்லை.

இக் கருத்துப்படி, முனைவு ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளுடைய ஒருபக்க 2-மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேனுல்களில் எஸ்டராக்கும் வினையோ அல்லது எஸ்டர்களை காரநீராற் பகுத்தல் வினையோ, மறுபக்க மாற்றியைவிட கடினம். மறுபக்க 2-டெகலால் இதேநிலை காணப்படுகிறது. (படம் 1–12, xi) ஆல்கஹாலின் எஸ்டர்களை (முனைவு–OH தொகுதி) (படம் 1–12, xii. ஆல்கஹாலின் எஸ்டர்களை, விட நீராற்பகுத்தல் எளிது. மென்தால் வரிசையில், மென்தாலானது (படம் 1–14, xvi; $R=CH_3$, $R'=H$) நியோமென்தாலைவிட (படம் 1–14, xv; $R=CH_3$, $R'=H$) எளிதாக எஸ்டராக்கலாம். ஐஸோ மென்தாலுக்கும். (படம் 1–14, xvi; $R=H$, $R'=CH_3$) நியோ ஐஸோ மென்தாலுக்கும் (படம் 1–14, xv; $R=H$, $R'=CH_3$) இத்தகைய தொடர்புகளைக் கூறலாம்.

2-மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்களை குரோமிக் அமிலத்தைக்கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையைச் செய்கையில், எதிர்மறையானத் தொடர்பு இருப்பது காணப்பட்டது. வினை வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் நிலையானது கார்பன்-ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினைப் பொறுத்தது; கார்பன்-ஹைட்ராக்ஸில் பிணைப் பினைப் 'பொறுத்ததல்ல' என்று நவீன ஆய்வுகள் மூலம் மேற் கண்ட கருத்து எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டது.

பட்டியல் 1–4-ல் இந்நிலை நன்கு தரப்பட்டுள்ளது. ஒவ்வொன்றிலும் தடை முறையானது நன்கு பொருந்துகிறது. Br+ அயனி, ஆல்கஹால்களைத் தாக்கி, கீட்டோன்களைத் தருகின்ற நிலையும் விளக்கப்பட்டுள்ளது. இந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைகளில் கார்பன்–ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின்மீது தாக்குதல் நிகழ்கிறது, எனக்கொண்டு பார்க்கையில், பட்டியலில் தரப்பட்டுள்ள சான்றுகளுடன் உள்ள தொடர்பானது ஊர்ஜிதப்படுத்தப்படுகிறது. முனைவு, குறுக்குத்திசைப் பிணைப்புகள் பற்றிய கருத்துகள் வளைய பென்டேனுக்கு கொள்ளப்படாவிட்டாலும், ஸ்டெராய்டு சேர்

மங்களில், வளைய பென்டேன் அமைப்பானது, ஆறு அணுக்கள் உடைய வளைய ஹெக்ஸேனுடன் இணைந்திருப்பதால், 17α பிணைப்பானது முனைவு கொண்டதாகிறது. 17β பிணைப்பானது வளைய கார்பனைப் பொறுத்து குறுக்குத்திசைப் பிணைப்பாகிறது. இக் கருத்துகள், 17β மாற்றிகள் ஆற்றலியல் நிலைத்தன்மை கொண்டதாக ஏன் இருக்கிறது எனவும், 17α மாற்றிகள் அதிகக் கொள்ளிடத் தடையை ஏன் காட்டுகின்றன என்பதையும் விளக்கும்.

பட்டியல் 1–4

கொலஸ்டேன் வரிசை :

2β–OH (p)–ஆனது, 2α–OH (e)யைவிட மறைக்கப்படுகிறது.
3α–OH (p)–ஆனது, 3β–OH (e)யைவிட மறைக்கப்படுகிறது.
6β–OH (p)–ஆனது, 6α–OH (e)யைவிட மறைக்கப்படுகிறது.
6α–H (e)–ஆனது, 3α–H (p)யைவிட எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகிறது.

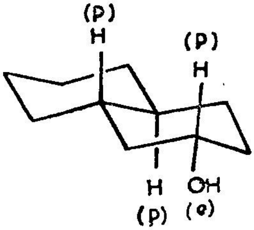
கொப்ரொஸ்டேன் வரிசை:

3β–OH (p)–ஆனது, 3α–OH (e)யைவிட மறைக்கப்படுகிறது.
6β–OH (p)–ஆனது, 6α–OH(e)யைவிட மறைக்கப்படுகிறது.
11β–OH (p)–ஆனது, 11α–OH (e)யைவிட மறைக்கப்படுகிறது.
7α–OH (p)–உம், 12α–OH (p)உம், 3α–OH (e)யைவிட மறைக்கப் படுகிறது.
7β–H (e), 12β–H (e)உம், 3β–H (p)யைவிட எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகிறது.

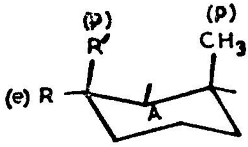
இக் கருத்துகளின் பயன் : எனவே, இதன்படி, முனைவு குறுக்குத்திசைப் பிணைப்புகள் பற்றிய அறிவினைக் கொண்டு உருவமைப்புகளைக் காணலாம் என அறியப்படுகிறது. ஒரு உதாரணமாக, மறுபக்க β–டெகலாலைக் கூறலாம், (படம் 1–15, xvii)-ல் காட்டியபடி, நிலைத்தன்மை கூடிய எபிமரில்–OH தொகுதியானது குறுக்குத்திசை அமைப்புவசத்தில் இருக்கும் இக் கருத்தானது இதன் எஸ்டர்களை, முனைவு ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியைக் கொண்ட ஆல்கஹாலின் எஸ்டர்களைவிட விரைவாக நீராற்பகுக்கமுடிகிறது என்பதை விளக்குகிறது. மற்ற எடுத்துக் காட்டுகள் கீழேத் தரப்பட்டுள்ளன.

வளைய ஹெக்ஸேனுடன் இணைக்கப்பட்ட மற்ற வளைய முறைமைகளிலும், குறுக்குத்திசை, முனைவு பிணைப்புகள் பற்றிய

கருத்துகளைப் பயன்படுத்தலாம். டைடெர்பினுய்டு அபெய்டிக் அமிலத்தின் வளையம் A-யைக் (படம் 1–15, xviii)-ல் ($R = CO_2H$, $R' = CH_3$) காட்டியுள்ளபடி விளக்கலாம். இவண் கார்பாக்ஸில் தொகுதி குறுக்குத்திசை அமைப்புவசத்தில்: உள்ளது. இவ் வடிவத்தின் எஸ்டர்களை கார்பாக்ஸில் தொகுதியானது; தடைமிகுந்த முனைவு அமைப்புவசத்தையுடைய, வளையம் A-யினைக் கொண்ட பொடோ கார்பிக் அமிலத்தின் (படம் 1–15, xviii; $R = CH_3$, $R = CO_2H$) எஸ்ட்ரைவிட ஏன் எளிதில் நீராற் பகுக்கிறது என அறிந்துகொள்ளலாம்.

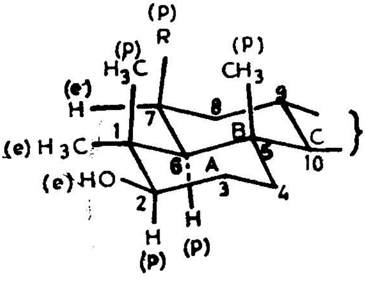


(XVII)



(XVIII)

படம் 1-15



(XIX)

படம் 1-16

படம் 1-15, 1-16. வளைய ஹெக்ஸேனுடன் இணைக்கப்பட்ட முறைமைகள்

α, β-அமைரின் சேர்மங்களில் உள்ள வளையங்கள் A-யையும், B-யையும், லுப்பியால் தொகுதியின் இணைப்பினையும், கொள்ளிடவேதியியலையும் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம். (படம் 1–16, xix $R = H$) ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியினை, குறுக்குத்திசை அமைப்புவசத்தில் வைத்து ஆராய்கையில் β-அமைரின் அசட்டேட் எப்பி–β அமைரின் அசட்டேட்டைவிட எளிதில் நீராற் பகுக்கப்படுகின்ற தன்மையையும், லுப்பனல் எப்பி-லுப்பனலைவிட இவ்

வினையில் சிறந்து விளங்குவதையும் காணலாம். பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடினை பயன்படுத்துவதன் மூலம் ஏற்படு கின்ற மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றத்தினையும் விளக்குகிறது. ஐசோபோர்னியால், காம்ஃபின்னைக் கொடுக்கின்ற, நீரை வெளி யேற்றுகின்ற வினையினை இதனுடன் ஒப்பிடுகையில்; வினையில் ஈடுபடுகின்ற 4 அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் அமைந்து இருப் பதைப் பார்க்கலாம். 7-ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியின் தடை யினையும், எளிதில் நீக்க வினைக்கு உட்படுகின்ற நிலையினையும் ஸுமார் ரெஸினோலிக் அமிலத்தில்,–OH தொகுதியானது முனைவு அமைப்புவசத்தில் இருந்தால் நிகழ்கிறது எனக் காணலாம். (படம் 1–16 xix; R=OH) ஸுமாரெஸினுலிக் அமிலம் 2β,7β–இரு ஹைட்ராக்ஸி ஒலியின்–12-யீன்–17 கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் எனவும் அழைக்கப்படுகிறது. (2β, 7β–dihydroxy olean–12–ene –17carboxylic acid).

1–6. வளைய ஹெக்ஸேன் பிரச்சினை (Cyclohexane Problem)

கார்பன் அணுவின் நான்முகக் கோணமானது (Tetrahedral angle) 109° 28′ எனக் கொண்டாலும் அல்லது சற்று மாறுபட்டு நின்றாலும் வளைய ஹெக்ஸேன் மூலக்கூறில், கார்பன் அணுக்கள், ஆறு அணுக்கள் உடைய வளையத்தை ஒரே தளத்தில் (single plane) இருக்கும் வண்ணம் செய்கின்ற கருத்தானது நீக்கப்படு கிறது. கோணமானது 110°யிலோ அல்லது அதன் அருகிலோ இருக்கும் பட்சத்தில் 'நாற்காலி' வடிவம் (chair form) ஒரு தனி இடத்தைப் பெறுகிறது. வளைய ஹெக்ஸேன் மூலக்கூறு (D_3d) சீர்மையைக் கொண்டும், மூவிதச் சீர்மை அச்சுகளைக் கொண்டும், மையச்சீர்மையும் கொண்டதாக இருக்கிறது. இந் நிலை யானது வடிவமாற்றமானது கோணமாற்றம் இல்லாமல் நிகழ்த்த முடியாது எனக்காட்டுகிறது. கார்பன் அணுக்களுக் கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு சக்திகளின் அறிவினைக் கொண்டு ஒரு வடிவமானது நினைக்கக்கூடிய நிலைதிரிபு அற்ற வடிவங்களுக்கு மாற்ற அதிக சக்தி தேவைப்படுகிறது என அறிகிறோம். வளைய ஹெக்ஸேன் மூலக்கூறின் சீர்மையுள்ள நாற்காலி வடிவத்திற்கு மற்ற வடிவங்களுக்கும் இடையே உள்ள ஆற்றல் வேறுபாட்டினை உறுதியாகக் கூறமுடியாது. இதனின்று வளைய ஹெக்ஸேன் நாற்காலி வடிவத்தைவிடக் குறைந்த சீர்மையுள்ள வடிவங்களு டன், ஆற்றலியல் சமநிலை கொண்டு இருப்பதும் மூலக்கூறுகள் குறைந்த சீர்மையுள்ள வடிவங்கள் நிறைந்து இருப்பதைக் காணலாம்.

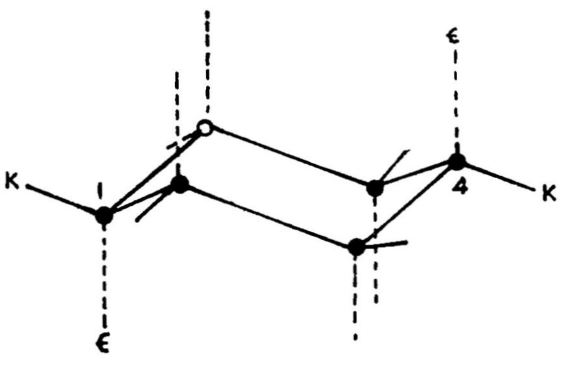
மேற்கண்ட கருத்தை நிறுவுவதற்கு இயல்பியல், வேதியியல் முறைகளைப் பயன்படுத்துவதோடு ஹைட்ரோகார்பனையும், அதன்

சார்புப் பொருட்களையும் ஆய்வுக்கு எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டது. எனவே, இவண் சோதனைச் சாலையில் நிரூபிக்கப்பட்ட கருத்துகளுடன் புதிதாகக் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட கருத்துகளையும் காணலாம். இதனைப் பற்றிப் பேசுவதற்கு முன் லேங்ஸெத் (Langseth)-ன் வளைய ஹெக்ஸேன் அமைப்பதைப் பற்றிய கருத்துகளைக் காணலாம். இராமன் நிறநிரலாய்வு மூலம் கிடைத்த முடிவுகள் சற்று எதிர்பார்க்காதது. லேங்ஸெத், வளையஹெக்ஸேன் [D_6h] சீர்மையைக் கொண்டது என்றும் ஒரே தளத்தில் அமைந்து C–C–C கோணமானது 120° உள்ளது என்றும் நினைத்திருந்தார். மேலும், வளையஹெக்ஸேனனது D_3d அல்லது D_6h சீர்மையைக் கொண்டுள்ளதா என்பதை நிர்ணயிக்க நிலைத்தன்மை கூடிய ஈதேன் மூலக்கூறின் அமைப்பினைக் அடிப்படையாகக்கொண்டது. இரு மீதைல் தொகுதிகளும், C–C பிணைப்பினைச் சுழற்றி திருப்புகையில், ஒருபக்க உருவமைப்பு ஏற்படுகிறது. இந் நிலையில் H-அணுக்கள் அருகேயும் ஒன்றுக்கொன்று நேர் எதிராகவும் இருக்கும். இந் நிலையிலிருந்து 60° சுழற்றுகையில் மறுபக்க வடிவம் ஏற்படுகிறது. இதில் H–அணுக்கள் விலகி எதிரெதிராக இருக்கின்றன. சீர்மையுள்ள வளைய ஹெக்ஸேன் மூலக்கூறின் மாதிரியானது, ஈதேனின் மறுபக்க வடிவினையும், தளமூலக்கூறு, ஒருபக்க வடிவத்தையும் குறிக்கும். இவண் C–C–C கோணமானது 109° 5'லிருந்து 120° மாறுகின்ற நிலையையும் இவ்விரு வடிவங்களின் ஆற்றல் வேறுபாடு H-அணுக்களின் இருப்பிடங்களைப் பொருத்தது என கவனிக்கத் தவறி விடுகின்றனர். நீண்ட வரிசையுடைய அங்ககச் சேர்மங்களில், மெதிலீன் தொகுதியின் நெறிப்படுத்தலானது, மறுபக்கமாக அமைந்திருப்பதனால், நிலைத்தன்மை கூடுகிறது என்ற உண்மையினின்றும், மேற்கண்ட கருத்து கணிக்கப்படவில்லை. டெகாலின் சேர்மமானது இருவடிவங்களில் உள்ளது என்பதையும் மறக்கக் கூடாது.

ஆவியின் (vapour), எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு ஆய்வின் மூலம் அடர்வுடைய வளைகோடானது பெறப்பட்டது. மேலும் ஃபூரியர் ஆய்வின் (Fourier analysis) மூலம், இக் கோட்டினின்று எலக்ட்ரான் சிதறல்களுக்குத் தேவையான இரு கருக்களுக்கிடையேயுள்ள தூரமானதும் காணப்பட்டது. வளைய ஹெக்ஸேனைப் பயன்படுத்திய போது, கிடைத்த C–C தூரவிகிதமானது, கோணம் 109° 28' ஆக இருக்கையில் கிடைக்கும் விகிதத்துடன் நன்கு பொருந்தி வந்தது. எனவே, தளத்தில் ஆறு அணுக்களுடன் வளையம் இருக்கும் என்ற கருத்தானது கைவிடப்பட்டது. அறிமுறை கோடும், ஆய்வின் மூலம் கிடைத்த

கோடும் நன்கு பொருந்தியதனுல், ஒரு சிறு எண்ணிக்கையுடைய மூலக்கூறுகள், நாற்காலி வடிவத்தில் இருக்கின்றன என்ற கருத்தைப் பொய்யாக்கியது. ஸக்ஸெமா (Saksema), கோல்ராஷ் Kohlrausch), விட்டெக் (Wittek) முதலியவர்களுடைய ஆய்வு களும் இதனைப் புலப்படுத்தியது. இவண் லேங்ஸெத், வளைய ஹெக்ஸேன் வளையத்தின் உருவமைப்பை, ஈதேன் மூலக் கூறுகளின் நெறிபடுத்தல்களுடன் சம்பந்தப்படுத்தி விளக்கியதை நினைவில் கொணர வேண்டும். இராமன் ஆய்வின் மூலம், சீர்மையுள்ள டெட்ரா குளோரோ ஈதேன் மூலக்கூறு, ஒரு பக்க வடிவில் எண்ணிக்கை மிகுந்தும், குளோரின் நேர் எதிராக இருப்பதையும் கண்டனர். Cl–Cl தூரமானது, எதிர்ப்பின் காரணமாகக் குறைவாகவும், ஈதேனின் சார்புப் பொருளாக, டெட்ரா குளோரோ ஈதேனனது ஆய்வுக்கு எடுத்துக்கொள்ளப் பட்டது. இதன் மூலம், ஒரு பக்க வடிவம் நிரூபிக்கப்பட்டதுடன், நிலைத்தடை ஆற்றல் எல்லைக் கோட்டின் நீச்சமானது, இதனைக் குறிக்கும் எண்ணிக்கையும் குறைவாக இருக்கும்.

வளைய ஹெக்ஸேனிலும், அதன் ஒரு மாற்றுடைய (mono substituted) சார்புப் பொருட்களில், இயல்பியல், முறைகள் மூலம் நாற்காலி வடிவமே உள்ளது எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது. படம் 1-17-ல் உள்ளபடி, 6 C–H பிணைப்புகள் முவ்விணை அச்சுக் களுடைய மூலக்கூறுக்குச் சமமாகவும், மற்ற ஆறு C–H பிணைப் புகள் 109° 28' கோணத்துடன் இருப்பதும் காட்டப்பட்டுள்ளன.



படம் 1.17

வளைய ஹெக்ஸேன் நாற்காலி வடிவம் பெறுதல்

கார்பன் அணுவினின்று பிணைப்புகள் வருகின்றன. எனவே, இவ்விதம் கூறப்பட்டமையால் ஒற்றை மாற்றுடைய சார்புப்

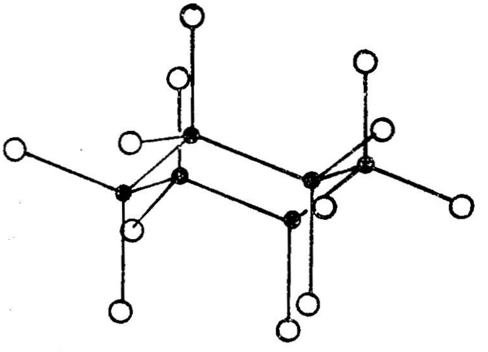
பொருளில் இருவித வடிவங்கள் இருக்கவேண்டும். அவைகளும் அவ் வண்ணமே பிரித்தெடுக்கப்பட்டன. மேலும், தலைகீழ் மாற்ற மானது, ஒன்றினின்று மற்றதாக மாற்ற இயலும். இவ்விரு வடிவங்களுக்கிடையேயுள்ள ஆற்றல் வேறுபாடானது. குறை வாக இருப்பதால், சாதாரண நிலையில் இவைகளைப் பிரித்தெடுக்க முடியாது. ஆனால், வடிவங்களின் ஆற்றல் வேறுபாடானது மிகுந்திருந்தால், ஒரு வடிவமானது, சமநிலைக் கலவையில் மிகுந்து இருக்கும். இந் நிலைக் குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேன் களில் காணப்படுகிறது.

மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேனின் அமைப்புவசத்தை விளக்குகையில், மாற்றானது எந்த கார்பன் அணு மீது உள்ளது என்பதோடல்லாமல், இரு ஹைட்ரஜன்களில், எந்த ஹைட்ரஜன் விலக்கப்பட்டு மாற்று இணைக்கப்பட்டது எனவும் கூறவேண்டும். செங்குத்தாக இருக்கின்ற H–அணுவினை E என்றும், சமமாய் இருப்பதை K என்றும் அழைப்போம். சில ஹேலஜன் (halogen) சேர்மங்களின் அமைப்புவசங்கள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

	உருகுநிலை	
இரு குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேன்	101°	1 (K), 4 (K)
இரு புரோமோ வளையஹெக்ஸேன்	111°	1 (K), 4 (K)
இரு அயோடோ வளைய ஹெக்ஸேன்	142°	1 (K), 4 (K)
டெட்ரா புரோமோ வளைய ஹெக்ஸேன்	185°	1 (K), 2 (K) 4 (E), 5 (E)
β–பென்ஸீன் ஹெக்ஸா குளோரைடு		1 (K), 2 (K) 3 (K), 4 (K) 5 (K), 6 (K)
β-பென்ஸீன் ஹெக்ஸா புரோமைடு		1 (K), 2 (K) 3 (K), 4 (K) 5 (K), 6 (K)

பல இடங்களில், உருவமைப்பு சரியாகத் தெரியாவிடினும் நவீன விளிம்பு வளைவுமுறை மூலம் சந்தேகத்துக் கிடமின்றி ஒரே முடிவு வரலாம். சில சேர்மங்களில், (உ.ம்) ∂–பென்ஸீன் ஹெக்ஸாகுளோரைடு, முடிவு சரியாகத் தெரியவில்லை. புற வெளித் தொகுதியை நிர்ணயிக்கும் எக்ஸ் கதிர் படிக ஆய்வு முறை பயன்படாமல், படிக அமைப்பை முழுவதுமாக நிர்ண யிக்கும் முறை அவசியமாயிற்று. ஹாலஜன் சார்புப் பொருட் களில் (derivatives) புறவெளி நிலையானது பல உருவமைப்புக் களை விளக்குகிறது. 1, 3–டைஹேலைடுகள், இரண்டு ஹாலஜன்

E நிலையிலிருக்கும்போது, இவ்விரு அணுக்களும் 2·5 Å க்குள் நெருங்கி வருவதால், இவ்வடிவம் இரு குளோரைடுகளுக்குப் பொருந்திவராது என்றும், இரு புரோமைடுகளுக்கும், இரு அயோடைடுகளுக்கும் இந் நிலை இல்லையென்றும் கொள்ள வேண்டும்.



படம் 1-18

வளைய ஹெக்ஸேன் நாற்காலி வடிவம் பெறுதலைக் குறிக்கும் மாதிரி

எனவே, ஒற்றை மாற்றுடைய சேர்மங்கள் நமது கவனத்தைக் கவர்வனவாக உள்ளன. குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேனின் எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைய அமைப்பினை அறியும் ஆய்வுகள், (K) அல்லது (E)வடிவமா என்று நிர்ணயிக்கமுடியாததாய் உள்ளது. தற்போது அவ்விதத் தொல்லை இல்லை. நவீன முறைப்படி, ஃபோட்டோமீட்டரைப் பயன்படுத்தி, ஹைட்ரோகார்பனுக்கும், ஒரு ஹேலஜன் சார்புப் பொருளுக்கும் தனித் தனியே வளைகோட்டினைப் பெறலாம். இவ்விதச் சேர்மங்களுக்கு மூலக்கூறு சிதறல்; :கோடுகள் பெறப்பட்டு, கோடுகளுக்கிடையேயுள்ள வேறுபாடானது, வரைபடத்தில் காட்டப்படுகிறது. பின்னர் ஃபூரியர் ஆய்விற்கும் உட்படுத்தப்படுகிறது. அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள தூரம் ஹேலஜன் சேர்மத்தினைப் பயன்படுத்திக் கிடைத்த கோட்டில் தெளிவாகவும், ஹைட்ரோகார்பன் கோட்டில் தெரியாமலும் இருக்கின்றது. Cl–C இவற்றிற்கிடையே உள்ள தூரமானது கோட்டின் உச்சியைக்குறிக்கும். Cl–C தூரமானது, (K), (E) வடிவங்களுக்கு உண்டெனினும், வளைகோடானது (K) வடிவத்திற்கும், (E) வடிவத்திற்கும் சிறப்பு அம்சம் பொருந்திய தன்மையினையுடைய உச்சியைத் தனித் தனியே கொடுக்கும். எனவே எந் நிலையிலும், K மூலக்கூறுகளானவை, E மூலக்கூறுகளை விட, அதிகமாய் இருக்கும். இவ்விருவடிவங்களுக்கிடையேயுள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு மிகுந்து

சமநிலைக் கலவையில், ஒரு வடிவம் மிகுந்திருக்கும். (K) வடிவம் குறைந்த ஆற்றலையும், நிலைத்தன்மை கூடிய நிலையையும் கொண்டு இருப்பதால், மற்ற ஹேலஜன் அணுக்களைப் புகுத்துவதனுல் விளையும் சார்புப் பொருட்களின் நிலைத்தன்மையை ஒப்பிடமுடிகிறது. எனவே, K இருப்பிடத்தில் மாற்றினை, E இருப்பிடத்தை விடப் புகுத்துவது எளிதாகிறது.

புரோமோ வளைய ஹெக்ஸேன், இரு அயோடோ வளைய ஹெக்ஸேன்கள் முறையே 1 (K), 3 (K) அமைப்புவசங்களைக் கொண்டிருக்கிறது. திரவநிலையிலுள்ள இரு புரோமைடு சேர்மமானது அறை வெப்பநிலையில் (room temperature) 1 (K), 4 (E) வடிவத்தைக் கொண்டிருக்கிறது என்று எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைய முறை மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.

குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேனில் குறிப்பிட்டது போல, வளைய ஹெக்ஸேனின் வளைய மாற்றமானது, ஹைட்ரோ கார்பனிலும் அதன் சார்புப் பொருள்களிலும் எதிர்ப்பார்க்கப் படுகிறது. மூலக்கூறுனது, முவ்விணை அச்சுநிலையில் நேராக இருக்கும் போது, 1,3, 5, கார்பன் அணுக்கள் மற்ற கார்பன் அணுக்களைத் தாங்கியுள்ள தளத்தின் மீது 0·5 Å தூரத்தில் இருக்கும். மற்றநிலையில், 0·5 Å மேற்குறிப்பிட்ட தளத்திற்குக் கீழே இருக்கும், ஹைட்ரோ கார்பனை எடுத்துக் கொள்ளும் போது, வடிவங்கள் மாற்றத்திற்குப் பிறகும் ஒரே விதமாகக் காணப்படுவதால், நாற்காலி வடிவம் புள்ளியியல் கணக்குப்படி இரு மடங்காகிறது. K-பிணைப்புகள், E-பிணைப்புகளாக மாறுவதால், சார்புப் பொருட்களுக்கு மேற்கூறிய உண்மை பொருந்தாது. வடிவ மாற்றமானது, இரு வேறு உருவமைப்புகளைக் கொடுத்த போதிலும், ஆற்றல் வேறுபாடானது குறைந்திருக்கும் போது, இவற்றைத் தனித்தனி அமைப்பு கொண்டவை எனக் கருத முடியாது. குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேனைப் பொருத்த மட்டில், ஆற்றல் வேறுபாடு மிகவும் அதிகமாக உள்ளதால், திரவநிலையிலோ அல்லது வாயுநிலையிலோ ஒரு வடிவமானது இல்லாதிருப்பதைக் காணலாம். 1, 3 இருப்பிடங்களில் E அணுக்களாக இரு ஹேலஜன் அணுக்களிருக்கையில், கொள்ளிட காரணங்கள் உருவமைப்பு ஏற்படுவதைத் தடுக்கின்றன.

சில இடங்களில், வடிவ மாற்றத்திற்குப் பிறகு ஹைட்ரோ கார்பனைப் போல், ஒரே விதமான அமைப்புவசங்கள் உண்டாவதைப் பார்க்கலாம். இதற்கு 1, 2, 4, 5, டெட்ரா புரோமைடை உதாரணமாகக் கூறலாம். இம் மூலக்கூறு இரு சீர்மையச்சுக்

கொண்டதாக உள்ளதால் இதன் ஆடி நிழலினின்று (mirror image) வேறுபட்டுள்ளது. வளைய வடிவ மாற்றமானது, d–வடிவத்தை l–வடிவமாகவும், பின்னதை முன்னதாகவும் மாற்றும், மாதிரியைக் கொண்டு ஆராய்ந்ததில், மேற்கண்ட உண்மை நன்கு பொருந்தவில்லை. அதாவது, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய வடிவங்கள் நிலைத்தன்மை கூடியதாக இருக்கவேண்டும்.

1,2; 1, 4–இருமாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்களை எடுத்துக் கொண்டால் K, K (= E, E) வடிவமானது மறுபக்க சேர்மம் எனவும், K, E வடிவத்தை ஒருபக்க சேர்மம் எனவும் அழைக்கிறோம். 1,3–சேர்மத்தை எடுத்துக் கொண்டால் E, E வடிவமானது, கொள்ளிடக் காரணங்களுக்காக விலக்கிக் கொள்ளப் படுகிறது. மறுபக்க க்வின்டால் (1, 4–வளைய ஹெக்ஸேன் டையால்) எக்ஸ்—கதிர் படிக ஆய்வு முறையால், நடுச்சீர்மையச்சு கொண்ட உருவமைப்பில் உள்ளதென்றும், அவ்வுருவமைப்பானது, K, K (E, E) உருவமைப்பு ஆகும் எனக் குறித்துள்ளனர். 1,4–இருமாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்களை மேற்கண்ட உண்மை உறுதிப் படுத்தும். கரைசலில் 1, 4–வளைய ஹெக்ஸாடையோனின் இருமுனை திருப்புத்திறன் தரவுகள், மின் திருப்புத்திறன் இம் மூலக்கூறில் இருப்பதை உணர்த்திற்று. எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு ஆய்வானது, இம் மூலக்கூறின் சீர்மை அமைப்பை விளக்கியதுடன், நாற்காலி வடிவ கார்பன் பின்னணியைக் கொண்ட டைக்கீட்டோனுக்கு இது எதிர்க்கப் பட்டது. சிறிதளவு ஈனாலாக்குதல் (enolization) கரைசலில் ஏற்படுவதனுல், இருமுனை திருப்புத்திறன் காணப்படுவது கண்டறியப்பட்டது.

2. அமைப்பை அறிய உதவும் இயற்பியல் முறைகள்

(Physical methods in the determination of structure)

2–1. எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு (Electron Diffraction)

வாயுக்களை ஆய்வதற்கு இம் முறை உதவுகிறது. மேலும், (1) சேர்மத்தின் முழு அமைப்பைப் பற்றி அறிந்து கொள்ள இம் முறை உதவுகிறது. நிலைத்தன்மைக்கூடிய அளக்கக்கூடிய ஆவி அழுத்தமும் கொண்ட எந்த சேர்மத்தையும் வெப்பப்படுத்தி, வாயு நிலையில் அதனை ஆராயலாம். வாயு நிலையில் மூலக்கூறின் எல்லாவிதமான நெறிபடுத்தல்களும் (orientations) அடங்கியிருக்கும். எலக்ட்ரான் கதிரானது மூலக்கூற்றை ஊடுருவிச் செல்லும் போது விளிம்பு வளைவுப் பட்டையானது ஏற்படுகிறது. இது மூலக்கூற்றுச் சிதறலினாலும் (molecular scattering) அணுக்களின் சிதறலினாலும் ஏற்படுகின்றது. அணுச் சிதறல் வளைவுக் கோட்டில், மூலக்கூற்றுச் சிதறலின் பிரதிமங்களை சிறிய உச்சிகளைக் கொண்டு கண்டறியலாம். எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு கோட்டினைப்பற்றிய அறிவானது, இரு அணுக்களுக்கு கிடையேயுள்ள ஒப்பிடத்தக்க தூர நிகழ்ச்சித் தகவினைப் பொறுத்து அமையும்.

1,2–இரு குளோரோ ஈதேனின் கோட்டினை ஆராயும்போது, இரு கார்பன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள இரு முகக் கோணமானது 'காஷ்' வடிவத்தில் 120° என்றில்லாமல், சற்றுக் கூடுதலாக இருப்பது தெரிந்தது. மேலும், அடுத்தடுத்தான அறிவிற்கேற்ற அமைப்புகளை ஆராய்வதே எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவின் நோக்கமாகும். இவ்வாராய்தல் மூலக்கூறின் உருத்திரிந்த நிலையை கண்டறியவும் பயன்படுகிறது. வளைய ஹெக்ஸேனின் வளையமானது சற்று நீண்டு, C–C–C கோணமானது நான்முகக் கோணமாக இல்லாமல் 111·5° இருப்பதை அறிந்தனர். அலி

ஃபாட்டிக் சேர்மங்களில் கோண அளவானது காணப்பட்டு, நுண்ணலை நிறநிரலால் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளன. உறுதியுள்ள மூலக்கூறில் அச்சுநிலை ஹாலோ வளைய ஹெக்ஸேனனது குறைந்த வான்டர்வாலின் எதிர்ப்புச் சக்திகளுக்கு உள்ளாகி, ஹாலஜனின் C–X பிணைப்பானது குறுக்கீட்டைத் தடுப்பதற்காக வளைந்திருப் பதும் காணப்பட்டது. இவ் வளைவானது Clக்கு 6·3° எனவும் Br-க்கு 7·7° எனவும் காணப்பட்டுள்ளது.

n– ஹெக்ஸேனும், அதனுடைய வரிசைகள் அனைத்தும் எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவுமூலம், உறுதியானவையல்ல என்றும், மாறு அமைப்புவசத்துடனும் காஷ் அமைப்புவசத்துடனும் நிரவியிருக்கிறதென்றும் அறிந்தனர். இதுபுள்ளியியல் மூலமும் காணப்பட்டது*.

2–2 புறச்சிவப்பு நிறநிரல் (Infrared Spectrum)

மூலக்கூறின் அமைப்புவசத்தினைக் கண்டறிய மேற்கண்ட ஆய்வு உதவுகிறது. ஒரு எலக்ட்ரான் மட்டத்திலிருந்து மற்றொரு மட்டத்திற்கு தாவுதல் எலக்ட்ரானுல் நிகழ்த்தப்படுவதோடல்லாமல் சுழற்சி மட்டங்களிலும், அதிர்வுமட்டங்களிலும், ஒரே மட்டத்திற்குள்ளேயும் ஏற்படுகின்றன. இந்தத் தாவுதல்களுக்கு வேண்டிய ஆற்றலானது குறைந்தளவோடு புறச் சிவப்பு ஒளியின் அலைவு எண்ணின் அளவை ஒத்திருக்கும். அதிர்வுகள் தாவுதல் களுக்கு உட்படுகின்றதற்குத் தேவைப்படும் ஆற்றல் அருகிலிருக் கும் புறச் சிவப்புப் பகுதியின் ஆற்றல் அளவை ஒத்திருக்கும். சுழற்சித்தாவுதல்களுக்குத் தேவைப்படுகின்ற ஆற்றல் தொலைபுறச் சிவப்புப் பகுதியையும், மைக்ரோ அலைப்பகுதியின் அளவுகளையும் ஒத்திருக்கும். மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கையை பொறுத்து, அதிர்வுகள் பலவிதமாக ஏற்படுகின்றன.

பிணைக்கப்பட்ட இரு அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள அதிர்வை நீட்டல் அதிர்வு என்பர். இவ்வதிர்வுகள் சிறப்பு அம்சம் பொருந்திய உச்சிகளை வரைப்படத்தில் பிணைப்பினைப் பொறுத்துக் கொடுக்கும். நேரிடையாகப் பிணைக்கப்பட்ட அணுக்களின் நிறை

* மறுபக்க 1, 4- இரு குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேனனது சமமான அளவில், இரு அச்சுநிலை, இரு குறுக்குத்திசை அமைப்புவசங்களுடன் இருப்பது ஏற்கெனவே காட்டப்பட்டுள்ளது. மேலும, n-பியூட்டேனனது 60% மாறுபக்கத்திலும், 40% 'காஷ்' வடிவத்திலும் உள்ளது. n-புரோபைல் குளோரைடானது காஷ் அமைப்பு வசத்தில் மிகுந்துள்ளதையும் கவனிக்கவேண்டும். வளைய பியூட்டேனில், வளையமானது தளத்தில் இல்லாமல் C-C தூரமானது மிகுந்துள்ளதையும் விளிம்பு வளைவு ஆய்வு எடுத்துக்காட்டியுள்ளது.

யையும், பிணைப்பின் வலிவையும், கொண்டு நீட்டல் அலைவு எண்கள் அமைந்திருக்கும். நீட்டல் அதிர்வு களோடு, வளைந்த அதிர்வுகள், முறுக்கிய அதிர்வுகள் உள்ளன. நீள வரிசையில் இல்லாத அணுக்களைச் சார்பாகக்கொண்டு மேற்சொன்ன அதிர்வுகள் 1600 செ.மீ.$^{-1}$ அலைவு எண்களில் உண்டாகின்றன. புறச் சிவப்புப் பகுதியை இருவிதமாகப் பகுத்து ஒரு பகுதியை 4000—1500 செ.மீ.$^{-1}$ எனவும் [இப் பகுதியில் குறிக்கத்தக்க மேடுகளைக் கொண்டுத் தொகுதிகளின் தனித்தன்மையை அறியலாம் — [இரண்டாம் பகுதியானது 1500 செ.மீ.$^{-}$650 செ.மீ.$^{-1}$ எனவும் கொள்ளலாம். [இப் பகுதியில் நீட்டல் முதலிய அதிர்வுகள் குறிக்கப் பெறுகின்றன. இப் பகுதியை 'விரல் பதிப்புப் பகுதி' (finger print region) எனவும் அழைப்பர். ஒரு சேர்மத்திற்கும் மற்றொரு சேர்மத்திற்கும் இப் பகுதி வேறு பாடு அடைகிறது.

அமைப்புவச ஆய்விற்கு உண்டாகும் பயன்கள்

ஒவ்வொரு அமைப்பு வசமும், புறச் சிவப்பு நிறநிரல் கொண்டதாகவும், உச்சி இருப்பிடங்களும், மற்றவற்றிலிருந்து மாறுபாடு கொண்டதாகவும் இருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, குறுக்குத்திசை: ஃப்ளூரோ வளைய ஹெக்ஸேனின் C–F பிணைப் பானது 1062 செ. மீ$^{-1}$ ஆற்றல் எண்ணில் உறிஞ்சல் நடை பெறுகிறது. அச்சுநிலை மாற்றியானது 1129 செ. மீ. ஆற்றல் எண்ணில் C–F பிணைப்பானது அதிர்வடைகிறது. இது போன்ற பலவித எடுத்துக்காட்டுகளைக் காணலாம். ஒரு மூலக்கூறானது எந்த அமைப்புவசத்திலுள்ளது என்பதையும், கலவையாக இருப்பின், அமைப்புவசங்களின் விழுக்காட்டினையும். அறிய உதவுகிறது. வளைய ஹெக்ஸேனின் எடுத்துக்காட்டுகளை பின்வரும் (2–1) பட்டியலில் காணலாம்.

பட்டியல் 1–2

சில வளைய ஹெக்ஸைல் அமைப்பு வசைகளின் புறச் சிவப்பு நீட்டலலைவு எண்கள்

		புறச் சிவப்பு அலைவு எண்	
$C_6H_{11}X$-ல்	பிணைப்பு	குறுக்குத்திசை	அச்சுநிலை
X			
D	C – D	2174	2146
F	C – F	1062	1129
Cl	C – Cl	743	688
Br	C – Br	685	658
Br	C – Br	709	685
I	C – I	654	638

2–3. இராமன் நிறநிரல் (Raman Spectra)

இராமன் நிறநிரலானது புறச்சிவப்பு நிறநிரலின் பகுதியைத் தழுவியிருந்தாலும், பெறப்படுகின்ற விதம் தனி என்பதைக் குறிப்பிடவேண்டும். மூலக்கூறினுல் ஏற்றுக்கொள்ளப்படாத அலைவு எண் உடைய மாஞே குரோமாட்டிக் ஒளிக்கற்றையை அதன் திரவநிலையின் ஊடே பாய்ச்சப்பட்டு செங்கோண அளவில் சிதறப்பட்டு வரும் ஒளிக்கற்றையானது ஆராயப்படுகையில் பல கோடுகள் உண்டாகும். நடுக்கோட்டின் அலைவு எண்ணைப் பூஜ்யம் எனக் கொண்டு மற்ற கோடுகளின் எண்ணை செ. மீ.$^{-1}$-ல் அளப்பர். சேர்மங்களின் தன்மைக் கேற்ப, இராமன் நிறநிரலானது வேறுபடும். இதுவும் விரல் பதிப்புப் பகுதியிலுள்ளது. புறச் சிவப்பு நிறநிரலாய்வு. இராமன் நிறநிரலாய்வுக்கு நிரப்பமாகும் (complimentary). சில அதிர்வுகள் முன்னதில் குறிக்கப் பெறுமாஞல் பின்னதில் குறிக்கப்பெறுவதில்லை.

கலவையிலுள்ள அமைப்புவசைகளின் எண்ணிக்கையை அறிய இராமன் நிறநிரலாய்வைப் பயன்படுத்தலாம். உதாரணமாக, மறுபக்க 1, 4 இரு ஹாலோ வளைய ஹெக்ஸேனுனது திடநிலையில் இரு குறுக்குத்திசை அமைப்புவசத்திலேயே உள்ளது என்றும் கரைசலில் இருகுறுக்குத்திசை இரு அச்சுநிலை அமைப்புவசைகளுக் கிடையே சமநிலை இருக்கிறது என்றும் கண்டறியப்பட்டது. சிறப்பு அம்சம் பொருந்திய இராமன் கோடுகளின் அடர்த்தியைக் கொண்டு இரு மாற்றிகளின் ஆற்றல் வேறுபாட்டினைக் கண்டறியலாம்.

2–4. நுண்ணலை நிறநிரலாய்வு (Microwave Spectroscopy)

இப் பகுதியில் அலை நீளமானது 1 மீ.மீ.-லிருந்து பல கி.மீ. வரை வரையறுக்கப்பட்டுள்ளது. இம் முறை குறைந்த பயன்களை நல்குவதோடு, வாயுக்கள் குறைந்த அழுத்தத்திலும் இருக்க வேண்டும் (0·001)-லிருந்து 0·1 மீ.மீ, மெர்குரி). மேலும் சேர்மங்கள் இருமுனைத் திருப்புத்திறம் கொண்டவையாக இருக்க வேண்டும். இப் பகுதியில் சுழற்சித் தாவுதல்களின் ஆற்றல்களைக் காணலாம், இவண் காணப்படும் உச்சிகள் தொகுதிகளின் தனித் தன்மையைக் காட்டுவதாக இராது. நுண்ணலை நிறநிரலாய்வு மூலக்கூறுகளின் அளவையும், அமைப்பையும் முக்கியமாகக் கண்டறியப யன்படுத்தப்படுகிறது.

சுழற்சி மட்டங்கள் திருப்புத்திறன் நிலைமத்தைப் பொறுத்துள்ளது. இவைகளை உச்சிகளின் இருப்பிடங்களின்று அறியலாம். இதனின்று பிணைப்பு தூரம், கோணங்கள் இருமுனைத் திறப்புத்

திறங்கள் சுழற்சி ஆற்றல் தடைகள் முதலியவற்றை அறியலாம். உள்ளீடு சுழற்சிக்கான நிலைத்தடை ஆற்றலானது. நுண்ணலை நிறநிரலாய்வின் மூலம் சரியாகக் கணக்கிடப்பட்டு, அமைப்புவச ஆய்விற்குத் தகுந்த மதிப்புகளை வழங்கி உதவிபுரிகிறது. ஈதைல் குளோரைடைக்கு இதன் மூலம் நிர்ணயம் செய்யப்பட்ட அள வானது $3{\cdot}560 \pm 0{\cdot}012$ கி. கலோரிகள்/கி.மு.கூ. (ஈதேனின் அமைப்பு கொண்டு நிர்ணயம் செய்யப்பட்ட அளவு $3{\cdot}04$ கி. கலோரிகள்/கி.மு.கூ.)

2–5. புற ஊதா நிறநிரலாய்வு (Ultra Violet Spectroscopy)

இந் நிறநிரலானது எலக்ட்ரான்களின் மட்டம் தாவுதலின் பண்பினுல் ஏற்படுகிறது. இதன் ஆற்றலானது புற ஊதா, முன் புற ஊதா, 'விஸிபில்' பகுதிகளின் அலைவு எண்களை ஒத்திருக்கும், எலக்ட்ரான்களின் நிறநிரலானது ஒன்று அல்லது பல சீரிய உச்சி களைக் கொண்டிருக்கும். இவை ஒவ்வொன்றும் எலக்ட்ரானின் மட்டந்தாவும் நிகழ்ச்சியினுல் ஏற்பட்டவை. உச்சியின் உயர மானது மூலக்கூறுகள் எத்துணையளவு தாவுதலில் பங்கெடுத்துக் கொள்கின்றன என்பதைப் பொறுத்தும், 'log ϵ'-க்கு நேர் விகிதத் திலும் இருக்கும். இவண் ϵ-யானது அழிவு எண் என அழைக்கப் படும்.

$$\epsilon = \frac{E}{C \times l}$$

இங்கு C-ஐ கி.மு.கூ./லிட்டரில் குறிக்கப்படவேண்டும்.

l என்பது செல்லின் நீளத்தை செ. மீ.-லும் குறிக்கவேண்டும் மேலும், $E = \log \frac{i_0}{i}$

இங்கு i_0 = படும் ஒளிக்கற்றையின் அடர்வினையும் i = கடத்தப் பட்ட ஒளிக்கற்றையின் அடர்வினையும் E என்பது உறிஞ்சப் பட்ட ஒளிக்கற்றையின் அடர்வினையும் குறிக்கும். உச்ச அலை நீளமானது λ எனக் குறிக்கப்பெறும். இது கோட்டின் உச்சி இருப்பிடத்தைக் குறிக்கும். புற ஊதாக் கதிர் உறிஞ்சப்பட்ட உச்சியானது எலக்ட்ரான்கள் கடைநிலை மண்டலங்களிலிருந்து பெரிய மண்டலங்களுக்கு தாவுதல்களைக் குறிக்கிறது. இதற்குத் தேவைப்படுகின்ற ஆற்றலானது மண்டலங்களின் தன்மையைப் பொறுத்ததுடன் மூலக்கூறின் மற்றப் பண்புகளை இரண்டா வதாகப் பொறுத்தது. எனவே, இரு பிணைப்பினைக் கொண்ட C=C போன்ற எளிய தொகுதியானது குறிப்பிட்டப் பகுதி

கட்குள் கோட்டினைக் கொடுக்கும். இப் பகுதியில் உறிஞ்சலைப் பண்பாகக் கொண்ட தொகுதிகட்கு 'நிறந்தாங்கிகள்' (chromophores) என்று பெயர்.

ஒரு நிறந்தாங்கியானது, குறிப்பிட்ட அலை நீளத்தில் உறிஞ்சலை நிகழ்த்துமாயின், தொகுதியானது இணைக்கப்பட்டவுடன் முன்னதன் உறிஞ்சல் அதிக அலைநீளத்தில் இப்போது ஏற்பட்டால் 'பாத்தோ நிற நகர்வு' (bathochromic shift) உண்டானது எனக் கூறுவர். எதிர்மறையானவிளைவு ஏற்படின் அஃதாவது, உறிஞ்சல் குறைந்த அலை நீளத்தில் நிகழுமாயின், இதை 'ஹிப்ஸோ நிற நகர்வு' என்பர் (hypsochromic shift).

வளைய ஹெக்ஸனோன்களில், அச்சுநிலைத் தொகுதியானது புற ஊதா நிறநிரலில் 'பாத்தோ நிற நகர்வை' உண்டாக்குகிறது. குறுக்குத்திசைத் தொகுதியானது 'ஹிப்ஸோ நிற நகர்வை' உண்டாக்குகிறது. கீழ்கண்ட பட்டியலில் ∝ இருப்பிடத்திலுள்ள சில தொகுதிகளின் தன்மைக் கேற்ப ஏற்படும் மாறுதல்களைக் கொடுக்கிறது.

பட்டியல் 2–2

∝-மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸனோன்களின் $\Delta\lambda$ உச்சம் (280 mμ பட்டை)

∝ மாற்று	அச்சுநிலை	குறுக்குத்திசை
Cl	22 mμ	−F mμ
Br	28	−5
OH	1 F	−12
OAC	10	−5

2–6. X-கதிர் விளிம்பு வளைவு (X-ray Diffraction)

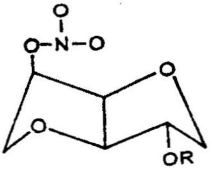
X-கதிரைப் பொருண்மத்தின் வழியாகச் செலுத்தும்போது அணுக்களிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் கதிர்வீச்சைச் சிதறச் செய்கின்றன. படிகத்திலுள்ள அணுப் பொருண்மத்தின் சிதறல் பண்பானது இருப்பிடத்தை ஆவர்த்தனமாகக்கொண்டு இருக்கும். எனவே, சீரான சிதறல்கள் எல்லாம் ஒன்றுடன் ஒன்று பொருந்தி, விளிம்புப் பட்டையைக் கொடுக்கும். படிகத்தின் நீளவரிசைக் கட்டுப்பாடானது முப்பரிமாண விளிம்புக் கிற்றணியைக் கொடுக்கிறது. அங்கக மூலக்கூறுப் படிகங்களின் அணிக்கோவைக் கிடையேயுள்ள தூரம் $\simeq$ 5 to 50Å வரை இருக்கும். எனவே, அலை

நீளம் 1Å கொண்ட X-கதிர்கள் படிகத்தின் விளிம்பு வளைவு ஆய்விற்கு ஏற்ற ஒளிக்கற்றையாகப் பயன்படுகிறது. விளிம்பின் போது ஏற்படும் வளைவை ஃப்ராக் சமன்பாடு கொண்டு அறியலாம்.

$$2 \partial \sin\theta = n\lambda$$

இவண், λ என்பது X-கதிரின் அலைநீளத்தையும், θ என்பது படிகத்தின்மீது பட்ட பிறகு பிரதிபலிக்கப்பட்ட கதிரின் கோணம் என்பதையும் $n = 1, 2, 3, 4$ என்றும் குறிக்கும். அணிக் கோவைத் தளத்திலிருந்து கதிரானது பிரதிபலிக்கப்பட்டது எனக் கொண்டு ஃபராக் சமன்பாட்டை (Bragg equation) நிறுவலாம்.

அமைப்புவசங்களைப்பற்றிய முடிவுகள் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற அணுக்கள் இருப்பின், சரியாகத் தெரியவந்தன. 2–O–(p–புரோமோ பென்ஸீன் சல்ஃபானில்) –1, 4; 3, 6 இரு அன்ஹைடிரோ–D–க்ளூசிடால்–5 நைட்ரேட் [2–O–(p–bromo benzene sulphonyl)–1, 4; 3, 6–dianhydro–D–glucitol–5 nitrate] சேர்மத்தின் படிக அமைப்பானது இருமூலக்கூறுகளும் சீர்மையற்ற நிலையில் ஒரே அமைப்புவசத்திலிருப்பதைக் கண்டனர். அமைப்பில் வேறுபட்ட பின்னுள்ள தொகுதிகள் சமமான அமைப்பு



2-.O (p-புரோமோ பென்ஸீன் சல்ஃபானில்) 1, 4; 3,6–இரு அன்ஹைடிரோ Dக்ளூசிடால்-5 நைட்ரேட்

வசத்திலுள்ளன. இந்நிலையானது அதிர்வடையும் தொகுதிகட்கும் ஆக்ஸிஜன் அணுவுக்கும் இடையே இடைப்பட்ட சக்திகள் உள்ளன என்பதைத் தெரிவிக்கிறது. மேலும், O–O தூரமானது 2·90Å என்று காணப்பட்டுள்ளது. C_5'–C_4' பிணைப்பின் இடையேயுள்ள ரிபோஸ் (ribose) சேர்மத்தின் அமைப்புவசமானது மறுபக்க காஷ் வடிவமாகும் இருமுகக் கோணமானது 30-க்குள் பொருந்தி வருகிறது.

எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு மூலம் வளைய டெக்கேனின் வளையமானது, மாதரிகள் மூலம் காட்டியதுபோல், கிரீட அமைப்பைக் கொண்டதாக இல்லாமல், அமைப்புவசமானது C_2H சீர்மையைக் கொண்டதாக உள்ளது. XY தளத்திற்கு மேலும், கீழும் 3H அணுக்கள் வான்டர்வாலின் துரத்திற்குள் (2·8Å) உள்ளன. நான்முகக் கோண அளவிலிருந்து C–C–C

பிணைப்புக் கோணமானது குறைந்திருப்பதும் காணப்பட்டது. பிணைப்புக் கோண முறுக்கும், 'டிரான்ஸ் அனுலார்' (trans-anullar) எதிர்ப்பும் வளைய முறுக்கினை நடுத்தரமான அமைப்புடைய வளையங்கள் ஏன் கொடுக்கின்றன என்பதைத் தெரிவிக்கின்றது. மேலும் இதனைப் பட்டியலிலும் காணலாம்.

அசாதாரணமான பிணைப்புக் கோணமும், 'டிரான்ஸ் அனுலார்' குறுக்கீடும் மூலக்கூறு மாதிரிகளைப் போல் செய்யப்பட்ட வளைய டெக்கேனின் அமைப்புவசத்தை அடைய முடியாமல் செய்து விடுகிறது. வளைய டெக்கேனின் X-கதிர் ஆய்வின் மூலமாக, வளையக்குறுக்கம் இருந்தபோதிலும், அமைப்புவசத்தின் நிலை ஆற்றலானது அதிகமாக இருப்பது காணப்பட்டது.

2-7. கரு காந்த உடன் இசைவு (Nuclear Magnetic Resonance)

சில அணுக்களின் கருக்கள் சுழலும் தன்மை படைத்தவை. சுழற்சி எண் (i) *1*, *3/2*...... உடையனவாக இருக்கையில், கருக்கள் மின்சுமை உடையதாக இருப்பதால் சுழற்சியானது காந்த மண்டலத்தையுண்டாக்கி, சிறு காந்தத்தைப்போல் இருக்கிறது. வெளிப்புற காந்த மண்டலத்திற்கேற்ப, கருவானது உடன் இசைவு அடைகிறது. ஒவ்வொரு கருவும் கொடுக்கப்பட்ட ஆற்றலில் $2i+1$ நெறிபடுத்தல்களைக் கொண்டுள்ளது. இவ்வாற்றலானது குவான்டங்களாக உருவகத்படுத்தப் பட்டுள்ளன. மேலும், நெரிபடுத்தல்களுக்கிடையே கருவானது வெளிப்புற ஆற்றலைப் பயன்படுத்தி 'தாவுதல்களை' நிழ்த்துகிறது.

ஹைட்ரஜன் எண்ணின் சுழற்சி எண் $(i)=\frac{1}{2}$ ஆனதால், இதற்கு இரண்டு நெறிபடுத்தல்கள் உள்ளன. (*1*) புரோட்டானது, வெளிப்புற காந்த மண்டலம் செல்கின்ற திசையிலோ அல்லது அதற்கு எதிர்மறையான திசையிலோ அமைந்து இருக்கலாம். மண்டலத்தின் செல்லுதிசையிலிருந்து, எதிர்த்திசைக்குத் திருப்புவதற்கு, வெளிப்புற காந்த ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. அக் காந்த வலிவு *10,000* லிருந்து *1,00000* காஸ் (gauss)-ஆக இருக்கலாம். [10லிருந்து 16 வரை மெகாஸைக் கிள்ஸ்/ நொடி கதிர் வீச்சுத் தோன்றுகிறது.]

இப் பகுதியானது ரேடியோ அலைவு எண்ணின் வரிசையில் உள்ளது. மேற்கண்ட மாறுதல் நிகழும் பொருட்டு தேவைப்படுகின்ற ஆற்றலானது ரேடியோ அலைவுமானியைக் கொண்டு குறிப்பிட்ட அலைவு எண்ணில் விடப்படுகிறது. காந்த மண்டல

மானது சிறிது சிறிதாக வேறுபடுத்தப்பட்டு, புரோட்டானின் திசை மாறுதலுக்குத் தேவையான ஆற்றலைக் கொண்டு வர வேண்டும். இதுவே உடன் இசைவு எனப்படும். கொடுக்கப்பட்ட அலைவு எண்ணில், குறிப்பிட்ட காந்த வலிவில் 'தாவுதல்கள்' நிகழும். ரேடியோ அலைவு எண்ணைக் கண்டுபிடிக்கும் கருவிமூலம், பொருளானது வைக்கப்பட்டவுடன், உடன்இசைவு நிகழ்வதற்கான அறிகுறி தென்படும். மேற்கண்ட சோதனை முறையைப் பின் வருமாறும் செய்யலாம். வெளிப்புறக் காந்த மண்டலத்தின் வலிவினை நிலையாகக் கொண்டு அலைவு எண்ணை மட்டும் மாற்றலாம். புரோட்டான்களின் சூழ்நிலைக்கு ஏற்ப, உடன்இசைவுக்குத் தேவையான காந்த மண்டலத்தின் வலிவானது சமமாய் இருப்பதில்லை. இதனை அடிப்படையாகக் கொண்டே அங்கக மூலக் கூறுகள், கரு காந்த உடன் இசைவைக் கொண்டு ஆராயப்பட்டுள்ளன. பிற்கண்ட இரு முறைகள் பழக்கத்தில் உள்ளன. ஒன்று வேதி நுகர்வினைக் கொண்டது. மற்றொன்று இணைத்தல் நிலை எண் முறையாம்.

கருகாந்த உடன் இசைவு கொண்டு அமைப்புவசத்தினை ஆராய்தல்

ஒரு மூலக்கூறானது பல அமைப்புவசங்களில் இருக்கையில், ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றிற்கு மாறுதல் நிகழ்ந்த வண்ணமாக இருக்கிறது. இங்கு புரோட்டான், சிறியகால அளவிற்குள் பல இருப்பிடங்களை எடுத்துக் கொள்வதால் கரு காந்த உடன் இசைவு நிறநிரலானது சராசரியால் உண்டான கோடுகளைக் கொடுக்கும். இந்நிலை வரிசைச் சேர்மங்களுக்கு மட்டும் பொருந்தும். வளைய ஹெக்ஸேனில், ஒரு நாற்காலி அமைப்புவசத்திலிருந்து, மற்றொரு நாற்காலி வடிவத்திற்கு, மாற்றமானது விரைவாக நடைபெறுவதால் கரு காந்த உடன் இசைவு நிறநிரலில் ஒரே ஒரு உச்சி மட்டும் உண்டாகிறது, எடுத்துக் கொண்ட சேர்மத்தின் வெப்பநிலைக் குறைந்தாலோ, உள்ளீடு அமைப்பின் காரணமாக, வடிவ மாற்றங்கள் பாதிக்கப்பட்டாலோ ஒவ்வொரு அமைப்புவசத்தின் ஹைட்ரஜன் அணுவானது தனித்தனியே நிறநிரலில் தோன்றும். உதாரணமாக வளைய ஹெக்ஸேனானது — 110°C–வெப்பநிலைக்குக் குளிர வைக்கையில் இரு உச்சிகள் தோன்றுகின்றன. இங்கு வளைய ஹெக்ஸேன் நாற்காலி வடிவத்தில் உள்ளது. குறுக்குத்திசை ஹைட்ரஜன்கள், ஒரு உச்சியையும், அச்சுநிலை ஹைட்ரஜன்கள் மற்றொரு உச்சியையும் கொடுக்கிறது.

அச்சுநிலை, குறுக்குத்திசை புரோட்டான்கள் இரு வேறு இடங்களில் தோன்றும்போது, தனித்தனியே குறிக்கலாம். எப்படியென்றால்,அச்சுநிலை ஹைட்ரஜன்கள், குறுக்குத்திசை ஹைட்ரஜன்

களை விட அதிக வலிவுடைய ஆற்றல் மண்டலத்தில் உறிஞ்சலை நிகழ்த்தி உடன் இசைவு நடைபெறுகின்றது. இணைப்பு நிலை எண்ணனது (J), இரு அருகிலிருக்கும் அச்சுநிலை ஹைட்ரஜன் களுக்கு இரு குறுக்குத்திசை ஹைட்ரஜன்களை விடவும், அச்சுநிலை-குறுக்குத்திசை ஹைட்ரஜன்களுக்கிடையேயுள்ள எண்களைக் காட்டிலும் அதிகமாக இருக்கும்.

பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகளால், வேதி நகர்வானது (chemical shift) அமைப்புவச ஆய்விற்கு எவ்வண்ணம் துணை புரிகிறது என்பதைக் காணலாம். புரோமோ வளைய ஹெக்ஸேனில் புரோமினைத் தாங்கியுள்ள கார்பன் அணுமீதுள்ள புரோட்டான் புரோமினுல் மறைக்கப்படாமல் மற்ற புரோட்டான்களை விட சிறிய அறிகுறியைக் காட்டுவதால் இதனைத் தனியே தெரிந்து கொள்ளலாம். ஒருபக்க மறுபக்க 4–t- பியூட்டைல் புரோமோ வளைய ஹெக்ஸேன், குளோரோபாம் கரைசலில் ஆராயப்பட்டது. ஒரு பக்க மாற்றியானது 160·5 cps வேதி நகர்வையும் மறுபக்க மாற்றியானது 198cps வேதி நகர்வை யும் காட்டுவதன் மூலம் தெரிந்துகொள்ளப்பட்டன.

மற்ருெரு முறையான இணைப்பு நிலை எண் முறையில், இணைப்புப் புரோட்டான்களின் இணைப்பு எண்ணனது இரு முகக் கோணத்தைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது. இக்கருத்தானது அசைல் ஏற்றம் அடைந்த சர்க்கரைச் சேர்மங்களைக் கொண்டும், வழிப் பொருட்களைக் கொண்டும் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளன. ஒன்றுக் கொன்று அருகிலிருக்கும் கார்பன் அணுக்களின் இணைப்பு நிலை எண் (Ja,e), (Je,e) 224 cps என்றும் இரு அச்சுநிலை புரோட்டான் களிடையேயுள்ள இணைப்பு நிலை எண் s(Ja,a) = 529cps என்றும் காணப்பட்டுள்ளது.

வளைய ஹெக்ஸேனின் அமைப்புவசைகளின் நகர்வுக்கான தடை ஆற்றலானது உச்சிகளின் அமைப்பைக் கொண்டும், குறைந்த வெப்பநிலையில் எவ்வாறு உச்சியைக் கூறுபடுத்துகிறது என்பதைக் கொண்டும் அறியலாம். சேர்மத்தின் அமைப்பு வசை களின் கரு காந்த உடன் இசைவு நிறநிரலானது வெப்பநிலையைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது. மிகுந்தளவுடைய இரு அமைப்பு வசைகளின் ஆற்றல் வேறுபாட்டினைக் காண குணகமானது பயன் படுத்தப்படுகிறது. மாற்றமானது அமைப்புவசங்களின் கலவையால் கிடைக்கும் நிறநிரலானது சராசரி கால அளவை அடிப்படையாகக் கொண்டது. இந் நிறநிரலானது வெப்ப நிலையைச் சாராவிடில், அல்லது அமைப்புவசங்களுக்கிடையே யுள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு குறைவாக இருந்து வெப்பநிலை மாறு

பாடுகள் அமைப்புவசங்களின் எண்ணிக்கையை மாற்றுமல் இருக்கும் பட்சத்தில் அல்லது சுழற்சியானது பெரிதும் தடை பட்டால் ஒரே ஒரு மாற்றி மட்டுமே இருக்கும். எனவே, 1. குளோரோ —2— புரோமோ ஈதேன் சேர்மத்தில் C–C பிணைப் பானது சுழற்சியடைகிறது. 1,1- இரு ஃப்ளுரோ; 1,2- இரு புரோமோ, 2,2 இரு குளோரோ ஈதேனனது அறைவெப்பநிலையில் மீஸோ அமைப்புவசத்திலேயே இருக்கிறது.

2-8. ஒளிச் சுழற்றும் பிரிகைச் சக்தி (Optical Rotatory Dispersion

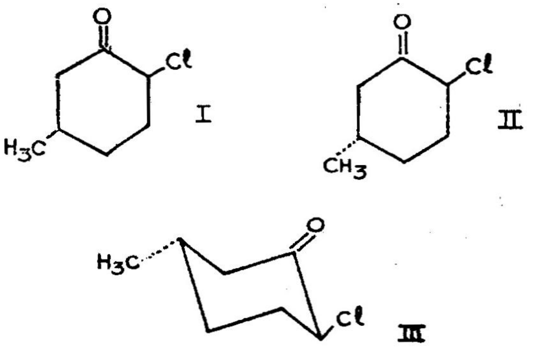
முன்னுரை:

அங்கக மூலக்கூறுகளின் பண்புகளை முழுவதுமாக விளக்க, அவைகளின் அமைப்பினைப் பற்றித் தெரிந்திருக்க வேண்டும். அஃதாவது, மூலக்கூறுகள் அலிஃபாட்டிக்கா, அரோமாட்டிக்கா, அவளையச் சேர்மங்களா என்பதையறிவதோடு, பல்வேறு தொகுதி கள் எந்த இருப்பிடங்களில் உள்ளன என்பதையும் அறித் வேண்டும். மேலும் கொள்ளிட வேதியியலைப் பற்றிய கருய தானது, உருவமைப்பு திட்டமாகத் தெரிந்து இருப்பின் அறிந்து கூறலாம். (α,β ஒருபக்க அல்லது மறுபக்கமா என்றும், ஸின் (syn) அல்லது மாறு அமைப்புவசங்களிலுள்ளதா என்றும் அறிய வேண்டும்). மேலும் தொகுதிகள் வளைய முடிவுகளிலோ, பக்கத் தொடரில் உள்ளனவா என்றும் கண்டறிய வேண்டும். இதோடு, (நாற்காலி, படகு, முறுக்கிய) அமைப்புவசங்களில் வளையம் உள்ளதா எனவும் அறிய வேண்டும்.

மறுபக்க –2–குளோரோ –5 மெதில் வளைய ஹெக்ஸனோனை எடுத்துக் கொண்டால், அமைப்பானது அவ்வளையச் சேர்மத்தின் வகையைச் சார்ந்தது எனவும் தொகுதிகளின் இருப்பிடங்களை Iஇல் காட்டியுள்ளபடி அறியலாம். உருவமைப்பை விளக்கினல் கொள்ளிட வேதியியலானது அறியப்படுகிறது. (II) குளோரின் 2–வது இருப்பிடத்திலும், மெதில் தொகுதி C–5யிலும் அமைப்பு வசமானது (நாற்காலி, படகு) வளைய ஹெக்ஸேனுடைய தாகவும் இருக்கும். (III)வது வாய்பாடானது வளைய கீட்டோ னின் அமைப்பையும், வேதியியலையும் காட்டுகிறது.

அங்கக மூலக்கூறுகளை ஆய்வதற்கு, இயற்பியல் முறைகளை வேதியியற் வல்லுநர்கள் கையாளுகின்றனர். புறச்சிவப்பு, புற ஊதா நிறநிரலைத் தவிர, கரு காந்த உடன் இசைவு, திண்ம நிறநிரல் ஆய்வுகளை, மூலக்கூறுகளின் அமைப்பையும் கொள்ளிட வேதியியலை ஆயவும், முன்னேறிய முறைகளாகப் பயன்படுத்து கின்றனர். மேலும், ஒளி சுழற்றும் பிரிகைச் சக்தி முறை மூலம்,

குறைந்த கால அளவில், குறைந்த பொருளைக் கொண்டுப் பயன் படத்தக்க செய்திகளை அறியலாம். இம் முறையானது சற்று சிக்கல் மிகுந்தது.

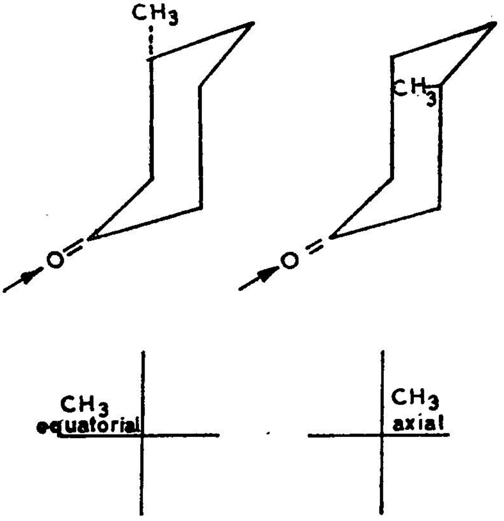


படம் 2-1

ஒளிச் சுழற்றும் பிரிகைச் சக்தி முறை மூலம், கிடைக்கும் வரைபடமானது, ஒளி சுழற்றும் வேறுபாடானது, ஒளியினுடைய அலைநீளத்தைப் பொறுத்து எவ்வளவுமாறுகின்றது என்பதைக் காட்டுகிறது. அஃதாவது, இம் முறையில் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையுடைய சேர்மங்களை மட்டுமே பயன்படுத்தலாம். இயற்கையில் அகப்படும் பல வளையச் சேர்மங்கள் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டிருப்பதால் இம் முறை, இச் சேர்மங்களில் சாத்தியமாகிறது. இம் முறையை செயலாக்குதலும் சுலபம். மிகுந்தஅடர்வு மிகுந்த ஒளிக் கற்றையானது பிரிசத்தின் ஊடே செலுத்தப்பட்டு, கிடைக்கின்ற மாறுே குரோமாட்டிக் கதிரை, பொருளைக் கொண்டுள்ள ஒளிவு முனைவுத் திருப்புமானியின் மூலம் (polarimeter) செலுத்த வேண்டும். இரு கதிர்களையும் கண்நோக்கு கொண்டு தீர்மானிக்க வேண்டும். ஒளிச் செல்லையும் (photo cell) பயன்படுத்தலாம். 230mμ-லிருந்து 200mμ உள்ள அலைவு நீளப்பகுதி மட்டுமே ஆய்விற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. மேற்கண்ட மதிப்பு, புற ஊதாப் (விஸிபில்) பகுதியில் இருப்பதைக் காணலாம். சிறிய அழிவு எண்ணைக் கொண்ட தொகுதியானது இவண் உறிஞ்சல் பட்டையைக் கொடுக்கும், இங்கு கார்பனைல் தொகுதியானது, தகுந்ததாக இருப்பதையும். ஒளிச் சுழற்றும் பிரிகைச் சக்தி முறை ஆய்விற்கு, லாக்டோன்களை ஏன் பயன்படுத்தினர் என்பதையும் அறிந்து கொள்ளலாம். இங்கு, இரண்டு விதமான வளைவு கோடுகள் ஏற்படுகின்றன. ஒன்று சாதாரண வளைவு கோடு. இதில் பாய்ச்சப்படுகின்ற ஒளிக்

கற்றையின் அலைநீளம் குறைய, சுழற்சியானது அதிகரிக்கிறது. (சுழற்சியானது நேர்முறையாகவோ அல்லது எதிர்மறையாகவோ இருக்கலாம். சேர்மமானது, ஒளியை உறிஞ்சும் தன்மையில்லாவிடில் நீண்ட கோடுகள் உண்டாகும். இக் கோடுகளில் ஒரு உச்சியையும் அல்லது தாழ்வையும் கவனிக்கலாம். இதனைப் படத்தில் காணலாம்).

அலைநீளம் குறைய, ஒரு உச்சி வரைபடத்தில் உண்டானால் அதை 'நேர்மறைக் காட்டன் விளைவு' (positive cotton effect) என்றும், மற்றொன்றதை 'எதிர்மறைக் காட்டன் விளைவு' எனவும் குறிப்பர்.



படம் 2-2

2-2 β மெதில் வளைய ஹெக்ஸேனோன்

கார்ல்–டி–ராஸியின் (Carl–De–Rassi) ஆராய்ச்சியின் பயனாக ஒளிச் சுழற்றும் பிரிகைச் சக்தியின் முறை மூலம் பெறப்பட்ட கோடுகளுக்கும் மூலக்கூறின் கொள்ளிட அமைப்புக்கும் உள்ளத் தொடர்பானது அனுபவத்தால் பெறப்பட்டது. அதிலொன்று 'ஆக்டன்ட் விதியாம்' (octant rule) இவ் விதிப்படி கார்பனைல் முறைமையில் குறிப்பிட்ட இடத்தில் தொகுதி ஒன்றைச் சேர்த்தால் அல்லது சேர்ப்பதால், ஏற்படுகின்ற காட்டன் விளைவுகளை அறியலாம்.*

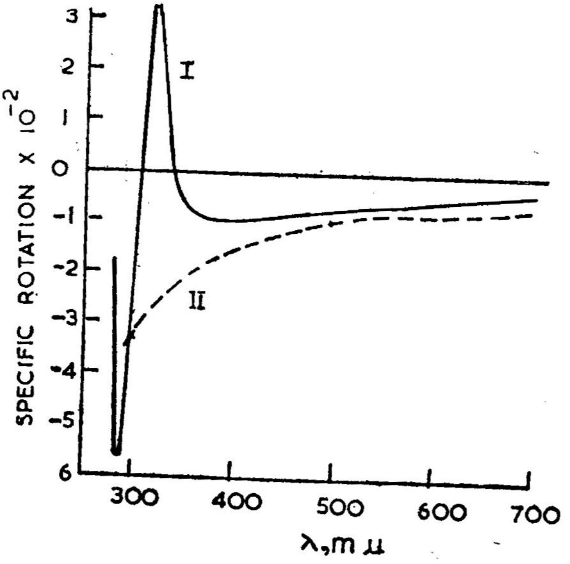
* ஆக்டன்ட் விதியின் தத்துவத்தை அறிய ஈலியல் (Eliel) எழுதிய 'Conformational Analysis' என்ற நூலைப்பார்க்கவும். பக்கம் 165.

மேலும், இவ் விதியானது மூலக்கூறின் உண்மையான உருவமைப்பை, அதன் அமைப்பு வசத்தைத் தெரிந்தவுடன் அறிந்துகொள்ள உதவுகிறது.

2–9 பயன்கள்

β–மெதில் வளைய ஹெக்ஸனோன் இருவித நாற்காலி அமைப்பு வசங்களில் உள்ளது. இதனைப் (2–2) படத்தில் காணலாம்.

ஆக்டன்ட் விதிப்படி, குறுக்குத்திசை மெதில் தொகுதியானது நேர்முறை காட்டன் விளைவையும் அச்சுநிலை மெதில் தொகுதியானது எதிர்மறை காட்டன் விளைவையும் கொடுக்கும். ஒளிச்

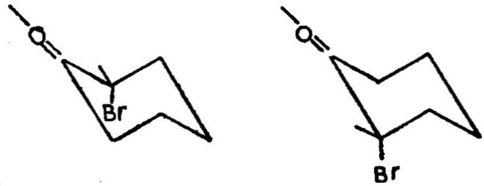


சுழற்றும் பிரிகைச் சக்தி மூலம் பெறப்பட்ட கோடானது நேர்முறைக் காட்டன் விளைவினைக் கொடுக்கிறது. எனவே, சேர்மமானது குறுக்குத்திசை அமைப்புவசத்திலிருக்க வேண்டும். ஆக்டன்ட் விதியானது மேலும் 'அச்சுநிலை ஹாலோ கீட்டோன் விதியை' (axial halo ketone rule) உணர்ந்து கொள்ள உதவியாய் இருக்கும்.*

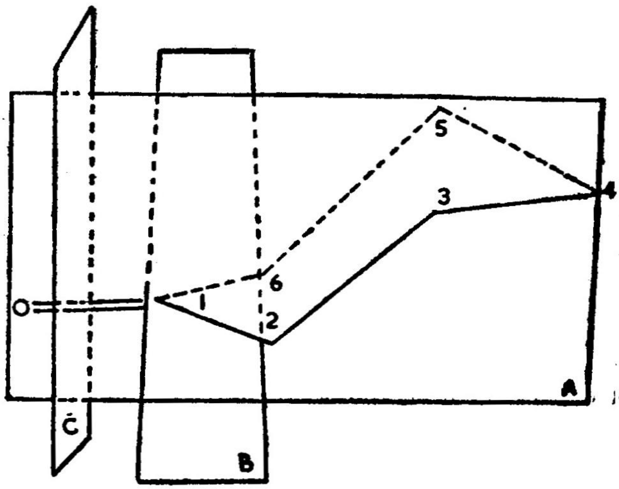
இதன்படி, வளைய ஹெக்ஸனோனில் குறுக்குத்திசை ஹாலஜனை 2 இருப்பிடத்தில் புகுத்துவதன் மூலம் காட்டன் விளைவின்

* இதன் விதியை அறிய 'Lloyd N. Ferguson' அவர்கள் எழுதிய 'The Modern Structural Theory of Organic Chemistry' என்ற புத்தகத்தைப் பார்க்கவும்.

எண்குறி மாறுது; அச்சுநிலை ஹாலஜனைப் புகுத்துவதன் மூலம் (குளோரின் அல்லது புரோமின்) கீட்டோனின் 'காட்டன் விளைவின் எண்குறி மாறலாம். மேலும், O=C-அச்சின் ஊடே படத்தில் காட்டியபடி பார்க்கும் போது, குளோரினுனது இடதுபுறம் இருந்தால் எதிர்மறை காட்டன் விளைவினையும், வலதுபுறம் இருந்தால் நேர்முறை காட்டன் விளைவினையும் காணலாம்.



(A) (B)



படம் 2-3

ஸ்கீயூ பியூட்டாடையீன், வளைய கீட்டோன்கள் முதலியவற்றின் அமைப்புவசத்தை விளக்கவும், ஒளிச்சுழற்றும், பிரிகைச் சக்தி முறை மூலம் பெறப்பட்ட கோடுகளுக்கும், மேற்கண்ட அமைப்புவசங்களுக் கிடையேயுள்ள தொடர்பைக் குறிக்கவும், பல விளக்கங்கள் தரப்பட்டுள்ளன.

சேர்மத்தின் மூலக்கூறு அழிவு எண்ணைக் காண ஒளிச்சுழற்றும் பிரிகைச் சக்தி முறை போன்று, வட்ட டைக்ராலிரிசம் circular dichorism) முறையொன்றும் பயன்படுகிறது. இவண்

அழிவு எண்ணனது இடது, வலதுபுற வட்ட முனைவு கொண்ட ஒளிக் கற்றையைக் கொண்டு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இவ்விரு எண்களுக்கிடையேயுள்ள வேறுபாடு, (ΔE), அலைநீளத்தோடு தொடர்பு ஏற்படுத்தி வரையப்படுகிறது. மூலக்கூறனது, ஒளிக் கற்றையை இப் பகுதியில் உறிஞ்சினல்தான் இம்முறை பயன்படும் உறிஞ்சல் வளைகோட்டின் உச்சிப்பகுதியானது, உச்ச,நீச அளவு களைக் கொண்டதாக இருக்கும். நேர்முறைக் காட்டன் விளைவானது நேர்முறை எண்குறி வேறுபாட்டையும் (+ΔE) எதிர்மறை காட்டன் விளைவானது எதிர்மறை எண்குறி வேறுபாட்டையும் காண்பிக்கும். ஒளிச் சுழற்றும் பிரிகைச் சக்தி முறை மூலம், பெறப்பட்ட கருத்துகள், தெரிந்த அல்லது தெரியாத சேர்மங்களைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் அனுபவத்தால் பெறப்பட்டவையாகும், ஒரே விதமான சேர்மங்களை இவ்விரு முறைகளுக்குப் பயன்படுத்தினலும், வட்ட டைக்ராயிஸ முறை யால் பெறப்பட்ட வளைகோடானது, ஒளிச் சுழற்றும் பிரிகைச் சக்தி முறை மூலம் பெறப்பட்ட வளைகோட்டினைவிட விளக்கிக் கூறுவதற்கு எளிதாக உள்ளது. பல்வேறு அமைப்புவசங்களின், இயற்பியல் பண்பு—ஆற்றல் தொடர்பை இவண் காணலாம். மேலும், சேர்மங்களின் கொள்ளிட வேதியியலையறியவும், பண்பு களைப் பெறவுமே வேதியியற் வல்லுநர்கள் முயலுகின்றனர். பெரும்பாலானத் தொடர்புகள் அனுபவத்தால் பெறப்பட்டவை யாகும். அத்தகைய விதிகளில் ஒன்று வான் ஆவர்ஸ்–ஸ்கிடா விதியாம் (Van Awwers-Skita Rule). அதன் அமைப்புவச விதியைப் பின்வருமாறு சிறிது மாற்றி கூறலாம்.

'அவ்வளையச் சேர்மங்களின் மாற்றிகளில், குறுக்குத்திசை அமைப்புவசத்தைக் கொண்டிருப்பவை அச்சுநிலை மாற்றியை விட அதிகமூலக்கூறு கனஅளவையும், குறைந்த கொதிநிலையையும் குறைந்த அடர்வு, ஒளிவிலகல் எண்ணையும் கொண்டிருக்கும்.'

ஆவர்ஸ்ஸின் விதிப்படி, 'சிறிய மூலக்கூறு கனஅளவைக் கொண்ட மாற்றியானது, அதிக வெப்பக் கொள்ளளவு கொண் டிருக்கும்'. அமைப்புவச ஆய்வின்படி வெப்பக் கொள்ளள விற்கும், உருவ அமைப்புக்கும் தொடர்பு இருப்பதால் இயற்பியற் மதிப்பிலிருந்து அதன் உருவ அமைப்பை அறியலாம்.

உதாரணமாக, திரவத்தின் கிராம் மூலக்கூறு கனஅளவு கெர் (Kerr) நிலை எண்கள், உருகுநிலை, இருமுனைத் திருப்பு திற ஆய்வு, போலாரோகிராஃபிக் ஒடுக்க வினை, P^kஎண்களைக் கண்டறிதல் பொருண்மை நிறநிரலாய்வு, வினைவேக முறைகள் முதலியன அமைப்புவசம் — இயற்பியற் பண்புகளுக் கிடையேயுள்ளத் தொடர்பில் அடங்கும்.

3. வளைய முறைமைகள்

(Cyclic Systems)

3–1. முன்னுரை

பேயரின் நிலைத்திரிபுக் கொள்கை (Bayer's Strain Theory) யானது ஐந்து உறுப்புகள் வரை கொண்ட வளைய முறைமைகளில் பயனளிப்பதாயுள்ளது. ஆனால், வளைய ஹெக்ஸேனின் அதிகமான நிலைப்புத் தன்மையை இக் கொள்கையானது விளக்கவில்லை. ஸாஷ்ஸே (Sachse) *1899*-ல் வளைய ஹெக்ஸேனின் உருவமைப்பானது ஒரே தளத்திலுள்ள ஒழுங்கான பல கோண அமைப்புடன் இருத்தல் தேவையில்லை என்றார். மேலும், இணைத்திறன் கோணம் நான்முகமாக இருக்கும்படி சுருக்கப்பட்ட வடிவிலும் இருக்கலாம். அணு அளவுகளைக் கொண்டு அமைக்கப்பட்ட மாதிரிகள் மூலம் கார்பன் அணுக்கள், நிலைதிரிபற்ற வளையங்களுடன் நான்முகக் கோணத்தினின்று சற்று விலகி, இணைக்கப்பட்டுள்ள தன்மை புலப்படுத்தப்பட்டது. இவை இரு வகையாவன: *(1)* 'படகு' (boat) அல்லது C–வடிவமெனவும், மற்றொன்று நாற்காலி அல்லது Z–வடிவமெனவும் அழைக்கப்படும். இவ் வடிவம் 'சுருக்கப்பட்டதெனவும்' (condensed), எதிரெதிரானது (staggered) எனவும் அழைக்கப்படும். ஸாஷ்ஸே, வளைய ஹெக்ஸேனின் நிலைதிரிபற்ற அமைப்பினை இருவகையாக்கி, ஒன்றை எளிதில் வளையக் கூடியதெனவும், சீர்மையற்றதெனவும்' மற்றொன்றை வளைய இயலாதெனவும் சீர்மையானதென்றும், பகுத்தார். அவை இப்போது, 'எளிதில் வளையக்கூடியது (flexible) 'நாற்காலி' வடிவமைப்பு உடையன என்று குறிக்கப் படுகிறது. பின்குறிக்கப்பட்ட அமைப்பானது இருவித ஒற்றை மாற்றுடைய விளைபொருள்களைத் தரும் என்றார். [ஒன்றின் மாற்று குறுக்குத்திசை நிலையிலும், மற்றதன் மாற்று அச்சுநிலையிலும் பிணைக்கப்படும்.] இவையொன்று மற்றொன்றாக தலைகீழ் மாற்ற முறையினால் மாறுமானால் இவற்றினிடையே இயங்குச்

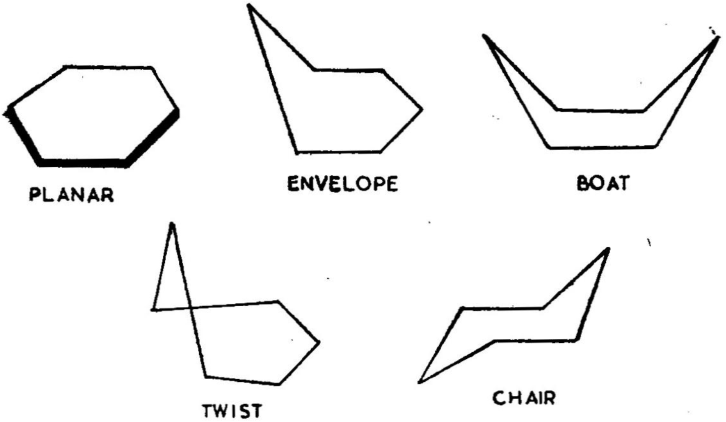
சமநிலை இருக்கும். இக் கருத்தை வெளியிட்ட ஸாஷ்ஸே அவர்களை 'அமைப்புவச ஆய்வின் தந்தை'யென போற்றுகின்றனர். எனினும், ஒரு இரட்டை மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேனின் அமைப்பு வசத்தில் ஸாஷ்ஸே செய்த தவறினால் அவரது கொள்கை மதிப் பிழந்தது. இந் நிலையானது 1950ஆம் ஆண்டுவரை ஈடுசெய்ய இயலாதிருந்த நிலையைக் குறிப்பிடவேண்டும்.

ஒற்றைப் பிணைப்பு சுழற்சிக் காரணமாக, மாற்றுகள் உடைய வளைய ஹெக்ஸேனின் இருவேறு நாற்காலி வடிவங்கள் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறும் என மோர் (Mohr, *1918*) எடுத்துரைத் தார். எனவே, மாற்றிகளை இம் முறைப்படி பிரிக்க இயலாதெனை அறியலாம். டெகாலின் (decalin) சேர்மத்தின் இருவடிவ மாற்றி அமைப்புகளில் (ஒரு பக்கம், மறுபக்கம்) இருக்குமென்றும், இரு அமைப்புகளும் நிலைதிரிபு அற்றவை (strainless) யெனவும் காட்டினார். இக் கருத்து பேயரின் நிலைதிரிபுக் கொள்கைக்கு எதிரானதாகும். ஹூக்கல்ஸ் (Huckels) *1925*-ல், இருவித அமைப்புகளில் மறுபக்க அமைப்புடைய சேர்மம் நிலைத்தது எனக் கூறி ஸாஷ்ஸேயின் கொள்கைக்கு புத்துயிர் அளித்தார். X–கதிர் விளிம்பு விளைவு இராமன் நிறநிரல், எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு, ஆற்றலியல் போன்ற இயற்பியல் முறைகள் வளைய ஹெக்ஸேனின் நாற்காலி அமைப்பினை உணர்த்தினாலும், இக் கொள்கை முறை யாக வரவேற்கப்படவில்லை. வளைய ஹெக்ஸேனிலுள்ள இருவித பிணைப்புகளைச் சோதனைமூலம் கோல்ராஷ் (Kohlraush) என்பவர் *1936*-ல் விளக்கினார். மேலும், ஹேஸில் (Hassil, *1943*), பிட்ஸர் (Pitzer, *1936*) முதலியவர்களின் ஆய்வு இத் துறையில் முன் னேற்றம் காண உதவியது. குறுக்குத்திசை, அச்சுநிலை மாற்று களுக்கிடையே ஏற்படும் வேறுபாடுகளை விளக்கிய பார்டன் (Barton, *1950*) என்பாரின் ஆராய்ச்சியே இத் துறையில் தலை சிறந்ததாகும். எனவே, பார்டனை 'நவீன அமைப்புவச ஆய்வின் தந்தை'யென அழைக்கலாம். இனி, வளைய சேர்மங்களின் பண்புகளை அமைப்புவச கொள்கை எவ்விதம் விளக்குகிறது எனக் காண்போம்.

3–2. வளைய ஹெக்ஸேன்

பேயரின் நிலைதிரிபுக் கொள்கையானது, வளைய பியூட்டேனை விட, வளைய ஹெக்ஸேனின் நிலைதிரிபு குறைந்த தன்மையையும், வளைய ஹெக்ஸேனின் அதிநிலைத்தன்மையையும் விளக்கவில்லை. [இவண் பிணைப்புகோணம்; கோண விலகல் $d = \frac{1}{2}(+193^\circ 28' -$ C–C–C கோணமாம்). இரு ஒரே விதமான சேர்மங்களில், மாற்றி களின் ஆற்றலியல் ஆய்வினின்று குறைந்த அளவு எரித்தல் வெப்ப

முடையது (heat of combustion) எதுவோ, அது நிலைத்தது எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது. வளைய அல்கேன் மூலக்கூறுகளின், மொத்த நிலைதிரிபினை எரித்தல் வெப்ப அளவைக் கொண்டு அறியலாம். n–அல்கேன் தொகுதியிலுள்ள, CH_2 அமைப்பின் எரிதல் வெப்பமானது 157·4 கி.கலோரிகள் / கி.மூலக்கூறு என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. இதே அளவே வளைய ஹெக்ஸேனின் CH_2 அமைப்புக்கும் பொருந்துகிறது. எனவே, வளைய ஹெக்ஸேனில் வளைய நிலைதிரிபு இல்லையெனத் தெளிவாகிறது. C_6 வளைய அமைப்பினை பின்வருமாறு காட்டலாம் (படம் 3–1).

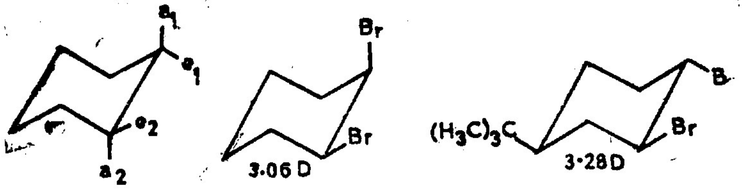


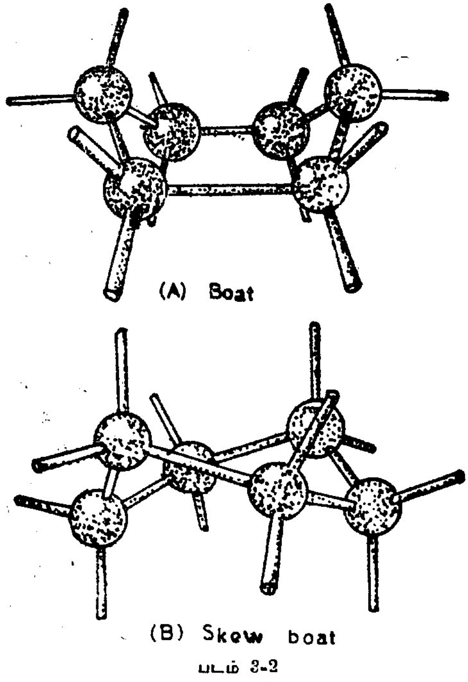
படம் 3-1

C_6 வளைய அமைப்பு

நிறநிரலா ஆய்வு எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு, ஆற்றலியல் போன்ற இயற்பியல் முறைகளின்று. ஐவகை உருவ அமைப்புகளில் நாற்காலி வடிவமே மிகவும் நிலைத்தது என்பது தெளிவாகிறது. அறை வெப்பநிலையில் வளைய ஹெக்ஸேன் நாற்காலி அமைப்புவசத்திலுள்ளது. மேலும் முறுக்கப்பட்ட படகு வடிவமும், நாற்காலி வடிவமும் பிணைப்புக்கோண நிலைதிரிபு இல்லாதிருக்கிறது. எனினும் நாற்காலி வடிவமே மிகக் குறைந்தளவு பிட்ஸர் நிலைதிரிபு (Pitzer strain) கொண்டுள்ளது. வளைய ஹெக்ஸேனின் நாற்காலி வடிவ அமைப்புவசத்தின் மாதிரிகளைக் கொண்டு ஆராய்ந்ததில் ஒவ்வொரு CH_2 அமைப்பும் இரு அடுத்தடுத்த மெதிலீன் அமைப்புகளில் எதிரெதிர் நெறிபடுத்தல் முறையிலுள்ளது எனக்கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. எனவே, அருகிலிருக்கும் CH_2 அமைப்புகளுக்கிடையே குறுக்கீடு எதிர்ப்பு குறைவாக உள்ளது. பேயரின் நிலைதிரிபுக் கொள்கையின்படி, வளைய அல்

கேன்களில் வளைய ஹெக்ஸேன் குறைந்த அளவு நிலையாற்றல் கொண்டுள்ளது. [வளையங்கள் கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் கொண்டுப்பிரிக்கப்படுகின்றன; 3–4 அணுக்களுடையவை சிறியதெனவும்; 5–7 அணுக்களுடையவை சாதாரணமானவையெனவும்; 8–11 நடுத்தரமானவையெனவும்; 12-க்கு மேற்பட்டவை பெரியதெனவும் கருதப்படுகிறது.





(A) Boat

(B) Skew boat

படம் 3-2

மாற்றி மாதிரிகள்

3-3. நாற்காலி வடிவங்களின் பண்புகள் (Characteristics of Chair forms)

நாற்காலி வடிவமானது கோண நிலை திரிபும், முறுக்கு நிலைதிரிபும் அற்றவையாகவும் உள்ளன. பிணைப்பற்ற, இரு

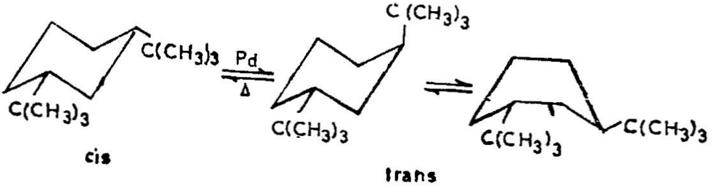
அணுக்கள் வான்டர் வாலின் ஆரத்திற்குள் ஒன்றையொன்று அணுகாமலுள்ளதால் வான்டர் வாலின் நிலைதிரிபும் (Vander-Wall's strain) இல்லை. எதிரெதிரான பிணைப்புகளின் காரணமாக, ஒருபக்க மாற்றுகளிலும், (e_1, a_2-படத்தில்) ஒரு ஜோடி மறுபக்க மாற்றிகளிலும் (e_1, l_2-3–2 படத்தில்) படகு அமைப்புவசங்கள் எளிதில் மாற்றக்கூடிய நிலையிலும், சமதூரம் உடையவனவாக இருப்பதையும், நாற்காலி வடிவத்தின் முக்கியமான பண்பென லாம். மேலும் படகு வடிவத்தில் பிணைப்பற்ற இரு அணுக்கள் ஒன்றையொன்று வான்டர் வாலின் ஆரத்திற்குள் அணுகலாம். மேற்கண்ட கருத்துக்கு ஆதாரமாக ஒருபக்க –1,2-இரு புரோமோ வளைய ஹெக்ஸேன், ஒருபக்க–3-புரோமோ மறுபக்க–4–புரோமோ –t–ப்யூட் டைல் வளைய ஹெக்ஸேன், சேர்மங்களின் இருமுனை திருப்புத்திறன் தரவுகளினின்று உண்மையை அறியலாம் CCl_4 கரைசல்களில், மேற்கண்டச் சேர்மங்களின் இருமுனைத் திருப்புத்திறமானது முறையே (3·06D, 8·28D) எனக்கணக்கிடப் பட்டுள்ளது. மேலும், 1,2 வளைய ஹெக்ஸேன்டையாலின் ஒரு பக்க, மறுமக்க மாற்றிகளின் உள்ளீடு H–பிணைப்பின் விலவானது ஒரே அளவு உடையதெனவும் காணப்பட்டுள்ளது. இக் கருத்தை பிணைப்பிலுள்ள ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியை, பிணைப்பற்ற ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியுடன் கொண்டு காணப்பட்ட புறச் சிவப்பு நீட்டலலைவு எண்ணின் அளவினை ஆதாரமாகக்கொண்டு உணரலாம். (ஒரு:பக்கம் 39செ.மீ.$^{-1}$ மறுபக்கம் 32 செ.மீ.$^{-1}$.) X–கதிர் விளிம்பு வளைவு, எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு, புறச்சிவப்பு இராமன் நிறநிரல், ஆற்றலியல் போன்ற ஆய்வுகளினின்று வளைய ஹெக்ஸேனின் நாற்காலி வடிவமைப்பைப் பற்றிய இயற்பியல் பண்புகளும் அதனுடைய வழிப் பொருள்களின் பண்புகளும் விளக்கப்படுகின்றன.

3–4. படகு வடிவத்தின் விளக்கத்தின் (Characteristics of Boat Form)

எளிதில் வளையக் கூடிய வளைய ஹெக்ஸேனின் வடிவமானது சாதாரணமாக (ஆனால் தவறாக) படகு வடிவத்துடன் ஒப்பிடப் படுகிறது. மாதிரிகளினின்று, படகு வடிவமானது கோண நிலை திரிபு அற்றதாக இருந்தாலும், மறைக்கப்பட்ட பிணைப்பின் காரணமாக முறுக்கு நிலைதிரிபு உள்ளது எனக் காணப்பட்டது; பௌ (Bow) மற்றும் ஸ்டார்ன் (Starn) இடங்களிலுள்ள இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் வான்டர் வாலின் குறுக்கம் காரணமாக 1·83Å அளவு தூரத்திற்குள் உள்ளன. அவற்றின் வான்டர் வால் ஆரக்கூட்டுத் தொகை 3·4Å அளவாகும். மேலும்,

ஒருபக்க ஈதேனிலுள்ள இரு C–C பிணைப்பின் அமைப்பினையே படகு வடிவம் கொண்டுள்ளதாகக் கருதப்படவேண்டும் பிட்ஸர் நிலைதிரிபானது ஈதேனின் சுழற்சித் தடையை விட இரு மடங்காக இருக்கவேண்டும். (6 கி. கலோரி/கி. மூ. கூ. தோராயமாக) ஹைட்ரஜன். மற்றும் பௌ–ஸ்டார்ன் கார்பன் அணுக்களுக்கிடையே உள்ள எதிர்ப்பினை மேற்கண்ட கணக்கில் கொள்ளவில்லை என்பது தெளிவாகிறது. இவற்றினிடையேயுள்ள வேறுபாடு 5·5 கி. கலோரி/கி. மூ. கூறு எனக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. எனவே, படகு வடிவமானது. 7கி. கலோரி/கி மூ.கூ அளவு நாற்காலி வடிவத்தை விடக்கூடுதலாகக் கொண்டது. மேலும் மாதிரியினின்று படகு வடிவமானது குறைந்த நிலையாற்றலையுடைய அமைப்புவசத்தினைக் குறிக்காது என்பது தெரியவருகிறது. பிணைப்புகளைச் சுழற்றுவதால், படகு வடிவமானது மற்றொரு அமைப்புவசத்தினை அடைகிறது. அந்த அமைப்புவசத்தில் பௌ-ஸ்டார்ன் (Bow Starn) குறுக்கீடுகள், பௌ-மறைக்கப்படும் குறுக்கீடுகளைவிடக் குறைவானது. இவ்வமைப்பானது எளிதில் வளையக் கூடிய வடிவத்தின் உண்மையான குறைந்த ஆற்றலினைக் குறிக்கிறது. அந்த வடிவத்தினை 'ஸ்கியூ-படகு' (skew-boat) அல்லது 'முறுக்கு வடிவம்' (twist form) அல்லது 'நீட்டப்பட்ட வடிவம்' (stretched form) என்றழைக்கிறோம். வளைய ஹெக்ஸேனும், அதனுடைய வழிப் பொருள்களும் நாம் குறிக்கின்ற படகு அமைப்புவசத்தினை அடைகையில் மூலக்கூறுகள் நிலைத்தன்மை கூடிய முறுக்கு அமைப்புவசத்தினையே எடுத்துக்கொள்ளக் கூடிய சாத்தியக்கூறு உள்ளது. அதனுடைய ஆற்றலானது 1·6 கிலோ கலோரி/கி. மூலக்கூறு. இந்த அளவு இரு படகு வடிவங்களின் அளவை விடக் குறைவானது.

என்தால்ப்பி (enthalpy) அளவுகளிலிருந்தும் பின்கண்ட உண்மைகளை அறியலாம். (i) ஒரு பக்கம்-மறுபக்கம்-1, 3 இரு மூவ்விணை (t) பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸேனின் நாற்காலி



படம் 3-3

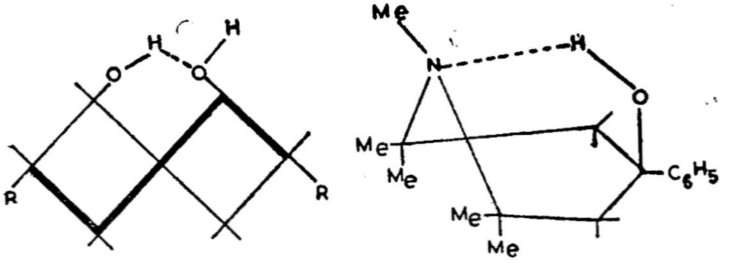
1, 3-இரு மூவ்விணை ஒருபக்க (t) பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸேனின் மறுபக்க மாற்றிகள்

மற்றும் எளிதில் வளையக்கூடிய வடிவங்களின் ஆற்றல்களை ஆய்தல்.

(1) மிகுந்த என்ட்ரோபி (entropy) மாற்றங்களுள்ளது என்பதை சமநிலை ஆய்வானது தெரிவிக்கிறது. மறுபக்க மாற்றியானது நாற்காலி வடிவத்திலுள்ளது என்றும், அச்சுநிலையில் மூவிணை பியூட்டைல் அமைப்பு இருப்பதையும் விளக்குகின்றது. இதனின்று அச்சுநிலையில், மூவிணை-பியூட்டைல்-ஹைட்ரஜன் குறுக்கீடானது இவ்வமைப்புவசத்தை அதிகம் விளையக்கூடிய அமைப்புவசத்திற்கு மாற்றுகிறது என அறியலாம். ஒரு பக்கம் நாற்காலி வடிவத்திலும், நாற்காலி–வளையக்கூடிய வடிவத்திலும், மூவிணை பியூட்டைல் தொகுதியின் குறுக்கீடு ஆற்றலால் ஏற்படுகின்ற விளைவானது சமம் என அறியப்படுகிறது. கணக்கிடப்பட்ட △H அளவானது 5·9 கி. கலோரிகள்/கி.மூ.கூ. சோதனை அளவான 5·3 கி. கலோரி/கி.மூ.கூ. உடன் ஓரளவு ஒத்துள்ளது.

(2) 1, 4 வளைய ஹெக்ஸேன்டையால் மாதிரிகளை ஆராய்ந்ததில் OH தொகுதியானது ஒருபக்கமாக இருக்கையில், மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினைக் காணலாம். மேலும், மூலக்கூறானது நாற்காலி அல்லாத அமைப்புவசத்தில் இருக்கவேண்டும்.

(3) 2, 5 இரு மூவிணை பியூட்டைல் 1, 4 வளைய ஹெக்ஸேன் டையாலின் நிறநிரலாய்வுகள், இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அமைப்புவசங்களில், ஏதேனும் ஒன்றானது முறுக்கப்பட்ட அமைப்புவசத்தில் உள்ளீடு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினைக் கொண்டுள்ளது என்று தெரிவிக்கின்றன.

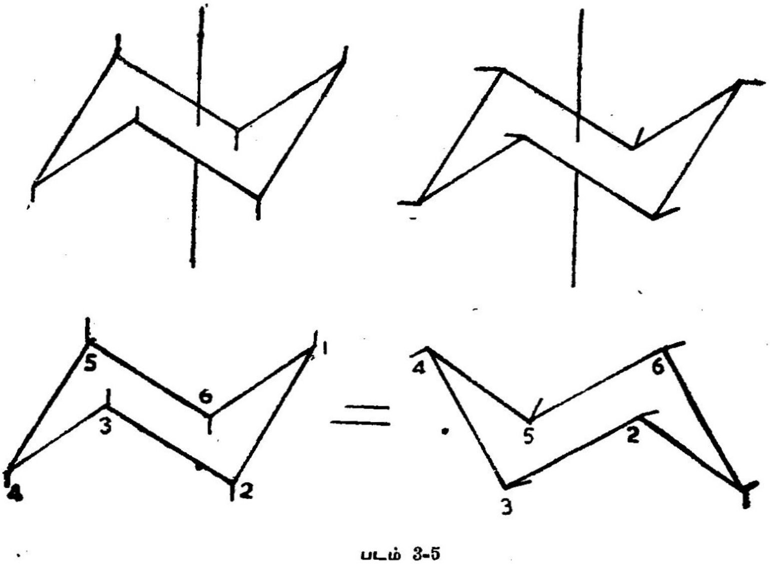


படம் 3-4

பொதுவாக, நாற்காலி வடிவமைப்பிலுள்ள வளைய ஹெக்ஸேனின் வழிப் பொருள்கள் அறை வெப்பநிலையில் எளிதில் வளையக்கூடிய வடிவங்களைவிட நிலைப்புத்தன்மை மிகுந்திருப்பதால், வளையக்கூடிய வடிவங்கள் இல்லையென்றே கூறலாம். அறை வெப்பநிலையில் கணக்கிடப்பட்ட நாற்காலி வடிவம் ⇌

வளையக்கூடிய வடிவத்தின் ஆற்றல் அளவுகளானது ஆயிரம் மூலக்கூறுகளுக்கு ஒன்று அல்லது இரண்டு மூலக்கூறுகளே வளையக்கூடிய வடிவத்திலுள்ளன என்பதை அறிவிக்கின்றது.

வளைய ஹெக்ஸேனின் நாற்காலி வடிவ அமைப்புவசமானது ஆறுவித அச்சுச் சீர்மைகளைக் கொண்டுள்ளன. அவைகள் 12C–H பிணைப்புகளை இருவிதமாகப் பிரிக்கின்றன. இணையாக உள்ள ஆறு அச்சுகளைப் படத்தில் (3–5) காணலாம். இவை (axial) அச்சு எனவும் 'a' என்றும் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. மற்ற ஆறு அச்சுகள் வெளிப்புறமாக அமைந்துள்ளதைப் படத்தில் காணலாம். இவை குறுக்குத்திசை (equatorial) அச்சு எனவும், 'e' என்றும் குறிக்கப் பெறுவதை படத்தில் காணலாம்.



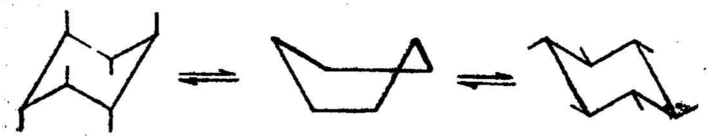
படம் 3-5

C-H பிணைப்புக்கள் பிரிக்கப்படுதல்

மேற்குறிப்பிட்ட படத்திற்குப் பகுதி 1–15-ல் காட்டப் பட்டுள்ள படங்களைக் காண்க. அப் படங்களில் 'p' எனக் குறிக்கப்பட்டவையினை 'a' எனக்கொள்க.

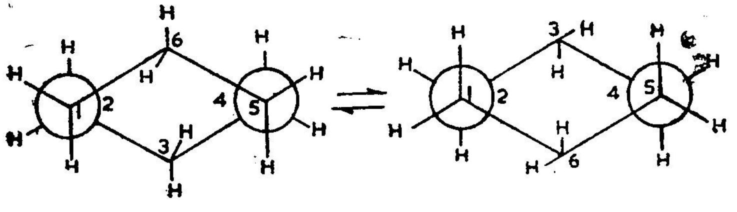
வளைய ஹெக்ஸேனின் வளையமானது எளிதில் வளையக்கூடியது. மேலும், நாற்காலி அமைப்புவசமானது, ஒரு நாற்காலி வடிவத்திலிருந்து மற்றொரு நாற்காலி வடிவத்திற்கு மாறக்கூடியது. இவ்வாறு காணப்படுகிற மாற்றத்தில், முதலில் நாற்காலி வடிவ

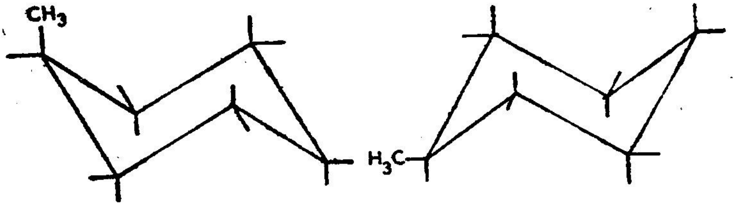
மானது, படத்தில் (3–6) காட்டியபடி எளிதில் வளையக்கூடிய வடிவத்தையடைந்து பிறகு மற்றொரு நாற்காலி வடிவத்தை அடைகிறது.



படம் 3-6
வடிவ மாறுதல்

இவ்வாறு ஏற்படுகின்ற நாற்காலி வடிவ மாற்றத்தினை (flipping) என்று ஆங்கிலத்தில் குறிப்பர். இந் நிலை ஏற்படும் பொழுது குறுக்குத்திசைப் பிணைப்புகள் அச்சுப் பிணைப்புகளாக மாறுகின்றன; அச்சுப் பிணைப்புகளெல்லாம் குறுக்குத்திசைப் பிணைப்புகளாகின்றன. நீயூமெனின் முன்னீட்டுவாய்பாட்டினைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம். (Newman's Projection Forumla) படம் 3-7.





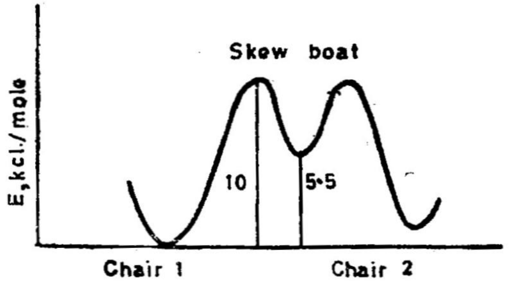
படம் 3-7
முன்னீட்டு முறைகள்

இந்த இருவித வடிவங்களும் ஒரே சமமாக இருப்பதுடன் கார்பன் அணுக்கள் அனைத்தும் ஒரேவிதமாக இருப்பதால்

ஒன்றினின்று மற்றொன்றைப் பிரித்தெடுக்க முடியாத நிலையினைக் காணலாம். நாற்காலி வடிவமாற்றம் மிகவும் விரைவாக நடைபெறுகிறது. இதனைக் கருகாந்த உடனிசைவு நிறநிரலாய்வுமூலம் காணப்படும். ஒரே ஒரு கூர்மையான கோட்டின்மூலம் உணரலாம். பொதுவாக, அச்சுநிலை H–அணுக்களும் குறுக்குத்திசை H–அணுக்களும், வேறுபட்ட திசையில் உடனிசைவு அடைகையில் நிறநிரலில் இருவிதக் கோடுகள் இருக்கவேண்டும். ஒரு கோடானது, நாற்காலி வடிவமானது விரைவான சமநிலையில் இருப்பதைக் காட்டுகிறது.

கிடைக்கின்ற நிறநிரலானது இருவித நாற்காலி வடிவத்தின் நிகழ்ச்சித் தகவினைப் பொறுத்தமைகிறது. ஏனெனில், ஹைட்ரஜன் அணுவானது 50% கால அளவில் குறுக்குத்திசையிலும், 50% கால அளவில் அச்சு நிலையிலும் இருப்பதால் ஒரே ஒரு கோடே கிடைக்கிறது.

சமநிலையை நிறுத்திவைப்பதன் மூலம், இருவித அமைப்புவசங்களைப் பற்றியச் சான்றுகளைக் காண இயலும். வளைய ஹெக்ஸேனை —100° C அளவுக்குக் குளிரவைக்கையில், நாற்காலி வடிவ மாற்ற வினையானது மிகவும் குறைந்து கருகாந்த



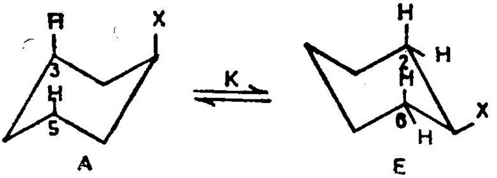
படம் 3.8
ஆற்றல் தடுப்பு எல்லை

உடனிசைவு நிறநிரலில் இரு விதமான கோடுகள் தோன்றின. ஒரு கோடானது குறுக்குத்திசைப் புரோட்டான்களையும், மற்றது அச்சுநிலைப் புரோட்டான்களையும் குறிக்கின்றது. மேலே குறிக்கப்பட்ட வெப்ப நிலையிலிருந்து அறை வெப்பநிலைக்கு வளைய ஹெக்ஸேனனது மெதுவாக சூடேற்றப்பட்ட பொழுது இவ்விரு கோடுகளும் ஒன்றையொன்று நெருங்கிப் பொருந்துவது காணப்பட்டது மேலும். நாற்காலி வடிவ மாற்றத்தினைப் பற்றியப் பலவிதக் கணக்கீடுகள் ஆற்றல் தடையெல்லையானது ஒரே அளவாக உள்ளதைத் தெரிவித்தது. வளைய ஹெக்ஸேனின் நிலையாற்றலைக் குறிக்கும் படத்தினைக் கீழே காணலாம்.

ஜென்ஸன் புஷ்வெல்லர் என்பவர்கள் குறைந்த வெப்பநிலையில் குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேன், மூன்று டியூட்டீரியோ மீதாக்ஸி வளைய ஹெக்ஸேனுடைய குறுக்குத்திசை அமைப்பு வசங்களைப் பிரித்தெடுத்தார்கள்.

3–5. மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள்

ஒற்றை மாற்றுடைய வளையஹெக்ஸேன்கள்



படம் 3-9

படத்தில் (3–9) காட்டியபடி மாற்றுகளானவை அச்சுநிலையிலோ குறுக்குத்திசையிலோ இருக்கலாம். இவ்விரு வடிவங்களை ஒன்றினின்று மற்றொன்றாக மாற்றுவதற்கு உள்ள தடையானது தாய் மூலக்கூறினளவை ஒத்திருக்கும். மேலும் அமைப்புவச மாற்றிகள் விரைவுச் சமநிலையில் உள்ளன. இயற்பியல் பண்புகளைக் கொண்டு இவைகளை உறுதிபடுத்த இயலுமானாலும் இவைகளைப் பிரித்தல் இயலாது. உதாரணமாக, திரவ நிலையிலுள்ள குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேனனது நிறநிரலில் ஒரு பட்டையினைக் கொடுக்கிறது. திட நிலையில் இப்பட்டைத் தோன்றுவதில்லை. இக்கருத்தானது, திடநிலையில் இரண்டாவது அமைப்புவசமானது, திரவ நிலையிலுள்ள முதல் அமைப்பு வசத்துடன் சமநிலையில் இருப்பதைத் தெரிவிக்கிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் வளைய ஹெக்ஸேனனது திட நிலையை அடைகிறது. மேலும், திடநிலையில் புறச்சிவப்பு நிறநிரலானது திரவநிலையிலுள்ளதை ஒத்திருக்கிறது. இதைவிடக் குறைந்த வெப்பநிலையில் கிடைக்கப் பெற்ற திட நிலையானது சுத்தமான அமைப்புவசத்தினை உடைய மற்றொரு திடநிலைக்கு மாறுகிறது. வளைய ஹெக்ஸேனை விளக்குவதற்கு முன்பு அருகிலிருக்கும் கார்பன் அணுக்களின் மீதுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் குறுக்கீட்டைப்பற்றிச் சிந்திக்க வேண்டும். வளைய ஹெக்ஸேனின் அருகிலிருக்கும் கார்பன் அணுக்கள் மீதுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள தூரமானது [e, e அல்லது e, a] 2 5Å என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. வளையத்தின் ஒரே பக்கத்திலுள்ள அச்சு நிலைகளுக்கிடையேயுள்ளத் தூரமும் இதுவேயாம்.

மெதில் வளைய ஹெக்ஸேனின் அளவு மாதிரிகள் அச்சு நிலை மெதில் தொகுதியானது அச்சுநிலை ஹைட்ரஜன்களுக்கு அருகில்

உள்ளது; குறுக்குத்திசை மெதிலானது குறுக்குத்திசை ஹைட்ரஜனுகளுடனே அல்லது' அச்சு நிலை ஹைட்ரஜன்களுடனே நெருங்கி இருக்கவில்லை. [இங்கு *1, 3* குறுக்கீடுகளும், *1, 2* குறுக்கீடுகளும் குறிக்கப் பெறுகின்றன. முதல் படத்தில் காஷ் (Gauch) –n–பியூட்டேனிலுள்ள $CH_3:CH_3$ குறுக்கீடுகளுடன், ஒப்புநோக்கத்தக்க இரு $CH_3:CH_2$ குறுக்கீடுகள் உள்ளன. இரண்டாவது படத்தில் அவையில்லை. எனவே, முன் குறிப்பிட்டது, இரண்டாவதை விட n–பியூட்டேனின் காஷ்–மறுபக்க ஆற்றல் வேறுபாட்டினைப் போல், (*1·6* கி. கலோரி/கி.மூ.கூ.) இரண்டு பங்கு கொண்டதாகவும் மிகவும் நிலைத்ததாகவும் இருக்கிறது. ஒற்றை மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்களில் குறுக்குத்திசை அமைப்புவசங்கள் மிகவும் நிலைத்தவை என்பதற்கு ஆற்றலியல் தரவுகளும், எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு ஆய்வுகளும் சான்றுகின்றன.

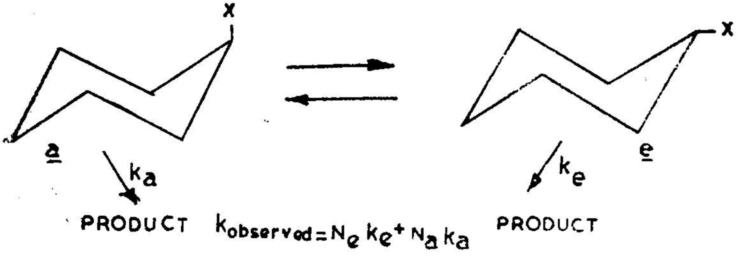
பொதுவாக ஒற்றை மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்களில், மாற்றிகள் குறுக்குத்திசை இருப்பிடத்தையடைந்தாலும், தொகுதியின் இயல்பினைப் பொறுத்தே இந் நிலையைக் குறிக்கலாம். அல்கேன் தொகுதிகள், முனைவுத் தொகுதிகளை விட (Polar-groups) அதிகமாக விரும்பப்படுகின்றன. மேலும், தொகுதிகளின் அளவு அதிகரிக்கும் போது, அல்கேன் தொகுதிகளே பெரிதும் விரும்பப்படுகின்றன. முனைவுத் தொகுதிகளுக்கு அளவு முக்கியமானதில்லை. HgBr, F போன்ற பெரிய தொகுதிகள் ஒருபோதும் அமைப்புவசத்தில் கொள்ளப்படுவதில்லை. கீழேத்தரப்பட்டுள்ள பட்டியலிலிருந்து குறுக்குத்திசை அச்சுநிலை மாற்றிகளின் வேறுபாடுகளை உணரலாம். எதிர் மறை விடுபடும் ஆற்றலின் வேறுபாடு—ΔE° ஆனது அமைப்புவச சமநிலை மாறுஎண்ணைப் (K) பொறுத்தது.

பட்டியல் *3–1*

அமைப்புவச தனி ஆற்றல் மாறுபாடுகள்

தொகுதி	$-\Delta G^\circ_x$ கி. கலோரி/மோல்	தொகுதி	$-\Delta G_x^\circ$ கி. கலோரி/மோல்
F	*0·25*	$NH(CH_3)_2^+$	*2.4*
Cl	*0·0–0·5;0·4*		
Br	*0·2–0·7; 0.5*	CH_3	*1·5–2·1; 1·7*
I	*0·40–0·45; 0·4*	C_2H_5	*1·65–2·25; 1·8*
OH	*0·25–1·25; 0·7*		
COH_3	*0·6–0·75; 0·7*	C_6H_5	*2·0–3·1;3·1*
OC_2H_5	*0·9–1·0; 0·9*	C_6H_{11}	*2·15*
NH_2	*1·1–1·8; 1·2;1·8*	CN	*0·15–0·25;0·2*
$N(CH_3)_2$	*2·1*	Hg Br	c_a. O

மாற்றுகளுடைய வளைய ஹெக்ஸேனின் குறுக்குநிலை அமைப்புவசமானது, ஆற்றலியல் தன்மை காரணமாக அச்சு நிலையைவிட மிகவும் நிலைத்ததாயினும், அம் மூலக்கூறானது எந்தவொரு அமைப்புவசத்திலும் வினைப்புரியக் கூடியது. அநேக வினைகளின் கிளர்வுகொள் ஆற்றலைவிட, மாற்றுதல் தடையெல்லையானது மிகவும் குறைந்திருப்பதே இதற்குக் காரணமாகும். எனவே, வளைய ஹெக்ஸேனின் வழிப் பொருள்களின் வினைகளைப் பற்றிய இயக்கவியலாய்வானது குறுக்குத்திசை, அச்சுநிலை, அமைப்புவசங்களின் வினைவேகங்களைப் பொறுத்ததாகும்.



படம் 3-10

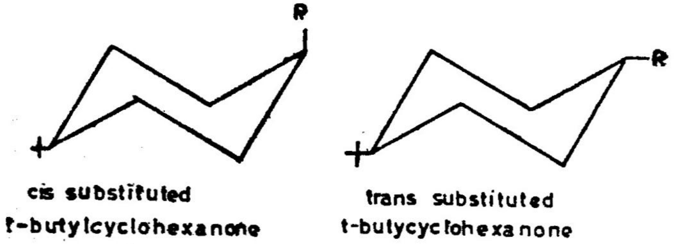
ஒரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேனின் வடிவமாற்றம்

K, கண்டது = NeKe + NaKa இங்கு N, K முதலியவை குறுக்குத்திசை, அச்சுநிலை அமைப்புவசங்களின் மூலக்கூறு பின்னத்தையும், வேகமாறிலியையும் முறையே குறிக்கும். இம் முறையில் பொதுவியக்கவியலைப்பற்றித் தனியாக வின்ஸ்டீனும் (Winstein), ஹோல்னஸ் (Holness) லும், ஈலியல் (Eliel) என்பவரும் ஆய்ந்தார்கள். குறுக்குத்திசை, அச்சுநிலை அமைப்புவசங்களின் கலவையைப் பிரிக்க இயலாதபோது, அவற்றின் சமநிலை விகிதம் K-யினைக் காண இவர்கள் உருவாக்கிய வாய்ப்பாடுகள் உதவும். அவை ஒவ்வொரு அமைப்புவசத்தின் வேகமாறிலியைக் காணவும் உதவும். இந்த எண்கள் வெப்பநிலையில் அடையும் மாற்றத்தினை ஆராய்வதின் மூலம் e, a அமைப்புவசங்களின் விடுபடும் ஆற்றல் மாறுதலின் வேறுபாட்டினைக் காணலாம். அதை A எனக் கொள்ளலாம் சமநிலையைக் கண்டறியும் முறைகள் மூலம் பெறப்பட்ட மதிப்புகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

பட்டியல் 3-2

தொகுதி	A-யின் மதிப்பு (கி. கலோரி/மோல்)
$-CH_3$	1·8
$-C_2H_5$	1·86
$-OH$	0·4—0·96
$-OCH_3$	0·75
$-OC_2H_5$	0·98
$-COOH$	1·6—1·9

வின்ஸ்டீனும் ஹோால்னஸ்ஸனும் வளையத்தில் ஒரு மூவிணை பியூட்டைல் தொகுதியினை இணைத்து அமைப்புவசங்களின் ஓரினத் தன்மைகளைக் கண்டறிய (Ke, Ka) நிகழ்த்தப்பட்ட சோதனைகள் மூலம் ஒரு பலனும் ஏற்படவில்லை. ஏனெனில், அமைப்புவசங்களானவை நிலைத் தன்மைகள் கொண்டதாக இல்லை. நிலைத்த அமைப்புவசத்தில் பெரிய மூவிணை பியூட்டைல் தொகுதியானது ஒருபக்க, மறுபக்க வளைய ஹெக்ஸேனைத் தருகிறது. இதை ஆதாரமாகக்கொண்டு வினைவேகத்தை Ka என்றும், அடுத்த படத்திலுள்ளதை Ke எனக்கொண்டும் சமநிலைமாறு எண்ணைக் (k) கண்டுபிடிக்கலாம்.



படம் 3-11

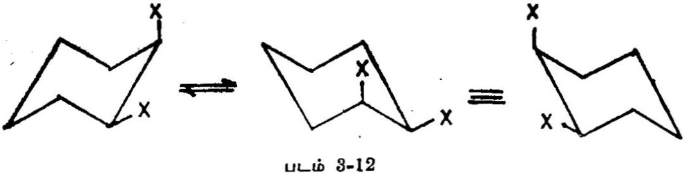
ஒருபக்க, மறுபக்க—மாற்றுடைய
t-பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸனோன்

3–6. இரண்டும் அதற்கு மேற்பட்ட வளைய ஹெக்ஸேன்கள்

1, 1–இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள் : தாய்ச் சேர்மத்தைப்போல இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள் இருவிதமான நாற்காலி அமைப்புவசத்திலிருக்கலாம். பொதுவாக 1, 1 –இருமாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேனில் நாற்காலி வடிவ மாற்றானது, குறுக்குத்திசை, அச்சுநிலை மாற்றுகளை மாற்றுகிறது. எந்த மூலக்கூறில் பெரிய தொகுதியானது குறுக்குத்திசையில்

அமைந்துள்ளதோ அதுவே மிகுந்திருக்கும். *1, 1*–இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேனில் உள்ளதைப்போல் மாற்றுகளானவை ஒரே இனத்தைச் சார்ந்தவைகளாக இருப்பின் ஏற்படுகின்ற இரு அமைப்புவசங்களானவை ஒன்றின்மீது மற்றொன்று பொருந்துபவையாக இருக்கும்.

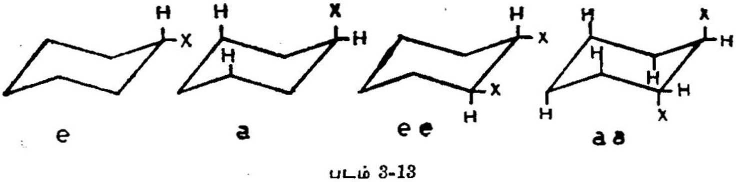
1, 2–இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள் : இவைகள் ஒரு பக்க, மறுபக்க உருவமைப்புகளில் இருக்கும். மறுபக்க மாற்றியல் தொகுதிகளானவை இரு குறுக்குத்திசைகளிலும் (e, e) அல்லது இரு அச்சுநிலையிலும் (a, a) இருக்கலாம். இரு குறுக்குத்திசை அமைப்புவசமே மிகுந்திருக்கும். ஒருபக்க மாற்றியல் தொகுதியானது குறுக்குத்திசை அச்சு நிலையிலோ, அச்சுநிலை குறுக்குத்திசையிலோ அமைந்திருக்கலாம். தொகுதிகளிரண்டும் ஓரினமாக இருக்கையில் (ஒருபக்க *1, 2*–இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேன்கள்) ஏற்படுகின்ற இரு அமைப்புவச மாற்றிகளில், ஒன்று மற்றொன்றின் ஆடிநிழல் போல இருக்கும். மறுபக்க *1, 2*–இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள் படத்தில் *(3–12)* காட்டப்பட்டுள்ளன.



படம் 3-12

மறுபக்க 1, 2-இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள்

1, 3–இருமாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன் : இவண் ஒருபக்க மாற்றியல் தொகுதிகளானவை. இரு குறுக்குத்திசைகளிலும், மறுபக்க மாற்றியல் குறுக்குத்திசை அச்சுநிலையில் இருப்பதையும் படத்தில் *(3–13)* காணலாம்.

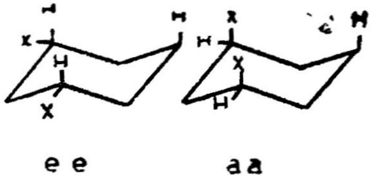


படம் 3-13

1, 3-இருமாற்றுடைய் வளைய ஹெக்ஸேன்கள்

தொகுதிகளின் மிகுதியான இறுக்கம் காரணமாக ஒருபக்க மாற்றியல் ஏற்படுகின்ற எதிர்ப்புச் சக்திகள் இரு அச்சுநிலையை

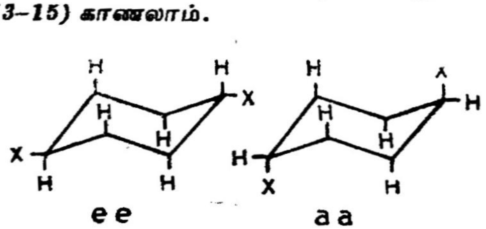
யுடைய அமைப்புவசத்தைக் கொடுப்பதில்லை. இரு தொகுதிகள் ஓரினமாக இருக்கையில், ஒருபக்க மாற்றியானது மெஸோவாக வும் (Meso) சீர்மைத்தளம் கொண்டும் இருக்கிறது. அல்லது dl–ஜோடியாக இருக்கும். மறுபக்க மாற்றியானது எப்போதும் d, l–ஜோடியாகவே இருக்கிறது. ஒருபக்க 1,3–இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேனைப் படத்தில் 3–14 காணலாம்.



படம் 3–14

ஒருபக்க 1, 3-இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்

1,4–இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள்: இங்கு, ஒருபக்க, மறுபக்க மாற்றிகள் சீர்மைத்தளம் கொண்டதாகவும், ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றவையாகவும் இருக்கின்றன. மறுபக்க மாற்றியல் தொகுதிகளானவை இரு குறுக்குத்திசைகளுடைய அமைப்புவசத்தையே அதிகமாகக் கொண்டுள்ளன; இரு அச்சு நிலையுடைய அமைப்புவசமானது அதிகம் இல்லை என்பதைப் படத்தில் (3–15) காணலாம்.



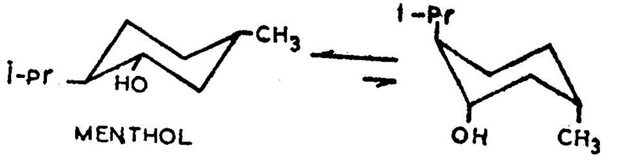
படம் 3-15

1-4 இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்

ஒரு பக்க மாற்றியானது (e,a) அல்லது (a,e) அமைப்புவசங் களைக் கொண்டவையாக இருக்கும். தொகுதிகள் வேறினமாக இருக்கையில் அமைப்புவசங்கள் தெளிவாகத் தெரியும்; மேலும், குறுக்குத்திசையில் பெரிய மாற்றியையுடைய அமைப்புவசமானது அதிகமாக இருக்கும். (1, 2; 1, 3 மாற்றிகளைக் காண்க.)

பல மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள் : இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தொகுதிகள் வளைய ஹெக்ஸேனில் இருக்கும்

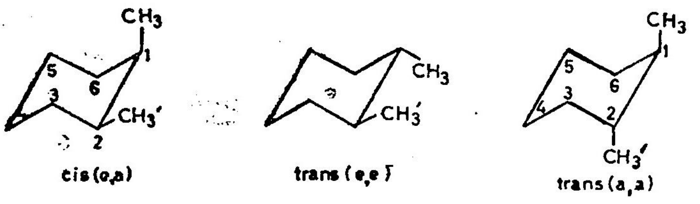
போது குறுக்குத்திசை அமைப்புவசங்களானது அதிக நிலைப்புத் தன்மை கொண்டவையாக இருக்கும். ஏனெனில், தொகுதிகள் வளையத்திலிருந்து வெளிப் போந்து நிற்கின்றன. உதாரணமாக, மென்தாலானது எல்லாவிதமான குறுக்குத்திசை அமைப்புகளிலும் நிலைத்து இருக்கிறது.



படம் 3-16

மென்தாலின் நிலைத்தன்மை

இரு அல்கைல் வளைய ஹெக்ஸேன்கள் : இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்களின் அமைப்புவச ஆய்விற்கு, முன்குறிக்கப் பட்ட சேர்மங்கள் முன்மாதிரியாகக் கொள்ளப்பட்டன. *1, 2; 1, 3; 1, 4* – இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேன்களைப் படத்தில் *(3–17)* காணலாம்.



படம் 3.17

1, 2; 1, 3; 1, 4 – இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேன்

மேலும் மாதிரிகளைக் கொண்டு காஷ் குறுக்கீடுகள் (Gauche interactions) எவ்வளவு எனக் கண்டறியலாம். 25°C வெப்ப நிலையில் ஒருபக்க மறுபக்க ஜோடி மாற்றிகளிடையே உள்ள என்தால்ப்பி (entalpy) மாறுபாடுகளை உணர்ந்துள்ளனர். மேலும், அது வாயுநிலையில் 1·9 கி.கலோரி/கி.மூ.கூ. எனக் கணக்கிடப் பட்டுள்ளது. திரவ நிலையில் 1·8 கி.கலோரி/கி.மூ.கூ. எனவும் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது.

3–7. வேதிச் சமநிலை

அணுத் தொகுதியானது, குறுக்குத்திசையையோ, அச்சுநிலையையோ எப்படி அடைகிறது என்பதை அறிய வேதிச் சமநிலையைப்

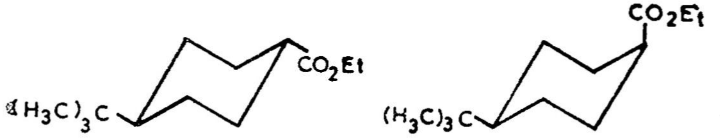
பற்றித் தெரிந்துக்கொள்ள வேண்டும். இவ்வறிவானது எபிமர்களின் சமநிலைப்பற்றி அறியவும் வாய்ப்பளிக்கிறது.

வளைய ஹெக்ஸேனை சமநிலைப்படுத்தல் : உயர்ந்த வெப்பநிலையில் ஹைட்ரஜன் ஏற்றத்திற்கு உதவும் வினைவேக மாற்றிகளை உபயோகித்து இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேன்களை ஆராய்ந்ததில் அது ஒருபக்க, மறுபக்க மாற்றிகளைக் கொடுத்ததை உணர்ந்தனர். மேலும் $\triangle H^\circ$ஆனது 1·97 கி.கலோரிகள்/கி.மூ.கூ. எனவும் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. 1,3; 1, 4 இருமெதில் வளைய ஹெக்ஸேனின் மாற்றுதலில் $\triangle S^\circ$ ஆனது 1·58 கி.கலோரிகள்/டிகிரி/கி.மு.கூ. எனக்க ணக்கிடப்பட்டுள்ளது. இதுபோன்ற கணக்கீடுகள் 1,3,5 மும்மெதில் வளைய ஹெக்ஸேனுக்கும் உபயோகப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. மேற்கண்ட கணக்கீடுகளில் மெதில் தொகுதியானது குறுக்குதிசையிலோ, அச்சுநிலையிலோ இருந்தபோதிலும் என்ட்ரோபி வேறுபாடானது எடுத்துக் கொள்ளப்படவில்லை. ஈதைல், ஐஸோ புரோபைல் போன்ற சீர்மையற்ற மாதிரிகளை ஆய்ந்ததில் மேற்கண்ட உண்மைப் பொருந்தவில்லை.

3–8. அமைப்பு வசமும் வினையாற்றலும்

முப்பரிமாண மாற்றிகளின் ஒப்பிடத்தக்க வினையாற்றலைக் கண்டறிதலே அமைப்புவச ஆய்வின் தலையாய பயனுகும். மாறுகின்ற தன்மையுடைய வளைய ஹெக்ஸேனில் குறுக்குத்திசை அச்சுநிலையில் பொருந்துகின்ற மாற்றிக்ளின் காரணமாக வினையாற்றல் சிக்கல் ஏற்படுகிறது. 4-மூவ்வினை பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸைல் தொகுதிச் சேர்ந்த சேர்மங்களின் அமைப்புவச சமநிலையை ஆய்வதின் மூலம் மேற்கண்ட சிக்கலைத் தவிர்க்கலாம். வளைய ஹெக்ஸேன் முறைமையை இருவகையாகப் பிரிக்கலாம். ஒன்று ஹெக்ஸோ வளைய அணுக்களின் வினைகளென்றும், மற்றொன்று வளையத்திலுள்ள இருப்பிடங்களைப் பொருத்ததென்றும் கூறலாம். வளைய ஹெக்ஸேனில் அமிலப் பகுதியோ எஸ்டரிலுள்ள ஆல்கஹால் பகுதியோ எடுத்துக் கொள்ளும்போது ஏற்படுகின்ற எஸ்டரைக் காரநீராற் பகுத்தல் (saponification) வினையையோ, எஸ்டராக்குதலையோ (esterification) முன்மாதிரியாகக் காட்டலாம். ஈதைல் 4–மூவ்வினை பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸைல் கார்பாக்ஸிலேட்டுடன் 25°C வெப்பநிலையில் 70% எத்தனலிக் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்க்கும்போது ஏற்படும் வினைவேகத்தை எஸ்டரைக் காரநீராற் பகுத்தல் முறைமூலம் காணலாம். இவண் குறுக்குத்திசை மாற்றியானது அச்சுநிலை மாற்றியைவிட 20 மடங்கு அதிக வினைபுரிகிறது. ஆல்கஹால் பகுதியானது வளையத்தினுள் இருக்கும்போது அச்சுநிலை, குறுக்குத்

திசை மாற்றிகளுடைய எஸ்டராக்கும் வினைவேகம், எஸ்டரை காரநீராற் பகுக்கும் வினைவேகம் இவற்றினிடையே இருக்கும் வேறுபாடுகள் அதிகமாக இல்லை. இதற்கு உதாரணமாக, 40°C வெப்பநிலையில் ஒருபக்க, மறுபக்க 4–மூவ்விணை பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸைல் அசட்டேட்டை 50% நீர்க்கலந்த டையாக்ஸேன் கரைசலில், எஸ்டரைக் காரநீராற் பகுத்தல்போது ஏற்படும் வினைவேக விகிதமானது 6·65 ஆகும். இதே வினையை 25°C அளவில் 80% அசிட்டோனில் p–நைட்ரோ பென்ஸவேட் சேர்



K_{trans} $8{\cdot}50 \times 10^{-4}$ l.mole^{-1} sec^{-1} k_{cis} $0{\cdot}428 \times 10^{-4}$ l mole^{-1} sec^{-1}

படம் 3-18

ஈதைல் 4–மூவ்விணை பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸைல் கார்பாக்ஸலேட்

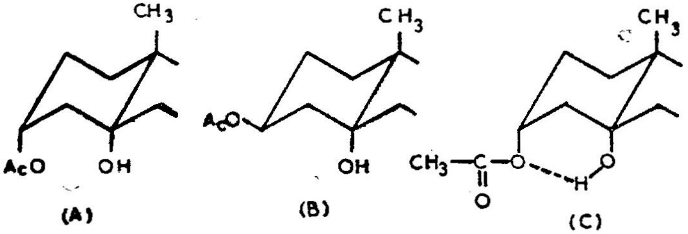
மத்தை வைத்துச் செய்கையில் வினைவேகமானது 2·5* ஆகிறது. எஸ்டர் தொகுதியானது குறுக்குத்திசையிலிருக்கும்போது விரைவாக நீராற்பகுத்தல் வினை நிகழ்கிறது. அஃதாவது 3 அல்லது 5ஆவது இருப்பிடத்தில் –OH தொகுதியும், ஒன்றாவது இருப்பிடத்தில் எஸ்டர் தொகுதியும் இருக்கவேண்டும். எனவே 3α–அசட்டாக்ஸி-5– ஹைட்ராக்ஸி கொலஸ்டேன், பென்ஸீன் மெதனல்–நீர்க் கரைசலில் பொட்டாசியம் கார்பனேட் கொண்டு 70% மூடிய எஸ்டரின் காரநீர் பகுப்புவினை 20°C-ல் 65மணி நேரத்தில் நடைபெறுகிறது. ஆனல், 3β—சேர்மத்தில், இதே சூழ்நிலையில் இவ்வினை 80% அளவு நடைபெறுகிறது.

C_5 இடத்திலுள்ள ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியானது, H–பிணைப்பின் மூலம் *அருகேயுள்ள தொகுதியின் வினையினை அதிகப்படுத்துகிறது. இத்தகைய குறுக்கீடுகள் இல்லாவிடில் அச்சுநிலை எஸ்டர்களின் வினைவேகமானது குறைகிறது. ஒரு புறமாகச் சாய்ந்த அமைப்புவசங்களில் (biased systems) பொதுவான

* அச்சுநிலை, குறுக்குத்திசை ஆகிய இருப்பிடங்களிலுள்ள ஆல்கஹால்கள் எஸ்டர் தொகுதிகளின் முறையே அசைல் ஏற்றவினை, எஸ்டரை காரநீராற் பகுத்தல்வினை முதலியவற்றுக்கான சான்றுகளை 'ஸ்டீராய்டு'ப் பகுதியில் காணலாம்.

* செவின்' (Cevine) என்ற ஸ்டிராய்டல் அல்கலாய்டின் உருவமைப்பினை நன்கு அறிந்து கொள்ள இக் கருத்து உதவியது.

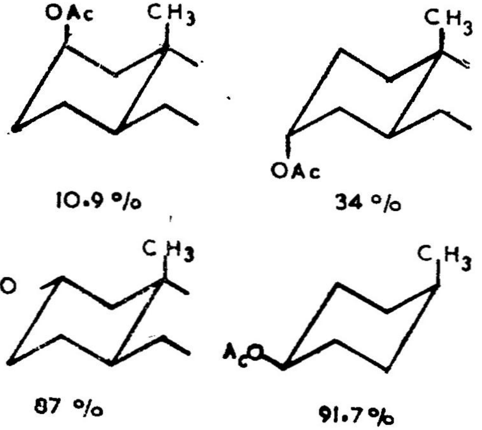
விதிகளைக் கொள்ளலாம். எடுத்துக்காட்டாக, இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸனல்களில் அசைல் ஏற்றத்தைக் கூறலாம். மறு பக்க 2–மெதில் தொகுதியானது வினையினைச் சற்று அதிகப்படுத்து கிறது. ஆனால், ஒரு பக்க–2–மெதில் தொகுதியும், ஒருபக்க-2-மூவ்வினை பியூட்டைல் தொகுதியும் கொள்ளிட இறுக்கம் காரண மாக வினைவேகத்தைக் குறைக்கிறது. இவண் ஒருபக்க–2–மூவ்வினை



(A) (B) (C)

படம் 3-19

பியூட்டைல் தொகுதியானது மறுபக்க–2–மூவ்வினை பியூட்டைல் தொகுதியைவிட வினைவேகக் குறைப்பை அதிகமாக்குகிறது, என்பது கவனிக்கத்தக்கது. இந்த வினைவேகக் குறைப்பானது



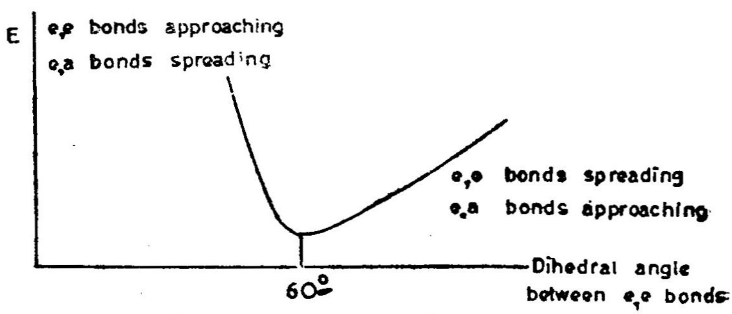
10.9 % 34 % 87 % 91.7 %

படம் 3-20

–OH தொகுதியும் மூவ்வினை பியூட்டைல் தொகுதியும் ஒன்றி னின்று ஒன்று இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலையில் இறுக்கத்தை நீக்கும் பொருட்டு விலகுதல் நிகழ்கிறது.

மறுபக்க –1, 2 தொகுதியானது, ஒருபக்க 1, 2– இரு மாற்று டைய சேர்மங்களைவிட விலகிச் செல்லும் தன்மைமிகுந்தது

என்பதை மாதிரிகள் மூலம் அறியலாம். ஒருபக்க 1, 2– தொகுதியானது நாற்காலி வடிவத்திலிருந்து, எளிதில் வளையக்கூடிய வடிவம் கொள்கையில் குறைந்த நிலைத்தடையெல்லையைக் கடக்க வேண்டியுள்ளது. ஆயின் மறுபக்க 1, 2– தொகுதி இதனைக் கடக்கவேண்டியதில்லை. எனவே, எளிதில் வளையக் கூடிய வடிவத்திலிருந்து நாற்காலி வடிவம் கொள்கையில், ஒருபக்கத் தொகுதி மறுபக்கத் தொகுதியைவிட அதிக நிலைத்தடை எல்லையைக் கடந்து அதிகக் குறுக்கம் அடைகிறது. மேற்கண்ட உண்மையைப் படத்தில் (3–21) காணலாம்.



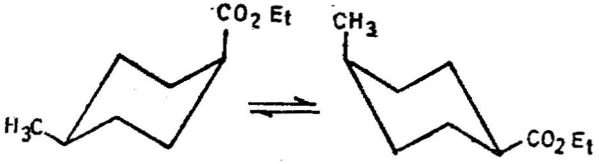
படம் 3-21

ஒரு பக்க-மறுபக்க தொகுதி காட்டும் நிலைத்தடை எல்லை

ஒருபக்க 1, 2 வளைய ஹெக்ஸேன் டையலாலின் உள்ள H–பிணைப்பின் வலிமையை இதனின்று உணரலாம். ஒருபக்க, மறுபக்க 1, 2 இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேனின் குறைந்த என்ட்ரோபி அளவையும் இதன் மூலம் விளக்கலாம்.

பக்கம் சாயாத (unbiased) அசையும் முறைமைகளின் எஸ்டரைக் காரநீராற்பகுத்தல் வினை, எஸ்டராக்குதல் முதலியவற்றைக் காணலாம். ஈதைல் வளைய ஹெக்ஸேன் கார்பாக்ஸிலேட், 25°C-ல் 70% எத்தனுலிக் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் காரநீராற் பகுத்தல் வினைப்படுத்தும்போது வினை வேகமானது $7{\cdot}25 \times 10^{-4}$ லிட்டர். கி.மு.கூ.$^{-1}$ நொடி $^{-1}$ எனக் காணப்பட்டது. பக்கம் சாய்ந்த முறைமைகளோடு மேற்கண்ட தரவானது ஒப்பிடப்பட்டபோது $-\Delta = G^{\circ} = CO_2$ 1 கி.கலோரி/கி.மு.கூ. என அறியப்பட்டது. இம் மதிப்பானது வாய்ப்பாட்டின் சமநிலை மதிப்போடு மிகவும் பொருந்தியுள்ளதைக் காணலாம். ஈதைல்-ஒருபக்க-4-மெதில் வளைய ஹெக்ஸேன் கார்பாக்ஸிலேட் சேர்மத்தின் ΔG° மதிப்பானது (—1-13

கி.கலோரி/கி.மு.கூ.) மற்ற மதிப்புகளுடன் பொருந்தியுள்ளதைக் காணலாம்.



$$\Delta G^{o} = \Delta G^{o}_{CO_2Et} - \Delta G^{o}_{CH_3}$$

படம் 3.22

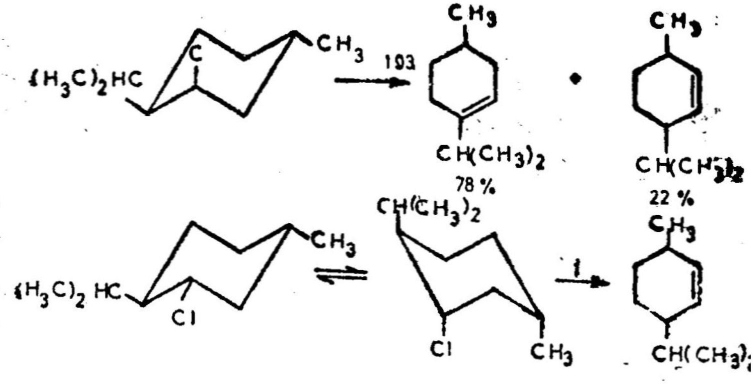
ஈதைல் ஒரு பக்க-4-மெதில்
வளைய ஹெக்ஸேன் கார்பாக்ஸிலேட்

முவ்விணை பியூட்டைல் ஆல்கஹாலில் 4, 3 பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸைல் மும்மீதைல் அம்மோனியம் குளோரைடை, பொட்டாசியம் முவ்விணை பியூட்டாக்ஸைடுடன் இடப்பெயர்ச்சிச் செய்கையில் 4-முவ்விணை பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸேன் இரு மெதில் அமினும், மெதில் முவ்விணை பியூட்டைல் ஈதரும் உண்டாகின்றன. இவ்வினையில் வளையத்தின் இருப்பிடங்களையும் கொள்ளிடக்கட்டுப்பாட்டையும் வைத்து ஆய்ந்ததில் நான்கிணை அம்மோனியம் தொகுதியானது இடப்பெயர்ச்சி வினைமூலம் எளிதாக நீக்கப்பட்டதை அறிந்து கொள்ளலாம். அச்சுநிலையி லுள்ள $-(CH_3)_3\ C+$ தொகுதியானது கடைநிலையில் நிலைதிரிபுடன் இருக்கையில், இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் ஒரு மெதில் தொகுதியானது தனியே வந்து விடுவதே மேற்கண்ட வினைக்குக் காரணமாகும். இம் முடுக்கப்பட்ட வினையைக் கொள்ளிட உதவி எனவும் கூறலாம். மற்றொரு எடுத்துக்காட்டாக, வளைய ஹெக்ஸனலை குரோமிக் அமிலத்தின் மூலம் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றும் வினையைக் கூறலாம். பிறிதொரு சான்றாக அல்கைல் வளைய ஹெக்ஸைல் P-டொலுவின் ஸல்ஃபொனேட்டை SN^1 வினை மூலம் 'ஸால்வாலிஸிஸ்' (Solvolysis) செய்வதைக் கூறலாம்.

இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் பிணைப்பு எலக்ட்ரான்கள் எவ்விதம் அநுகூலமான உருவ அமைப்புகளில் வினை வேகங்களில் வேறுபாட்டை ஏற்படுத்துகிறது என்பதை இப் பகுதியில் ஆராயலாம், முன் கூறியபடி, இந்த வேறுபாடுகள் கொள்ளிட எலக்ட்ரானின் விளைவுகளாகும். இவற்றின் காரணங் களும் ஆராயத் தக்கவையாகும். வளைய முறைகளில் முக்கிய

மாக வளைய பென்டேன்களை வளைய ஹெக்ஸேன்களையும், அ-வளையச் சேர்மங்களுடன் ஒப்பிடுகையில், இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் கொள்ளிட எலக்ட்ரானின் விளைவுகளுக்கு ஏற்ற வாறு மாற்றிக் கொள்வதில்லை, ஒப்பிடத்தக்க உறுதியான அமைப்பே இதற்குக் காரணம். இதன் காரணமாக ஒன்று கடுமையான சிதறல் ஏற்படுகிறது அல்லது இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலையில் எலக்ட்ரான்கள் வினைக்கு அநுசரணையாய் இல்லாமல் இருக்கும் நிலை ஏற்படுகிறது. இதன் விளைவாக மேற்கண்ட இரண்டு இடங்களிலும் கிளர்வுகொள் ஆற்றலானது பன்மடங்காக உயர்கின்றது.

பல சேர்மங்களில், நீக்க வினையானது கையாளப்பட்டு, அதன் விளைவாக ஒலிஃபின்கள் ஏற்படுகின்றன. மேற்கண்டச் சேர்மங்கள் கூட்டுவினை மூலம் உண்டாக்கப்படுகின்றன. இவ்வினை நிகழத் தேவையான கொள்ளிட எலக்ட்ரானின் பங்கு பற்றி அறிஞர்களால் பெரிதும் விவாதிக்கப்பட்டுள்ளன,



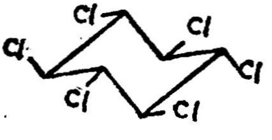
படம் 3-23.உம், 3-24.உம்

நியோ மென்தில் குளோரைடு, மென்தில் குளோரைடு

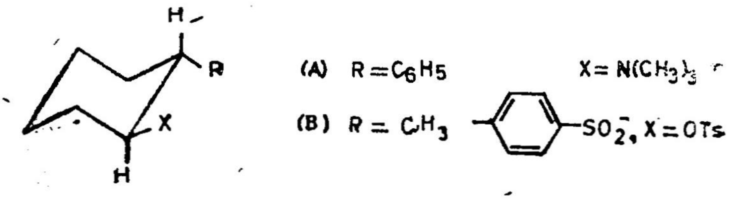
இவ்விரண்டு வினைகளும் மாறு வழியையேக் கொள்ளுகின்றன மேலும் தொகுதிகளோ, அல்லது அணுக்களோ மாறுபக்க முடையவனவாகவும், இரு அச்சு நிலையில் இருந்தாலும் நீக்க வினையானது நன்கு நடைபெறுகிறது. ஆனால் மாறுபக்கமும், இரு குறுக்குத்திசையிலும் இருந்தால் நீக்கவினை நடைபெறாது. மேலும், ஒருபக்கமும் அஃதாவது 'காஷ்' வடிவத்திலிருந்தால் மாறுபக்கமுடைய இரு அச்சுநிலையையுடைய வினைபொருளையே கூட்டுவினை தரும்.

பலவித ஹாலைடு அயனிகளைக் கொண்டு, இரு குறுக்குத் திசைகளைவிட, இரு அச்சு நிலைகளில் உள்ள ஹாலஜன் மாற்றமானது எவ்வாறு எளிதாக நடைபெறுகிறது என்பதை ஸ்டெராய்டுச் சேர்மங்களைப் படிக்கும் போது அறியலாம். வளைய ஹெக்ஸேன் முறைமைகளில் ஹைட்ரஜனும்; X-தொகுதியும் மாறுபக்க இரு அச்சுநிலையில் (trans diaxial) உள்ளபோது காரவினை வேகமாற்றியைக் கொண்டு ஹைட்ரோஹாலஜன்களை நீக்கவும், ஹைட்ரோடொஸிலேஷன்களை நீக்கவும், எளிதாகின்றது. இதன்படி நியோமென்தில் குளோரைடைக் காட்டிலும், மென்தில் குளோரைடானது 125°C-ல் எத்தனலிக் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைன், 200 மடங்கு வினைவேகத்துடன் HCl-ஐ நீக்கம் செய்கிறது. முந்தியச் சேர்மத்தில், இரு ஹைட்ரஜன்கள் அருகில் இருக்கும்போது, குளோரினானது அச்சுநிலையில் உள்ளது. எனவே, இரு அச்சுநிலை நீக்கமானது இரு பக்கங்களிலும் நிகழலாம்.

பென்ஸீன் ஹெக்ஸாகுளோரைடுகளில், β-மாற்றியானது எத்தனல் கரைசல்களில், மிகவும் குறைந்தவினைவேகத்தில் இரு மூலக்கூறு நீக்கமடைகிறது. இதன் அமைப்புவசங்களில், இந்த ஒரு மாற்றிக்கு மட்டும், அச்சுநிலையிலுள்ள குளோரினுக்குத் தக்கவாறு அச்சுநிலை ஹைட்ரஜன் இல்லை. 4 அல்கைல் வளைய ஹெக்ஸனால் சேர்மத்தின் ஒரு பக்க மாற்றியானது மறுபக்க மாற்றியைவிட, அமில வினைவேக மாற்றியைப் பயன்படுத்தும்போது, H_2Oஆனது எளிதாக நீக்கமடைந்து, ஒலிஃபின்களைத் தருகிறது. (ஒரு பக்க மாற்றியில் OH தொகுதி அச்சுநிலையில் உள்ளது; மறுபக்க மாற்றியில்-OH தொகுதி குறுக்குத்திசையில் உள்ளது.)



படம் 3.25
பென்ஸீன் ஹெக்ஸா குளோரைடு

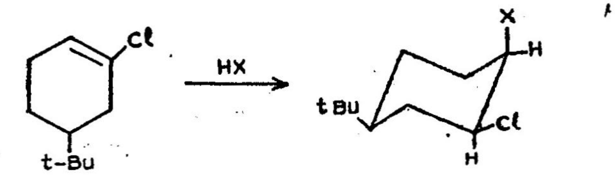


படம் 3-26

இரு அச்சுநிலை நீக்கமானது, நிலைநிறுத்தப்பட்டக் கருத்தென்றாலும் ஹெக்ஸனாய்டு முறைமைகளில், சில குறுக்குத்திசை டொஸிலேட்டுகளில் மறுபக்க நீக்கமானது காட்டப்

பட்டுள்ளன. 2-ஃபீனைல் வளைய ஹெக்ஸைல் மும்மெதில் அம்மோனியம் சேர்மங்களும், 2-p-டொலுவின் சல்ஃபானில் வளைய ஹெக்ஸைல் டொஸிலேட்டுகளிலும் மேற்கண்ட உண்மை நிறுவப்பட்டுள்ளது நீக்க வினைகளின் வழி முறையானது இன்னும் தெளிவாக நிறுவப்படவில்லை.

இரு பிணைப்பில் ஏற்படும் கூட்டு வினையானது எலக்ட்ரோ ஃபிலிக் மூலமாகவோ, தனி உறுப்பு வழியாகவோ, நியூக் கிளியோஃபிலிக் மூலமாக நடந்தாலும், இரு அச்சு நிலை வழியையேப் பின்பற்றுகின்றன. மற்ற எடுத்துக்காட்டுகளாக, பெராக்ஸைடு தயோஃபினால் முன்னிலையில் 2 குளோரோ-4-t-பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸேனுடன், HBr வினையைக் குறிப் பிடலாம். நீக்கவினை, கூட்டுவினை மூலமாக ஏற்படும் ஒலிஃபின் களைப் போல, இபராக்ஸைடுகளும், கொள்ளிட எலக்ட்ரானின் தத்துவத்தைக் கொண்டு உண்டாகின்ற தன்மையை விளக்கலாம்.

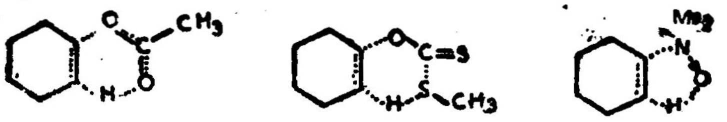


படம் 3.27

$X = Br$ (or) SC_6H_5

2 குளோரோ-4-t-பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸேனுடன் HBrஇன் வினை

பின்வரும் வினைகள், மூலக்கூறு கூட்டு வினைகள் அல்லது நீக்க வினைகள், ஒரு பக்க குறுக்குத்திசை, அச்சு நிலையிலுள்ள தொகுதியைப் பற்றி நிற்காது. மேலும், வெப்பச்சிதைவினால் அசடேட்டுகளிலிருந்து, ஒலிஃபின்கள் உண்டாவதையும், மெதில்



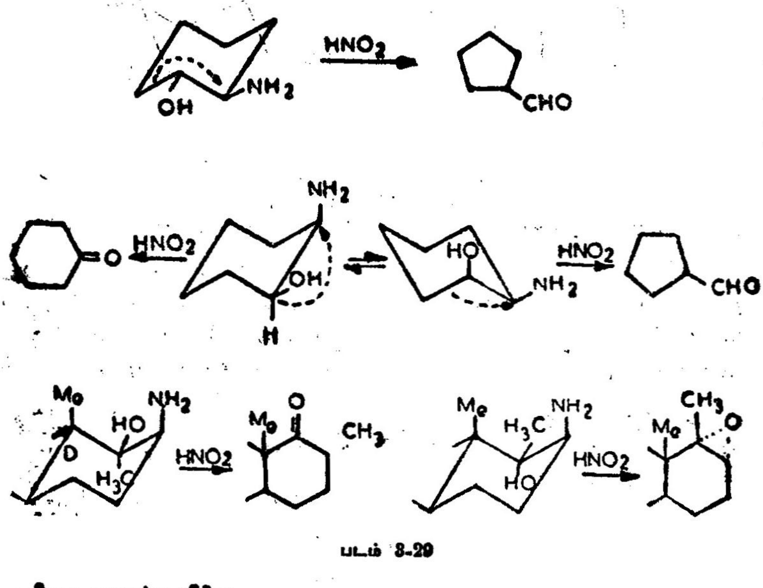
படம் 3-28

இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலை

ஸ்கான்தேட்டுகளிலிருந்து (Methylxanthates) ஒலிஃபின்களும், கார்பன் ஆக்ஸிசல்ஃபைடுகளும், மெதில் மெர்க்காப்டான் உண்டாவதையும் எடுத்துக்காட்டுகளாக குறிக்கலாம். மேற்கண்ட

சேர்மங்களின் இடைநிலைத்தன்மை மாறுநிலைப் படத்தில் (3-28) காட்டப்பட்டுள்ளது.

மேற்கண்ட இரண்டு விதமான வினைகளில் இடைநிலைத் தன்மை மாறுநிலைத் தளமானது, பென்ஸீனைப் போன்ற இரு பிணைப்புகள் கொண்ட ஆறு அணுக்கள் உடைய வளையமாம். 1, 2—இரு மெதில் வளையஹெக்ஸேனை வினைவேக மாற்றியைக் கொண்டு ஹைட்ராஜினேஷன் வினையைச் செய்யும் போது 95% ஒரு பக்க 1, 2 இரு மெதில் வளைய ஹெக்ஸேனைக் கொடுப்பதால் கூட்டுவினைகள் மூலக்கூறுத் தன்மையுடையவை யென்றும் ஒருபக்க மாறினைக் கொண்டவையென்றும் தெரிய வருகிறது. முப்பரிமாண தேர்வானது (stereo selectivity) அதிக அழுத்தத்தில் காணப்பட்டது. பல்லாடியம் வினைவேகமாற்றி யைப் பயன்படுத்தியபொழுது, ஒரு பக்க ஹைட்ரஜன் வினை யானது நடைபெறவில்லை. புலம் பெயர்கின்ற தொகுதிக்கும், வளையக்குறுக்கத்திற்கும் 2 அமினோ வளைய ஹெக்ஸனாலைக் எடுத்துக்காட்டாகக் கூறலாம்.

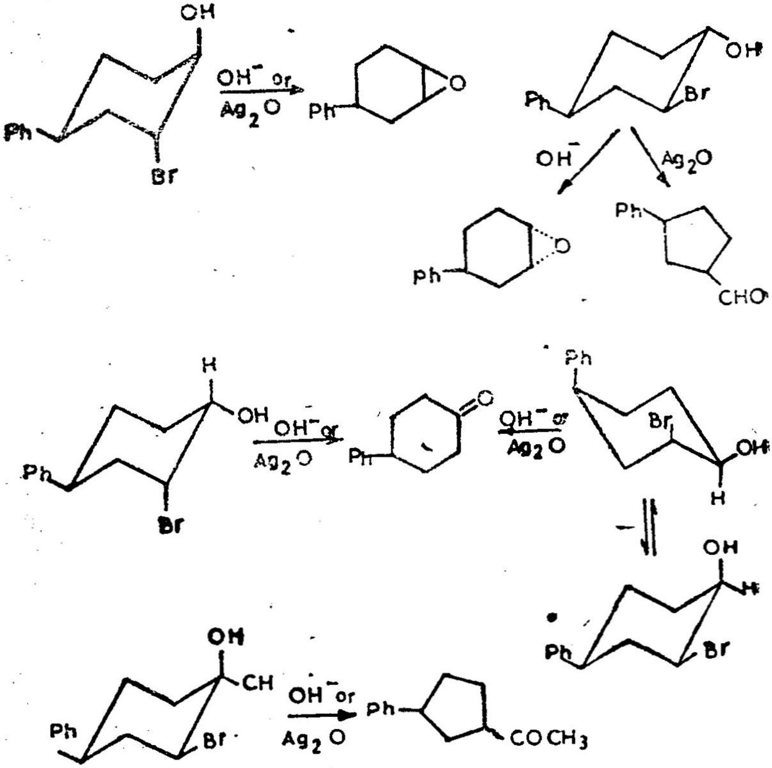


படம் 3-29

வளைய குறுக்க வினை

நைட்ரஸ் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி, அமினோத் தொகுதியை நீக்கும்போது, வளையக் குறுக்கம் ஏற்பட்டு மறுபக்க மாற்றி (e,e), வளைய பென்டேன் கார்பாக்ஸி ஆல்டிஹைடைக் கொடுக்கிறது.

ஒரு பக்க மாற்றியில் (e, a) அமினோத் தொகுதியானது அச்சு நிலையில் இருக்கும்பொழுது ஹைட்ரஜன் அணுவானது புலம் பெயர்கிறது; அமினோத் தொகுதியானது குறுக்குத்திசையிலிருந்தால், வளையக்குறுக்கம் ஏற்படுகிறது. படத்தில் காட்டியபடி ஒவ்வொரு சேர்மத்திலிருந்தும் கூறப்பட்ட வினைபொருள்கள் உண்டாகின்றன. இரு அச்சுநிலை அமைப்புவசமானது வளையக் குறுக்கத்தை அடையாது அல்லது ஹைட்ரஜன் நகர்வு (shift) ஏற்பட்டு இபாக்ஸைடைக் கொடுக்கிறது. இரு குறுக்குத்திசை மறுபக்க –2–அமினோ ஆல்கஹாலானது வளையக் குறுக்கம் அடைகிறது.



படம் 8–30

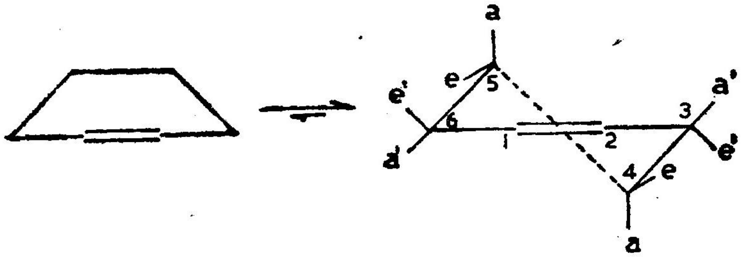
வளைய குறுக்க வினையும் இபாக்ஸைடுகள் தோன்றுதலும்

2–புரோமா–4 ஃபினைல் வளைய ஹெக்ஸனாலின் அமைப்பு வசமானது, அமைப்பு மாற்றத்தின் விளைவுகளை விளக்குகிறது.

மறுபக்க மாற்றிகள் (e, e,) அல்லது (a, a,) இபாக்ஸைடுகள் தோன்றுவதைப் படத்தில் (3–30) காணலாம்.

ஒருபக்க மாற்றியில், ஹைட்ரஜன் நகர்வு ஏற்பட்டு 4–ஃபீனைல் வளைய ஹெக்ஸனுனைத் தருகிறது.

அமைப்புவச தத்துவத்தை வளைய ஹெக்ஸீன் (cyclohexene), வளையஹெக்ஸனேன் (cyclohexanone) பல்லின வளையங்களுக்கும் பலபடி வளையச் சேர்மங்களுக்கும் பயன்படுத்தலாம். படத்தில் காட்டியபடி வளைய ஹெக்ஸீனின் அமைப்புவசமானது நீட்டப் பட்ட நாற்காலி வடிவம், பாதி நாற்காலி வடிவத்தைக் கொண்டுள்ளது. வளைய ஹெக்ஸேனில் C_4–C_5க்கிடையே இரு இரு அச்சுநிலை, குறுக்குத்திசைப் பிணைப்புகள் உள்ளது என முன்னமேயே காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 3-31

வளைய ஹெக்ஸீனின் நீட்டப்பட்ட நாற்காலி வடிவம்

C_3–C_6க்கு இடையேயுள்ள பிணைப்புகள் வளைய ஹெக்ஸே னிலுள்ளதைப் போலில்லாமலிருக்கிறது. எனவே இவற்றைப் 'போலி அச்சுநிலை' (pseudoaxial) என்றும் 'போலி குறுக்குத்திசை' (pseudo equatorial) என்றும் அழைப்பர். மேற்கண்ட படத்தில் (படம் 3-31) அவற்றை 'a' என்றும் 'e' என்றும் குறிப்பிடப் பட்டிருக்கிறது; பல்வேறு இரு கார்பாக்ஸிக் அமிலங்களைப்போல் வளைய ஹெக்ஸீனின் சார்புப் பொருள்களும் உள்ளன. பொது வாக வளைய ஹெக்ஸீனின் அமைப்புவச ஆய்வினைப்பற்றிய முழுமையான அறிவு இன்னும் எட்டப்படவில்லை. 1 இருப்பிடத் தில் உள்ள தொகுதியுடன் வளையக்கூடிய நாற்காலி வடிவ அமைப்புவசத்தினைக் கொண்டிருக்கிறது.

வளைய ஹெக்ஸனேன் (Cyclohexanone)

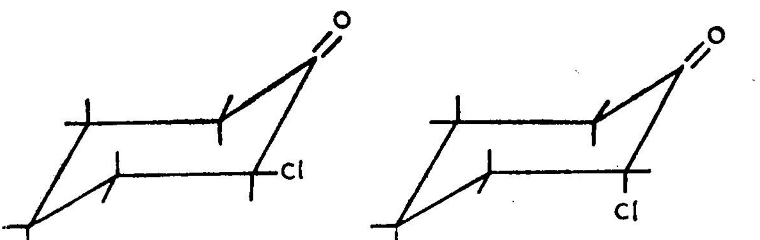
இம் மூலக்கூறில் கோண முறுக்கானது இல்லை. இவண் கார் பனில் ஆக்ஸிஜனுனது C_2, C_6 அணுக்களிலுள்ள குறுக்குத்திசை

ஹைட்ரஜன்களை மறைக்கிறது. இவ்வமைப்பானது வளைய ஹெக்ஸேனேனுடைய கூட்டு வினைகளின் வினைவேகம் ஏன் மிகுதியாக உள்ளது என்பதை விளக்குகிறது. ஒருபக்கம் சாய்ந்த, உறுதியான சேர்மங்களில் உள்ள கார்பனில் தொகுதியிலுள்ள கார்பன் அணுமீது குறுக்குத்திசையைத் தாக்குதலால் அச்சுநிலை ஆல்கஹாலும், அச்சுநிலைத்தாக்குதலால் குறுக்குத்திசை ஆல்கஹாலும் ஏற்படுகின்றன. வினையானது முதலில் நடைபெறும் போது தாக்குதலானது, மறைக்கப்படாத பக்கத்தின் மூலம் நடைபெறுகிறது. இதைக் 'கொள்ளிடக் கட்டுப்பாடு' (steric control) என்பர். இதன் காரணமாக நிலைத்தன்மை மிகுதியுள்ள விளைபொருள்கள் உண்டாகின்றன. இதனை விளைபொருள் 'முன்னேற்றக் கட்டுப்பாடு' என்பர். கொள்ளிட இறுக்கம் காரணமாக சமநிலை எவ்வளவு தூரம் பாதிக்கப்படுகிறது என்பதை பின்வரும் பட்டியலிலிருந்து (3–3) தெரிந்து கொள்ளலாம்.

பட்டியல் 3–3

ஒடுக்கவினைப் பொருள்	விளைபொருளில் குறுக்குத் திசையின் விழுக்காடு
$LiAlH_4$	89
$NaBH_4$	64
$Al(OPr-i)_3$	40

இனி, வளைய ஹெக்ஸீனையும், வளைய ஹெக்ஸனேன்களின் மாற்றிகளின் அமைப்புவசங்களை ஆராய்வோம். 2 இருப்பிடத்திலுள்ளத் தொகுதியானது குறுக்குத்திசை அல்லது அச்சுநிலையிலோ இருக்கலாம். 2 இருப்பிடத்தில் முனைவுத்தொகுதியிருக்கையில், 'இருமுனைவு-இருமுனைவு' (dipole-dipole) சக்தி



படம் 3-32

2-குளோரோ வளைய ஹெக்ஸனேனின் அமைப்புவசங்கள்

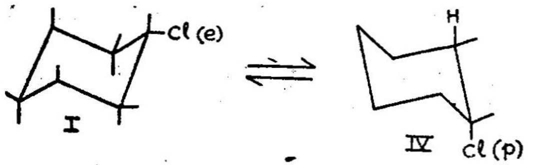
களானது வான்டர் வாலின் சக்திகளோடுத் தோன்றும். முன் கூறப்பட்ட சக்தியானது அளவிலும் அதிகமாயிருக்கலாம். கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் அச்சுநிலை, குறுக்குத்திசை

அமைப்புவசங்களுக்கிடையே சமநிலை இருக்கும். அச்சுநிலை அமைப்புவசமானது மிகுந்திருக்கும்.

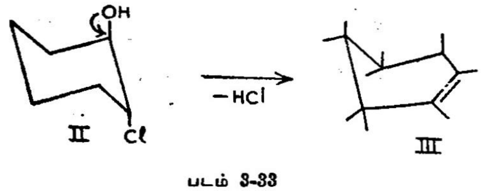
சமநிலையானது வெப்பநிலையை அடிப்படையாகக் கொண்டிருப்பதோடல்லாமல், கரைப்பானைப் பொறுத்தும், அடர்வைப் பொறுத்தும் அமைகிறது. கார்பனைல் தொகுதியிருக்கும்போது 2-இருப்பிடத்தில் F, Cl, Br என்ற வரிசையில் ஹாலஜன் அணுக்கள் இருக்கும் பட்சத்தில் குறுக்குத்திசை அமைப்புவசமானது மிகும். ஃப்ளூரின் அணுவானது ‘e’ அமைப்புவசத்தில் முழுவதுமாக இருக்கும்படிச் செய்யலாம். ஏனெனில், அணுவின் அளவைப் பற்றியும், எதிர்மறையான முனைவு விளைவைப்பற்றியும், அணுவின் தன்மையறிந்து கூறலாம். படத்தில் கண்டபடி அச்சுநிலை அமைப்புவசமானது குறைந்தளவு இருமுனைத் திருப்புத்திறம் (dipole moment) கொண்டதாகவும், நிலை ஆற்றல் கொண்டவையாகவும் உள்ளதால், கரைப்பானின் முனைவுத்திறன் (polarity) அதிகமாகும்போது; அதிக வெப்பநிலையில் சமநிலையில் மாறுபாடு தோன்றி குறுக்குத்திசை அமைப்புவசமானது மிகும்.

3–9. வளைய ஹெக்ஸேன்களின் ஒற்றை மாற்றியில் ஆற்றலியல் படி, தொகுதியானது குறுக்குத்திசையில் இல்லாமலிருந்தபோதிலும், இதன் எண்ணிக்கை அதிகம் இருப்பது உணரப்பட்டபோதிலும், அதிக வெப்பநிலையில், வினையின்போது இதன் எண்ணிக்கை குறைகிறது. பாஸ்டாவ் (Bastav) என்பவர் ‘நிலைத்

1.



2.



படம் 3-33

அமைப்புவசங்கள் மாற்றத்தின் மூலம்
ஏற்படும் டைட்ரோ ஹாலஜன் நீக்கத்தை விளக்கும் படம்

தன்மை குறைந்த அமைப்புவசத்தையுடைய மூலக்கூறானது மற்ற அமைப்புவசங்களுக்கு மாறி வினையில் ஈடுபடமுடியாத நிலையில்லை

அமைப்புவசங்களின் நிலைத்தடை எல்லையானது சிறிதாக இருக்கும் பட்சத்தில் கொள்ளிட வேதிமுறையால் அமைப்புவசங்களை மாற்ற முடியாது. விடுபடும் இரு அமைப்புவசங்களுக்கிடையே ஆற்றல் அளவின் வேறுபாடானது சிறிதாக இருக்கும் பட்சத்தில் (1கி. கலோரி/கி.மு.கூ.) இயற்பியற் சோதனை முறைமூலமும், ஆற்றலியல் மூலமும் எல்லா அமைப்புவசங்களும் இருக்கின்றன என்பது புலப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. இத் தத்துவத்தின்படி மறுபக்க நீக்க வினையில், அருகிலிருக்கும் முனைவு ஹைட்ரஜன், குளோரின் அணுக்களானது, கார வினைவேகமாற்றியைப் பயன்படுத்தும் போது ஏற்படுகின்ற ஹைட்ரோ ஹாலஜன் நீக்கத்தை குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேனைப் பயன்படுத்துவதின்மூலம் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

(1) இவண் குறுக்குத்திசை குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேன் (படம் *3–33;* i) ஆற்றல் மிகுதியுள்ள முனைவு அமைப்புவசத்தை (படம் *3–33;* ii) அடைகிறது. (p) குளோரினின் மாறுபக்கம் முனைவு ஹைட்ரஜனின் அருகிலிருக்கும். *(2)* OH–தொகுதியானது E_2 வினைப்படி வளைய ஹெக்ஸீனைக் (படம் *3–33;* iii) கொடுக்கும். அத்துடன் ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் உண்டாகிறது.

வளைய மாற்றமானது இவண் கொடுக்கப்பட்டபடி அமைப்புவசங்களுக்கிடையேயுள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு குறைவாக இருக்கும் பட்சத்தில் நடக்கும். ஆற்றல் வேறுபாடு மிகுந்து காணப்பட்டால், கொள்ளிட எதிர்ப்புமூலமோ அல்லது உறுதியான அமைப்பின் காரணமாகவோ (ஸ்டெராய்டுகள், பலபடி டெர்பினாய்டுகளில் உள்ளதைப்போல்) வினைவேகமானது மாறுபாட்டினைக் காண்பிக்கும்.

1, 2 இருமாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன் $C_6H_{10}X_2$: (a) ஒருபக்க 1, 2 மாற்றுடைய, மறுபக்க 1,3 மாற்றுகளுடைய ஒரு பக்க 1, 4 மாற்றிகள் உடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள் முனைவு கொண்டதாகவும் குறுக்குத்திசை X மாற்றியைக் கொண்டிருக்கும்.

(b) மறுபக்க 1,2 மாற்றிகள், ஒரு பக்க 1, 3 மாற்றிகள், மறுபக்க 1, 4 மாற்றிகள் குறுக்குத்திசையிலோ அல்லது எல்லாமே முனைவு கொண்டதாக இருக்கலாம்.

1,2 மாற்றிகள் உடைய வளைய ஹெக்ஸேனுக்கு (e, p) அல்லது (p,e), ஒருபக்க (e,e), மறுபக்க (p,p) என மூன்று விதமான அமைப்புவசங்கள் உள்ளன.

ஒரு குளோரோ வளைய ஹெக்ஸேனைப் போன்ற (e) மூலக்கூறுகளின் தன்மையை முனைவு குளோரினுக்கும், ஹைட்ரஜன்

அணுவிற்கும் இடையேயுள்ள முறுக்கம் கொண்டு வரையறுக்க லாம். இவண் (1e, 2e) அமைப்புவசமானது (1p, 2p) வடிவத்தை விட ஆற்றலின் படி நிலைத்தன்மை கொண்டது. பொதுவாக நிலைத்தன்மை கூடிய நாற்காலி வடிவத்தில் கொள்ளிடத்தேவை மிகுதியாகக் கொண்டவை குறுக்குத்திசை யிலும், கொள்ளிடத் தேவை குறைவாகக் கொண்டவை முனைவு இருப்பிடங்களையும் அடைகிறது. வழக்கில் இருக்கும் கோணங் களைக் கொண்டு, குறுக்குத்திசைகளில் உள்ள தொகுதிகட்கிடையே யுள்ளத் தூரம் வான்டர் வாலின் ஆரக் கூட்டுத் தொகையைவிடக் குறைவாக இருக்கும். (1e, 2e) அமைப்புவச ஆற்றலானது, இருமுனைத் திருப்புத்திறம் காரணமாக மிகும். மேற்கண்ட கருத்துகள் மறுபக்க, 1, 2 இருபுரோமோ வளைய ஹெக்ஸேனின் ஆவி நிலையில் 60% குறுக்குத்திசையிலும், 40% இரு முனைவு அமைப்புவசத்திலும் இருப்பதை விளக்கும்.

1, 3–இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள் :

மறுபக்கமாற்றி ... (1e, 3p)

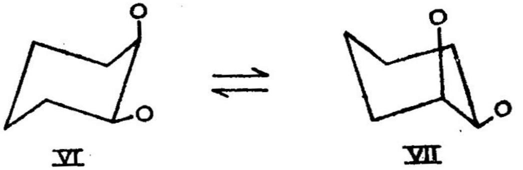
ஒருபக்க மாற்றி ... (1e, 3e) $\rightleftharpoons$ (2p, 3p) அமைப்புவசங் களில் உள்ளன

எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு ஆய்வுகளால், (1e, 3e) அமைப்பு வசமானது, (1p, 3p) அமைப்புவசத்தைவிட நிலைத்தன்மை மிகுந்தது என காண்பிக்கப்பட்டுள்ளது.

1, 4–இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேன்கள் :

1e, 4e $\rightleftharpoons$ 1p, 4p

(1e, 4p) சேர்மமானது, ஒரு பக்க வடிவமுடையது, இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேனின் சார்புப் பொருட்களில் வளைய மாற்றமானது, ஒளியியல் மாற்றியதில் ஏற்படுவதைப்



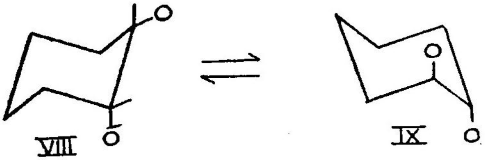
VI VII

படம் 3-34

போல் முக்கியமானது 1, 2 இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக் ஸேனில் தொகுதிகள் ஓரினமாகையால் ep, ee, p, p என்ற தனித் தனியேப் பிரிக்கக் கூடிய மூன்று வித அமைப்புவசங்களைக் காண லாம். ஒருபக்க ep அமைப்புவசமானது d, l மூலக்கூறுகள்

கொண்டவையாகவும், வளைய மாற்றத்திற்கு உட்படுவையாக வையும், உள்ளன. d, l மூலக்கூறுகளைப் பிரிப்பது இயலாது.

மேலும், e, e ⇌ p, p என்ற சமநிலையையும் கவனிக்க வேண்டும். மறுபக்க மாற்றியானது ஒளிச்சுழற்றும் தன்மை உடைய மூலக்கூறுகளைக் கொண்டதாகவும் வளைய மாற்றமானது மாற்றிகளை மாற்றுமல் இருக்கவேண்டும். அப்பொழுதான் இவற்றைத் தனித்தனியேப் பிரிப்பதற்கு இயலும். இரு குறுக்குத் திசை அமைப்புவசத்தையுடைய மறுபக்க 1, 2 வளைய ஹெக்ஸேன் டையாலினைப் பகுத்துள்ளனர். ஒருபக்க 1, 2 டையாலின் படிகங்கள் d, l மூலக்கூறுகளை உடையதாஞலும், வளைய மாற்றமானது (1e, 2p) அமைப்புவசத்தை நேர் எதிரான (1p, 2e) அமைப்புவசமாக மாற்றுகிறது. இதனைப் பிரித்தல் இயலாது.



VIII IX

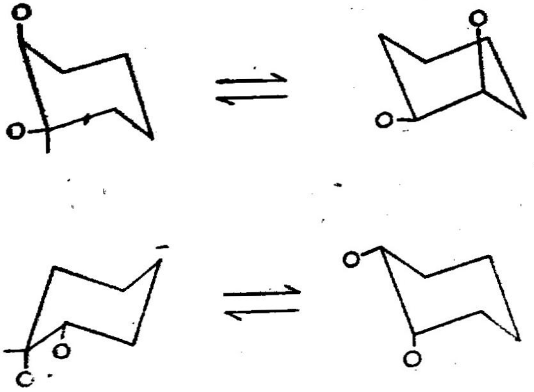
படம் 3-35

மறுபக்க 1, 3-இரு மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸேனில் e, p ⇌ p, e சமநிலை இருக்கும். தொகுதிகள் ஒரினமாக இருக்கையில், சீர்மையற்ற மூலக்கூறின் அமைப்பை, வளைய மாற்றமானது மாற்றுது. எனவே, ஒளிச்சுழற்றும் தன்மையுடைய படிகங்களைப் பிரிக்கலாம். மறுபக்க 1, 3 வளைய ஹெக்ஸேன் டையாலையும் பிரிக்கலாம். ஒருபக்க 1, 3 வளைய ஹெக்ஸேன் டையாலின் e, e ⇌ p, p என்ற சமநிலை இருக்கிறது. 1, 4-வளைய ஹெக்ஸேன் டையால், 1, 3, 5 வளைய ஹெக்ஸேன் டிரைஆல் முதலிய சேர்மங்கள் சீர்மைத்தளம் (plane of symmetry) கொண்டவையாக இருப்பதால் பிரிக்க இயலாது.

ஒருபக்க (e, p ⇌ p, e) 1, 2 சார்புப் பொருட்களில் இரு வேறு தொகுதிகள் இருப்பின் அல்லது சீர்மையற்ற வளையம் ஒன்று வளைய ஹெக்ஸேனுடன் 1, 2 இருப்பிடங்களில் இணைந்திருக்கும் பொழுது, மாற்றக் கூடிய தன்மையுடைய ஒளிச்சுழற்றும் இயல்புடைய ஆடிநிழலின் பிரதிபிம்பமாக இரு பொருட்கள் தோன்றும்.

இவ்விரு பொருட்களின் சுய சுழற்சியானது இவ்வமைப்பு வசங்களின் விகிதத்தைப் பொறுத்தமைகிறது. ஸ்டோதியாஸும்

(stotheas) அவரது உதவியாளர்களும் X = –OH, –OAC, –OMe, –CH_2OH, –CH_2OAC, –CH_2OMe முதலிய தொகுதிகள் உள்ள



படம் 3-36

போது ΔG° மதிப்பைக் கணக்கிட்டனர். கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகள் மற்ற முறைகளினின்று கிடைத்த மதிப்புகளுடன் நன்கு பொருந்தின. ஹெக்ஸோ ஹைடிரோ வளைய ஹெக்ஸேன்களைப் (ஐயனோசிடால்கள்) பற்றிய ஆய்வும் இவண் கவனிக்கத் தக்கது.

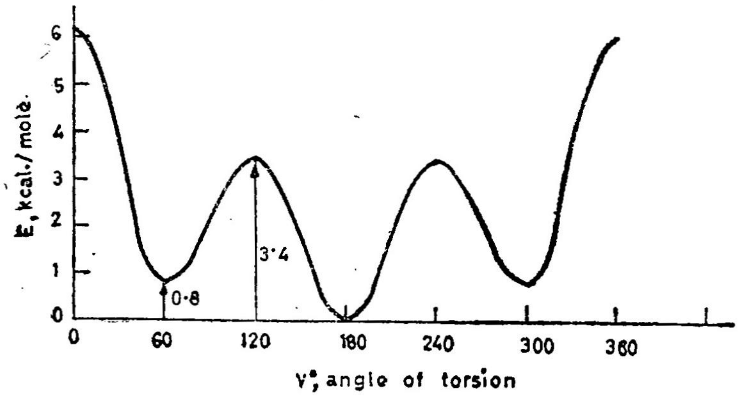
4. அ-வளைய மூலக்கூறுகளின் அமைப்புவசங்கள்

(Conformations of Acyclic Molecules)

இவ்வத்தியாயத்தில் அ–வளைய சேர்மங்களின் அமைப்புவசங்களைப் பற்றிய கருத்துகளைக் காண்போம். ஓரிரு மூலக்கூறுகளை விளக்கிவிட்டு, அணைவற்ற மூலக்கூறுகளைப் பிறகு எடுத்துக் கொள்வோம்.

4–1. பியூட்டேன் (Butane)

ஈதேனை விளக்குகையில் செய்யப்பட்டபடி, நிலையாற்றலானது சுழற்சி கோணத்துடன் மாறுபடுவது வரைபடத்தில் காட்டப்படுகிறது. முறுக்குக்கோணமானது, C–C–CH_3 இவைகளுக்கிடையே உள்ள கோணமாகும்.



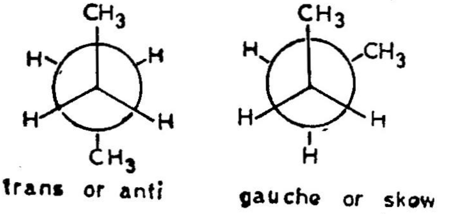
படம் 4-1

பியூட்டேனின் ஆற்றல் தடுப்பு எல்லை

படத்திலிருந்து (4–1) இரு வேறு தாழ்வுப் பகுதிகளையும், இரு வேறு தடுப்பு எல்லைகளையும் காணலாம். உயர்தடுப்பு எல்லை

உடைய அமைப்புவசத்தில் ஒரு CH_3 ஆனது மற்றொரு CH_3-யினையும், இரண்டு H–அணுக்கள் மற்றிரு H–அணுக்களை மறைத்துக் கொண்டு உள்ளது. உயர்தடுப்பு எல்லையானது நுட்பமாக அறிய இயலாது உள்ளது. அதனுடைய அளவு 4·4 முதல் 6·1கி. கலோரி/மோல் வரை மாறுபடுகிறது. நீசத்தடுப்பு எல்லையானது இரு $CH_3·H$, ஒரு H·H குறுக்கீடுகளை உடையதாகக் கருதப்படுகிறது. அதனுடைய அளவானது ப்ரேரப்பேனினுடைய தடுப்பு எல்லையை ஓரளவு ஒத்திருக்கிறது (3·4 கி.கலோரி/மோல்). இந்த இரு மூலக்கூறுகளின் நீச ஆற்றல்கள் 0·9 கி. கலோரி/மோல் அளவு மாறுபடுகிறது.

மேற்காட்டியபடி, பியூட்டேன் இருநிலைத்த அமைப்புவசங்கள் கொண்டதாகிறது. நியூமன் முன்நீட்டு முறைகள் (படம் 4–2) படங்களில் காட்டப்பட்டுள்ளன. CH_3 அமைப்புகளுக்கிடையே உள்ள முறுக்குக் கோணத்தைப் பொறுத்து இவ்விரு அமைப்புவச மாற்றிகளைக் கூறலாம் ; T = 60° ஆக இருக்கையில் 'காஷ்' (Gauche); வடிவத்தையும்; T = 180° ஆக இருக்கையில் 'மாறு' (anti) வடிவத்தையும் கொண்டுள்ளது. எல்லாவித இருமுகக் கோணங்களுக்கும் முன்கூறிய பெயர்களை நினைவில் கொள்க.



படம் 4-2
நியூமன் முன்நீட்டு முறைகள்

பியூட்டேனின் காஷ், மாறு வடிவங்களின் நிலையாற்றலானது 0·8 கி.கலோரி/மோல் அளவு மாறுபடுவதால், பியூட்டேனில் மாறு வடிவமானது மிகுந்துள்ளது. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் காஷ் வடிவம் ஒன்றாக இருக்கையில், மாறு வடிவங்கள் இரண்டாக 1:2 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன. பியூட்டேனின் காஷ் வடிவத்தின் முறுக்குக் கோணமானது சரியாக 60° அளவிலிருக்காது. எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவுச் சோதனைமூலம் எவ்வளவு என்று கண்டு பிடிக்கப்பட்டுள்ளது.

அமைப்புவசங்கள் தனித்தனியாக நிலைத்திருக்கும் தன்மை பெற்றதாயினும், அவைகளை ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில்

பிரிப்பதற்கு 20கி.கலோரி/மோல் ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. பிரித்தெடுப்பது 40 – 50°K அளவு குறைந்த வெப்பநிலையிலும் நடைபெறுகிறது. RT அளவுள்ள நிலையாற்றல் கொண்ட சில ரோடாமர்கள், உதாரணமாக பை-ஃபினைல் போன்றவை, பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. இவ்வகை அமைப்புவசங்கள் 'அட்ரோப் மாற்றிகள்' எனப்படுகின்றன.

அ–வளைய அமைப்புவச மாற்றிகளின் நிலைப்புத் தன்மையைப் பற்றி அறிதல் அவசியம். பியூட்டேனில் நிலைப்புத் தன்மையை அறியும் குணகமாக கொள்ளிட எதிர்ப்பினைக் கூறலாம். காஷ் வடிவத்தில் $H_3C–CH_3$, $2CH_3–H$, 3H–H போன்ற இடையீடுகளும், மாறுவடிவத்தில் $4CH_3–H$, 2H–H போன்ற இடையீடுகளும் தோன்றுகின்றன. கொள்ளிட குணகங்கள் மட்டுமே செயல்படும் முறைகள் பற்றிய பொதுவிதியாகக் கீழ்வருவனவற்றைக் கூறலாம்:

வெவ்வேறு அளவு கொண்ட (L–பெரியது; S–சிறியது) இரு அமைப்புகள் abc C-C def என்ற மூலக்கூறில் இரண்டு L–S காஷ் இடையீடு தோன்றுமாறு அமைக்கப்படுமாயின், அது L–L, S–S இடையீடுகளைக் காட்டிலும் மிகவும் விரும்பத்தக்கதாகும்.

4-2. அ-வளைய அணுவுமிக்க மூலக்கூறுகளின் அமைப்புவசங்களின் நிலைப்புத் தன்மையைக் காண்போம்.

(a) 1, 2-இரு குளோரோ ஈதேன் (1,2-dichloroethane) : மாறுவடிவ அமைப்புவசமே இம் மூலக்கூறுக்கு உகந்ததாகும் என்பதைப் பின்வரும் காரணங்கள் விளக்கும்.

(1) இரு குளோரின் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே உள்ள சிறிதளவு கொள்ளிட இடையீடு.

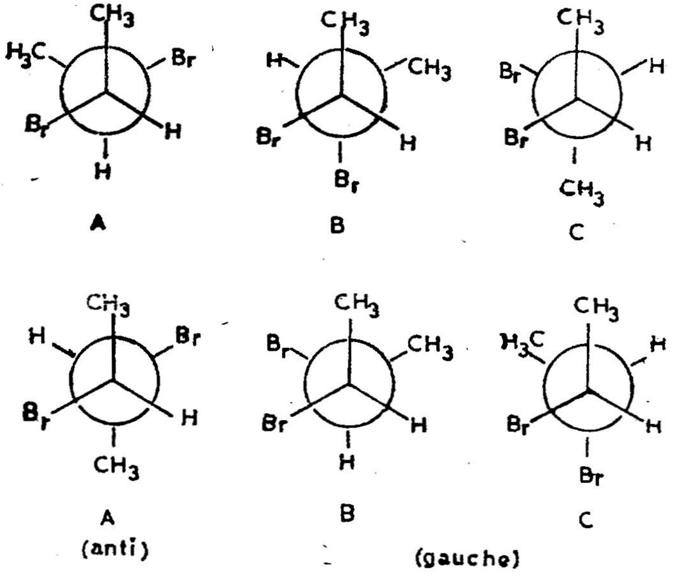
(2) குளோரின் அணுக்களுக்கு காஷ் வடிவில் இருமுனை எதிர்ப்பிருக்கும். [இதனளவு 3D எனக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது] மாறு வடிவத்தில் இதனளவு O–D ஆகும்.

(3) புறச்சிவப்பு மற்றும் இராமன் நிறநிரலாய்வுகள் மாறு வடிவை உறுதிப்படுத்துகின்றன.

வெப்பநிலை அதிகரிக்க காஷ் வடிவமானது அதிகரிக்கிறது. சுருக்கப்பட்ட நிலையிலும் காஷ் வடிவம் அதிகரிக்கிறது. வாயு நிலையில் இருவித அமைப்புவசங்களின் நிலையை நிறநிரலாய்வு முறைகள் உறுதி செய்கின்றன. படிகமான நிலையில் மாறுவடிவம் மட்டுமே நிலைத்துள்ளது.

மற்ற 1,2–இருமாற்றுடைய ஈதேன்களில், ஹைட்ரோ பென்ஸாயின்கள், இரு ஈதைல் டார்ட்டரேட், இரு ஹேலோ ஈதேன்கள் போன்றவை பற்றிய ஆய்வுகள் நடத்தப்பட்டுள்ளன.

(b) 2,3– இரு புரோமோ பியூட்டேன் (2,3– dibromobutane) 2, 3– இரு புரோமோ பியூட்டேனின் மெஸோ, dl அமைப்புவச ஆய்வுகளின் முடிவுகள் பின்வருமாறு ஆகும்.



படம் 4-3

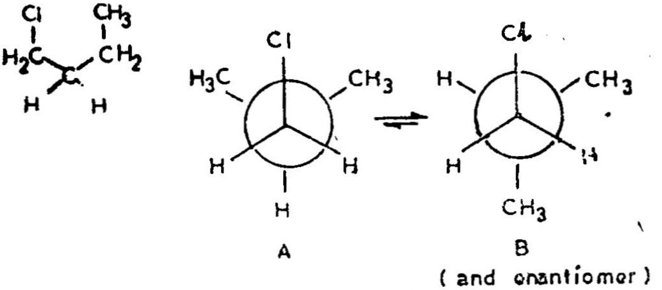
2, 3-இரு புரோமோ பியூட்டனின் முன்நீட்டு வாய்பாடுகள்

dl–2,3– இரு புரோமோ பியூட்டேனின் அமைப்புவசங்கள்

அமைப்பு	இயைபியல் முறைகள்		முடிவு
மெஸோ மாற்றி	கருகாந்த உடனிசைவு	(i)	சுத்தமான திரவநிலையில் 'காஷ்' வடிவம் 30%
	திறநிரல்	(ii)	நீர்த்த கார்பன்-டை-சல்ஃபைடில் 20%ஆக குறைகிறது
dl-மாற்றி		*(i)	எதிர் அமைப்பு வசம் 20% (B)
		(ii)	△-ம், C-ம் மீதி அளவு.

* B-ல் எல்லாத் தொகுதிகளும் 'காஷ்' வடிவம் கொண்டவை.

பியூட்டேனின் 2, 3 கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள மாற்றுக்களின் தன்மைகளைப் பொறுத்து காஷ் வடிவமானது 2, 3– இரு அஸிடாக்ஸி பியூட்டேன்களைப் போல அதிகரிக்கிறது. மிகுந்த அளவு காஷ் வடிவமுடைய புரொப்பைல் புரோமைடுடன் இம் மூலக்கூறு ஒப்புநோக்கத்தக்கது. கருகாந்த உடனிசைவு, புறச்சிவப்பு நிறநிரல், எலக்ட்ரான் விளிம்புவளைவு முதலிய முறைகள் புரொப்பைல் குளோரைடின் காஷ் வடிவ நிலைத்தன்மையை உறுதிப்படுத்துகின்றன. இதற்கான காரணத்தைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம். ஒரு கார்பன் அணுவுடன் இணைந்த ஹாலஜன் அணுவானது மற்றொரு கார்பனுடன் இணைந்துள்ள H– அணுவுடன் நெருங்கிவரும்போது, வான்டர் வாலின் ஈர்ப்புச் சக்திகள் அதிகரிக்கின்றன. மேற்கண்ட உண்மையை, ஹாலைடு சேர்மங்களில் தெளிவாகக் காணலாம். ஏனெனில் ஹாலஜனின் முனைவுகொள் திறம் அதிகமாய் இருப்பதேயாம். மேற்கண்ட கருத்தை ஆய்வுகளும் வலுப்படுத்துகின்றன. புரொப்பைல் மெர்காப்டன் சேர்மத்தில் முனைவு கொள்திறம் அதிகமாயுள்ள சல்ஃபர் அணுவானது உள்ளது. இச் சேர்மத்தில், மாறு வடிவம்மிகுந்த நிலைப்புத் தன்மை கொண்டதாக உள்ளது. இந்த எடுத்துக்காட்டு, முன்கூறிய கருத்து முரணாக இருப்பதைக் காணலாம்.



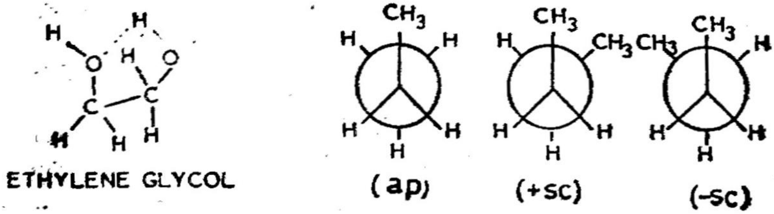
படம் 4-4

ஐஸோ பியூட்டைல் குளோரைடு

(c) ஐஸோ பியூட்டைல் குளோரைடு (Isobutyl Chloride): இம் மூலக்கூறின் அமைப்புவசத்தைப் படத்தில் (4–4) காணலாம். (b) பகுதியில் கூறியபடி A அமைப்புவ்சமானது (காஷ்–காஷ்) வடிவம் மிகுந்திருக்க வேண்டும். ஆனால் B வடிவமானது 80% வரை இருப்பதைக் காணலாம். B வடிவத்தில் இருமுகக் கோணமானது 66° அளவு இருப்பதை உணரலாம். இதனின்று காஷ்

வடிவ மீதைல்—குளோரின் இடையீட்டுக்கு, குறிக்கப்பட்ட 60° அளவு கோணத்தினின்று சிறிதளவு அதிகமான கோணம் தேவைப் படுவது தெளிவாகிறது. A வடிவத்தில் இது சாத்தியமல்ல.

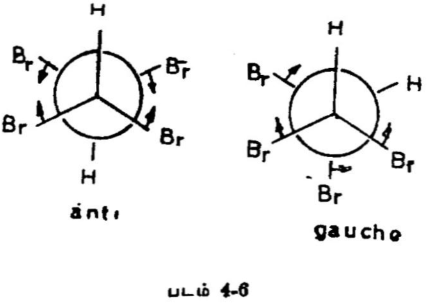
(d) எதிலீன் கிளைக்கால் $HO–CH_2–CH_2–OH$ (Ethylene Glycol): H–பிணைப்புகளால் ஏற்படும் காஷ் அமைப்புவசத்தினை இச் சேர்மம் குறிக்கிறது. வளைய முறைமையில் H–பிணைப்பானது மறைக்கப்பட்ட வடிவமுள்ளது. எதிலீன் கிளைக்காலில் H–



படம் 4-5

எதிலீன் கிளைக்கால்

பிணைப்பு உள்ளதாகையால் அநேக மூலக்கூறுகள் காஷ் வடிவத் திலிருப்பது தெளிவாகிறது. ஆற்றல் தன்மையிலிருந்து, எதிலீன் குளோரோ ஹைட்ரின் என்ற சேர்மமும் காஷ் வடிவத்தைச் சார்ந்தது என அறியலாம். மூலக்கூறுக்குள்ளே உள்ள H–பிணைப்பின் காரணமாகத் தோன்றும் அதிக ஆற்றல் காஷ் அமைப்புவசம் மிகவும் நிலைத்திருப்பதற்குக் காரணமாகிறது.



படம் 4-6

1, 1, 2, 2 நாலு புரோமோ ஈதேன்

(e) 1, 1, 2, 2–நாலு புரோமோ ஈதேன் (1, 1, 2, 2–tetrabromo-ethane): இச் சேர்மத்தைப் பற்றிய ஆய்வுடன் இவ்வத்தியா யத்தை முடிப்போம். திரவநிலையில் காஷ் வடிவமே அதிகமாக

உள்ளது என்று கண்டோம். Br–C–Br வளைவுகோணம் விரிவடை கையில் காஷ் வடிவ புரோமின்கள் மாறு மாற்றியில் ஒன்றை யொன்று அணுகுகின்றன. காஷ் மாற்றியில் ஒன்றையொன்று விட்டுவிலகுகின்றன. (4-6) படத்தினின்று காஷ் வடிவத்தின் அதிநிலைப்புத் தன்மையை உணரலாம். இந்தச் சேர்மமானது காஷ் அல்லது மாறு அமைப்புவசத்தில் படிகமாகின்றது. இவண், சாதாரணமாக மிகவும் நிலைத்த அமைப்பு வசமுள்ள மூலக்கூறு மட்டுமே படிகமாகிறது என்பது நினைவுகூறத்தக்கது.

5. கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் அமைப்புவச ஆய்வு

(Conformational Analysis of Carbohydrates)

கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் வேதியியலானது, அமைப்புவச ஆய்வு வளரப் பெரிதும் உதவிபுரிந்துள்ளது. செல்லுலோஸ் சேர்மத்தில், எக்ஸ் கதிர் விளிம்பு வளைவு ஆய்வின்மூலமாக, ஆறு எண்ணிக்கை கொண்ட வளைய அமைப்பு காணப்பட்டுள்ளது. முதன்முதலாக, ஹாவர்த் (Haworth) என்பவர் கார்போஹைட்ரேட்டுத் துறையில் அமைப்புவசம் என்ற சொல்லை உபயோகித்தார். சர்க்கரை வேதியியலின் அமைப்புவசத்தைப் பற்றிய ஆய்வானது 1949-ல் வெளியிடப்பட்டது. லெமியூ (Lemieux)வும் அவருடைய உதவியாளர்களும் 1958-ல் கருகாந்த உடனிசைவு மூலம், கார்போஹைட்ரேட்டின் அமைப்புவசங்களைக் கண்டறிந்தனர். எலியல் (Eliel) என்பவர், இவ்வமைப்புவச ஆய்வினைப் பற்றி முறையாகத் தமது புத்தகத்தில் வெளியிட்டுள்ளார்(1965).

5–1 பிரனாய்டு வளையங்கள் (Pyraniod Rings)

வளைய ஹெக்ஸேனைவிட, பிரனாய்டு வளையங்கள் குறைந்த சீர்மையுள்ளதாக இருப்பதால், அதன் பண்புகள் வளைய ஹெக்ஸேனை விடச் சிக்கலானவை. சீர்மையற்ற நிலையைக் கொண்டிருப்பதால், இதன் அமைப்புவசங்கள் இருவித நாற்காலி அமைப்புவசங்கள், ஒரு வளைய பிரனாய்டு சார்புப் பொருள்கள் கொண்டிருக்க வேண்டும். இயற்கையில் கிடைக்கின்ற பிரனாய்டு சார்ப்பு பொருட்களில், ஒரு நாற்காலி அமைப்புவசமே, மற்றதைவிட நிலைத்தன்மை கொண்டதாக உள்ளது. பின்வரும் பிணைப்பு நீளம் பற்றிய விவரங்களாவன:

C:C–O ... $1{\cdot}42\mathring{A}$ [C–F; C–C... $1{\cdot}54\mathring{A}$]

C–O–C கோணமானது $112-114°$ (கார்பனின் நான்முகக் கோணத்துடன் ஒப்பிடுக).

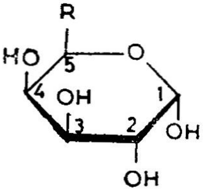
இதன்மூலம் பிரனாய்டு வளையமானது, சற்று நீட்டப்பட்டிருப்பது கருகாந்த உட்கிசைவு ஆய்வினால் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. பிரனாய்டு வளையத்தின் அமைப்புவசமானது பிற்கண்டபடி குறிப்பிடப்படுகிறது.

(i) நாற்காலி வடிவ அமைப்புவசத்தினை C என்றும். படகு வடிவ அமைப்புவசத்தினை B என்றும், முறுக்கிய படகு வடிவத்தினை S என்றும், அரை நாற்காலி வடிவ அமைப்புவசத்தினை H என்றும் கூறுவர்.

(ii) வளையத்திற்குள் உள்ள ஆக்ஸிஜனனது பூஜ்யம் எனக் கொள்ளப்பட்டு, மற்ற அணுக்கள் எண்ணப்படுகின்றன.

(iii) நான்கு அணுக்களைக் கொண்டுள்ள தளத்தை மாதிரித் தளமாகப் பயன்படுத்துவர். [நாற்காலி மற்றும் முறுக்கிய படகு அமைப்புவசத்தில், மாதிரித் தளமாக, குறைந்த எண்ணுடைய கார்பன் அணுவானது தளத்தினின்று விலக்கப்படுமாறு உள்ளதைக் கொள்வர்.]

(iv) மாதிரித் தளத்தின் மேலுள்ள அணுக்கள் (கடிகார ஓட்டம் போலக் கணக்கிடப்பட்டவை), மேலே குறிக்கப்பட்டுள்ள மாதிரித் தளத்திற்குக் கீழேயுள்ள அணுக்கள் எழுத்தைப் பின்தொடர்ந்து வருகின்றன*.



படம் 5-1
பிரனாய்டு வளையம்

வளைய ஹெக்ஸனாய்டு சேர்மத்துடன் $4C_1$, $'C_4$ அமைப்புவசங்களையுடைய முறுக்கிய படகு வடிவ அமைப்புவசத்துடன் ஒப்பிடலாம். இவண் இவ்விரு, அமைப்புவசங்களின் சமநிலை மிகவும் குறைவாயுள்ளது.

5–2. அமைப்புவசத்தின் முக்கியமான பண்பு

இரு நாற்காலி அமைப்புவசங்களின், அமைப்புவசபண்புகளானது, விடுபடும் ஆற்றலின் தன்மையைப் பொறுத்தமையும் முழுவதுமான அளவறிப் பகுப்பு இயலாமல் போனாலும், குறைந்தளவான பண்பறிப்பகுப்பானது, பாதி அளவினிற் பகுப்

* கொடுக்கப்பட்ட நாற்காலி அமைப்புவசங்களை ரீவ்ஸ் (Reeves) குறியீடுகளான (C_1, 'C ஆகியவற்றுடன் ஒப்பிடுக. இவ்விரு குறியீடுகளும், எனன்ஷியோமர்களையும் விளக்குகின்றன. $4C_1$ –(D) அமைப்புவசமானது $^1C_4$ (L) எனன்ஷியோமரின் அமைப்புவசமாகும்.

பிணைப் பற்றி அறிய உதவிசெய்கிறது. பிரனோஸ் வளையங்களையும், சைக்லிகால்களையும் மாதிரிகள் மூலம் கொள்ளிட, எலக்ட்ரானிக் காரணங்களை விளக்குவது ஒரு முறையாகும். பின்வரும் பாவனைகளால் இதனை ஓரளவு அறியலாம்:

(i) வளைய ஹெக்ஸேனின் வளையமானது பிரனோஸ் வளையம் போன்ற வடிவ இயல் கொண்டது.

(ii) மூலக்கூறுகளுக்கிடைப்பட்ட) H–பிணைப்பானது கரைசல்களில் அமைப்புவச சமநிலையை ஊக்குவிப்பதில்லை

(iii) பிணைப்பற்ற குறுக்கீடுகளின் ஆற்றல்களின் கூட்டுத் தொகை, அமைப்புவசங்களின் விடுபடும் ஆற்றல் ஆகும். என்ட்ரோபி வேறுபாடுகளையும், எலக்ட்ரான் குறுக்கீட்டினையும் ஆற்றலைக் காண்கையில், கணக்கில் கொள்ள வேண்டும்.

இரண்டு விதமான பிணைப்பற்ற குறுக்கீடுகளை எடுத்துக் கொள்ளலாம். (முறுக்கிய நிலை திரிபு இல்லையென்று கொள்க.)

(i) 1, 3 இரு அச்சுநிலை பிணைப்பற்ற குறுக்கீடுகள் லின்-அச்சுநிலை லிகண்டுகளுக்கிடையே உள்ளவை. இரு H–அணுக்களுக்கிடையே உள்ளத்தைத் தவிர, (X_a என்றும், Y_a என்றும் குறிப்பிட வேண்டும்).

(ii) லிகண்டுகளின் (ligands) பிணைப்பற்ற 1, 2 குறுக்கீடுகள் அருகிலிருக்கும் கார்பன் அணுக்களுக்கிடையே உள்ளவை. H–அணுக்களையுடையவை தவிர (a, e) ; (e, e) குறுக்கீடுகள் சமம் என்று கொள்ளவேண்டும் (X_1 என்றும் Y_2 என்றும் குறிப்பிட வேண்டும்).

சைக்ளிடால்களிலும் (cyclitols) பிரனோஸ் வளையங்களிலும் (pyranose rings) ஏற்படுகின்ற குறுக்கீடுகளை, சைக்ளிடால் போரேட்டு அணைவுச் சேர்மங்களின் சமநிலையையும் அனோமரிக் பிரனோஸ் சம நிலையையும் பற்றி அறிவதால் தெரிந்து கொள்ள முடிகிறது.*

மீதைல் D–குளுகோ பிரனோசைடு, பென்டா–O–அஸட்டைல் D–குளுகோ பிரனோஸ்களின் கலவைச் சமநிலையானது, β–மாற்றியைவிட α–மாற்றி மிகுந்துள்ளது. அதாவது, ஒரு தொகுதியுடைய α–D குளுகோஸின் சார்புப் பொருட்களும், மற்ற சர்க்கரைப் பொருட்களும், β-சார்புப் பொருட்களைவிட நிலைத்தன்மை கொண்டவையாக உள்ளன. அனோமரிக் விளை

* சர்க்கரைகளின் அனோமர்கள் ஹெமி அஸட்டால்களின் உருவமைப்பில் C-அணுக்களில் மட்டும் மாறுபட்டவை. அ-வளைய மானோசாக்கரைடு.

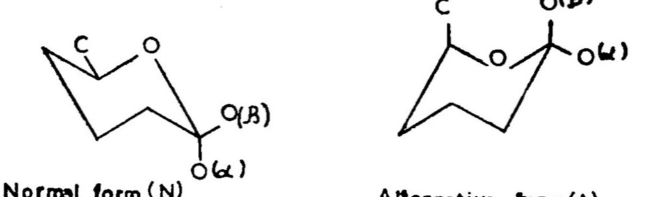
வானது (anomeric effect) குறுக்குத்திசை அமைப்பையும், அனோமரிக் கார்பன் அணுவையும் விடக் குறைந்த நிலைத்தன்மையும் அல்லது அச்சுநிலை மிகுந்த (வளையத்தின் இருப்பிடங்களை விட) நிலைத்தன்மையும் கொண்டவையாக இருக்கலாம். க்ளின் அனோமரிக் கார்பனைக் கொண்டு இவற்றிற்குப் பெயரிடலாம். பெயரிடுகையில் பின்வரும் விதிகளைக் கடைப்பிடிக்க வேண்டும்.

(i) நாற்காலி வடிவமானது, நான்குக்குக் குறைந்த சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டிருந்தால், அதிக எண்ணிக்கையுடைய சீர்மையற்ற அணுக்களை உடையதை மாதிரியாகக் கொள்ளலாம்.

(ii) நாற்காலி வடிவமானது நான்கிற்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டிருந்தால், மாதிரி அணுவாக, அதிக எண்ணிக்கையுடைய சீர்மையற்ற கார்பனைக் கொண்டும், தொகுதி அடுத்தும் கணக்கிட்டுக் கொள்ளலாம்.

(iii) பிளப்பு முன்னீட்டில், மாதிரி அணுவானது ஒரே உருவமைப்பைக் கொண்டிருந்தால், D–குளுஸினுல் டிஹைறடை D என்றும், இம் மாதிரி இல்லாது இருந்தால் L என்றும் குறிப்பிடுவர்.

(iv) வழக்கப்படி, அனோமரிக் நடுப்பகுதியானது, α–என்றும் β–என்றும் பின்வருமாறு குறிப்பிடப்பட வேண்டும். படத்தில் (படம் 5–2) காட்டியபடி, அனோமரிக் கார்பன் வலதுபுறத்திலும், ஆக்ஸிஜன் அணுவானது வளையத்தின் பின்புறத்திலும் இருக்க



படம் 5-2

அனோமரிக் கார்பனின் நிலை

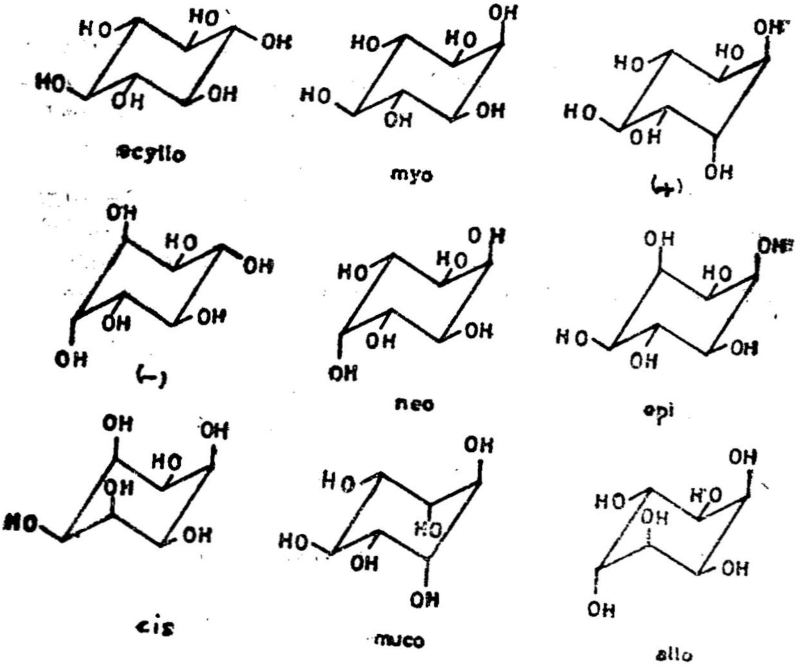
வேண்டும். α-வடிவமானது, அனோமரிக் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியையோ அல்லது மற்ற தொகுதியையோ கொண்டிருக்கும். β–வடிவமானது, L-வரிசையின் எதிர்மறையில் வளையத்திற்கு மேல் உள்ளது. இந்த விளக்கத்தின்படி α–D–மாற்றியின் ஆடி

நிழலானது α-L- மாற்றி எனவும், β-L-மாற்றியல்ல என்பதும் புலனாகிறது.

5–3. பிணைப்பற்ற குறுக்கீடுகளைப் பற்றிக் கருதுமுன், சைக்ளிடால்களைப் பற்றி அறிந்து கொள்ள வேண்டும். இவை பல் ஹைட்ராக்ஸி வளைய ஹெக்ஸேனின் வழிப்பொருட்களாகும். இவற்றுள், இனோஸிடால்கள் முக்கியமானவையாகும். இவைகளை முப்பரிமாண வேதியியலுக்கும், அமைப்புவச ஆய்வுக்கும் மாதிரிச் சேர்மங்களாகக் கொள்ளலாம். முக்கியமான சிறப்பு அம்சங்களாகப் பின்வருவனவற்றைக் கூறலாம்:

(i) ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிற்கும் ஒரு மாற்று கொண்ட வளையஹெக்ஸேன் தொகுதிகளாக இவை உள்ளன.

(ii) எல்லா வகையான டைஸ்டீரியோமர்களும் உள்ளனர்



படம்5-3

(iii) எல்லாவித வினைகளையும் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி ஊக்குவிக்கிறது.

(iv) அமைப்புவசத் தத்துவங்களின்படி, ஒவ்வொரு மாற்றியின் நிலைத்த அமைப்புவசமானது குறிக்கப்படுகிறது. அச்சுநிலை ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியானது குறைவாக உள்ள நாற்காலி வடிவமுடையனவாக உள்ளன. படத்தில் (படம் 5 – 3) காட்டியுள்ளபடி, வேறுபடுத்திக் காட்டக்கூடிய, அமைப்புவசங்களின் குறியீடுகளை அமைத்துக் கொள்ளலாம்.

ஹைட்ரஜனிறக்கல், போரேட்டுடன் அணைவுச்சேர்மம் உண்டாதல், எஸ்டராக்கல் முதலிய வினைகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு இவ்வமைப்புவசங்கள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன. இவ்வமைப்புவசங்கள் இயல்பியல் முறைகளாலும்-புறச்சிவப்பு நிறநிரல், கருகாந்த உடனிசைவு நிறநிரல் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளன.

மேலே குறிப்பிட்ட மூ-டென்டேட் போரேட் அணைவுச் சேர்மங்களானவை, சைக்ளிடால்களில் உள்ள தொகுதிகளின் காரணமாக உண்டாகின்றன. இவண், போரான் அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுக்களைக் கொண்ட போரேட் அயனியானது இருக்கிறது. மேற்கண்ட அணைவுச் சேர்மங்கள், போரேட் கரைசல்களில் OH–தொகுதிகள் ஒருபக்க- 1,3,5 இருப்பிடங்களிலும் (1,3,5–ஸின் ஹைடிராக்ஸில் தொகுதிகள்) இருப்பதால், மூ-டென்டேட் அணைவுச் சேர்மமானது (tridentate complex) உண்டாகிறது. [படம் 5–4 நோக்குக]. இவண், ஒரு நாற்காலி வடிவத்திலிருந்து (ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகள், குறுக்குத்திசையில் உள்ளன). மற்றொரு நாற்காலி வடிவத்திற்கு (OH- தொகுதிகள் அச்சுநிலையில் உள்ளன) மாறுதல் நிகழ்கிறது. சைக்ளிடால்களை. ஒருபக்க–போரேட் கரைசல்களில் சேர்க்கும்போது, ஏற்படுகின்ற 1:1 மூ-டென்டேட் அணைவுச் சேர்மங்களில் 1,3,5-ஸின் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகள் சேர்க்கப்படுகின்றன [படம் 5-4]. pH மாறுதல்களும் கணிக்கப்படுகின்றன. சைக்ளிடால்களில், ஏற்படுகின்ற pH வேறுபாட்டைக் கொண்டு சமநிலை மாறிலி கணக்கிடப்படுகிறது. அதைப் பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

$$K = \frac{[\text{அணைவுச் சேர்மம்}]^{-}}{[\text{போரேட்}]^{-} \times [\text{சைக்ளிடால்}]}$$

கட்டில்லா ஆற்றலின் வேறுபாட்டினைப் பின்வரும் சமன்பாட்டின் மூலம் கணக்கிடலாம்.

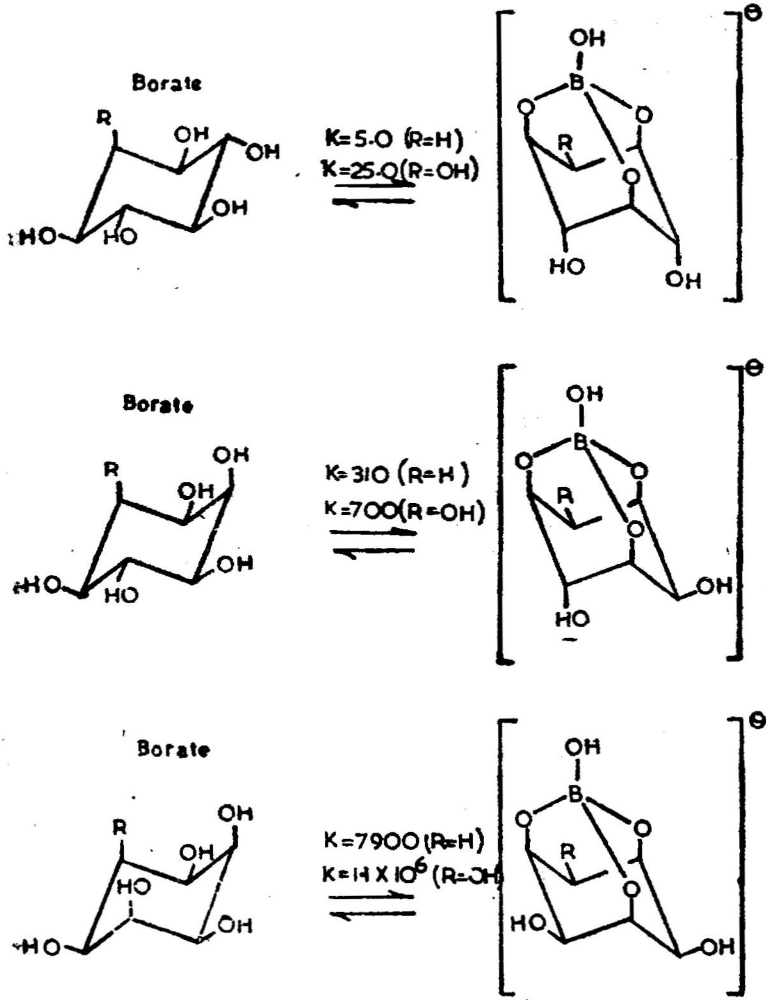
$$\Delta G^{o*} = -RT \ln K$$

* $\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o}$

ΔH^{o} = எந்தால்பி வேறுபாடு.

ΔS^{o} = என்ட்ரோபி வேறுபாடு.

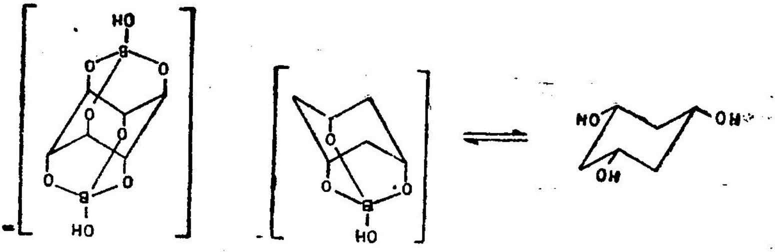
இவண், K என்பது சமநிலை மாறிலியாகும். ΔG என்பது இருநிலைகளிலும் உள்ள கட்டில்லா ஆற்றலின் வேறுபாடு R என்பது பேரண்ட வாயு மாறிலி ஆகும். பிணைப்பற்ற குறுக்கீடுகளை விளக்கும் பொருட்டு, கட்டில்லா ஆற்றலைக் கண்டு



படம் 5.4
மூ-டென்டேட் அணைவுச் சேர்மம்

பிடிக்க சில தரவுகளைச் சேர்க்க வேண்டும். பல்வேறு குறுக்கீடு ஆற்றல்களைத் தொடர் சமன்பாடுகளிலிருந்து காணலாம்.

அணைவுச் சேர்மத்திலுள்ள -OH தொகுதியின் கொள்ளிட நிலையைப் பொறுத்து, மூ-டென்டேட் சேர்மத்தின் நிலைத்தன்மை அமைகிறது. இவை அச்சுநிலை அமைப்பிடங்களை அதிகமாகக் கொண்டிருப்பின், அணைவுச் சேர்மத்தின் நிலைத்தன்மை குறைகிறது. பின்வரும் சமநிலை மாறிலி மதிப்புகள் இக் கருத்தை வலியுறுத்துகின்றன.



படம் 5-4 (தொடர்ச்சி)

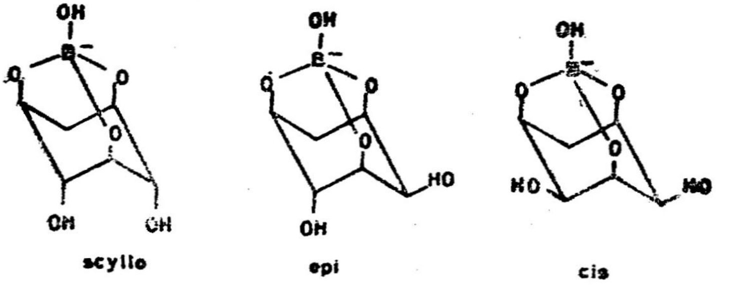
மூ-டென்டேட் அணைவுச் சேர்மம்

ஸெல்லோ (seyllo)	—	குயர்ஸிடால்	—5.0
எபி (epi)	—	,,	—310.0
ஒருபக்க (cis)	—	,,	—7900.

இவ்வெடுத்துக்காட்டில் காட்டிய சேர்மங்களின், அமைப்புவச விளைவினைகளை படம் 5–5 காட்டியபடிஒப்பிடுவதன் மூலம் அறியலாம். இம் மூன்று சேர்மங்களிலும், ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியின் அமைப்புவசமானது, சமமாக இருக்கிறது. மீதைல் தொகுதி இருக்கிறதா இல்லையா என்பதைப் பொறுத்தும், மீதைல் தொகுதியின் உருவமைப்பைப் பொறுத்தும் மாறுபடுகின்றன. முதலாவதாக, மூ-டென்டேட் போரேட் அணைவுச் சேர்மம் உண்டாவதற்கு, மீதைல் தொகுதியானது சைக்ளிடாலில் குறுக்குத்திசையிலும், போரேட் அணைவுச் சேர்மத்தில் அச்சுநிலையிலுமிருப்பதால் அனுகூலமாக இல்லை. மூன்ருவது அணைவுச்சேர்மத்தினில், எதிர்மறை அனுகூலமாகிறது. ஆனுல், இரண்டாம் வடிவமானது மற்ற இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட நிலையிலுள்ளது.

அச்சுநிலை தொகுதிகளுக்கிடையே உள்ள குறுக்கீட்டினை 1, 3-குறுக்கீடு என்றும், குறுக்குத்திசை தொகுதிகட்கிடையே உள்ளதை, தொகுதிக்குள்ளே நிகழும் குறுக்கீடு என்றும் கொள்வர். இவ் எல்லா குறுக்கீடுகளும், எதிர்ப்புத்தன்மை உடையவை. 25°C-ல் சைக்ளிடால் கரைசல்களில் தொகுதிகட்

கிடையே ஏற்படுகின்ற குறுக்கீடு ஆற்றல்களை கீழ்க்கண்ட பட்டிய லில் காணலாம்.



படம் 5-5

மூ-டென்டேட் போரேட் அணைவுச் சேர்மம்

பட்டியல் 5–1

குறுக்கீடு	ஆற்றல் கி. கலோரிமே/மோல்
$(C_a:O_a)$	2·5
$(O_a:O_a)$	1·5
$(C_a:H_a)$	0·9
$O_a:H_a)$	0·45
$(C_1:O_2)$	0·45
$(O_1:O_2)$	0 35

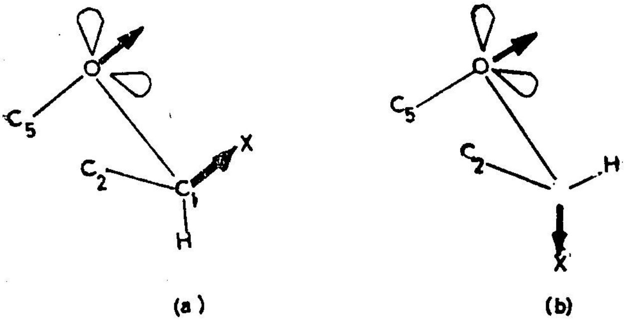
40°C-ல் காணப்பட்டது.

எல்லாவிதமான குறுக்கீடுகளும், இரு அச்சுநிலை H–அணுக் களுக்கிடையையோ, கார்பன்-ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக் கிடையேயையா, தொகுதி கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையையோ, மிகக் குறைந்த அளவு இயல்புடையவை. மேற்கண்ட பட்டியலில் தரப்பட்டுள்ள எல்லா மதிப்புகளும், அறிவிக்கப்பட்ட மதிப்பு களுடன் பொருந்துகின்ற ஹைட்ராக்ஸி மீதைல் தொகுதி குறுக்கீடு ஆற்றலைத் தவிர.

ஆனல், கார்போஹைட்ரேட்டு வேதியியலில் ஹைட்ராக்ஸி மீதைல் தொகுதியின் குறுக்கீட்டு ஆற்றலைக் காணுதல் முக்கிய மாகும். இதனை போரேட் அணைவுச் சேர்மம் முறையால் காண இயலாது. ஏனெனில், முதனிலை ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியானது வினையில் ஈடுபடுகிறது. ஹைட்ராக்ஸி மீதைல் தொகுதியின்

அமைப்புவச ஆற்றலானது, H+ அயனிகள் உள்ள கரைசலில், ஹைட்ராக்ஸி மீதைல் தொகுதிகளின் பிணைப்பற்ற குறுக்கீடு களின் ஆற்றலளவினை ஒத்துள்ளது. [மீதைல்—மீதைல் அளவை யும் கூறலாம்.]

பிரனாய்டு சர்க்கரை வடிவங்களில், நாற்காலி அமைப்பு வகைகளின் குறுக்கீடுகளை முடிக்குமுன், எலக்ட்ரானிக், கொள்ளிட குறுக்கீடுகளைப் பற்றியும் அறிந்து கொள்ளவேண்டும். மற்ற எல்லாவிதக் குறுக்கீடுகளைவிட, எதிர் மின்னுக்குரிய தொகுதிக்கும் ஆக்ஸிஜனை வளையத்தில் கொண்டுள்ள அனோமரிக் கார்பன்



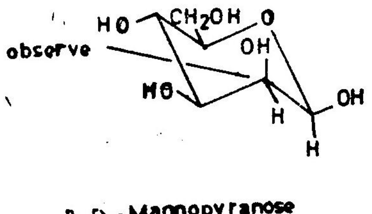
படம் • 5-6

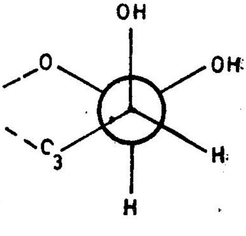
எலக்ட்ரானிக் குறுக்கீடு

அணுவுக்கும் இடையேயுள்ள குறுக்கீடு முக்கியமானதாகக் கருதப் படுகிறது. எலக்ட்ரானிக் குறுக்கீடு காரணமாக, எதிர்மின்னுக் குரிய தொகுதி அனோமரிக் கார்பன் அணுவில் அச்சுநிலை அடைகிறது. படத்தில் காட்டியபடி, (படம் 5–6), முனைவுப் பிணைப்பானது தனிச் சோடிக்கு இடையே மறைக்கப்பட்ட நிலை யிலுள்ளது, 'a' நெறிப்படுத்தல்; ஒன்று தனிச் சோடிக்கும் மற்றொன்று மறுபக்கத்திற்கு செல்வது 'b' நெறிப்படுத்தல். எட்வர்ட் (Edward) என்பவர், இந்த சூழ்நிலையை கார்பன் தொகுதிகட்கு இடையே உள்ள எதிர்ப்பு குறுக்கீடானது, ஆக்ஸிஜனை வளையத்தில் கொண்டுள்ள சேர்மத்தின் தனிச் சோடி சுறின் இருமுனை திருப்புத்திறன் என்று கூறினார். இதனையே லுமியூ (Lemieux) அனோமரிக் விளைவு என்றார்.

குளுக்கோஸ் கரைசல்களைக்கொண்டு [O; OH]-க்குத் தேவை யான சமநிலைமதிப்பை அறியலாம். சமநிலையில் அத்தகைய கரைசல் 36% α–பிரனோஸும், 64% β–பிரனோஸும் கொண்டு

உள்ளது. இதன் கட்டிலா ஆற்றலானது 0·35 கி.கலோரி/மோல் என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. β–அனோமர் மிகுந்து இருப்பது காணப்பட்டுள்ளது. ஒவ்வொரு அனோமரின் கொள்ளிட குறுக்கீடுகளை இவண் எடுத்துக்கொள்ளலாம். α–அனோமரானது இரண்டு [O_a; X_a] குறுக்கீடுகளைக் கொண்டதாகவும், 0·9 கி கலோரி/மோல் β–அனோமரைவிட குறைந்த ஆற்றலைக் கொண்டதாகவும் உள்ளது. 0. 55 கி. கலோரி/மோல் வேறுபாடானது (O:OH) மதிப்பை முன்னிட்டு எழுகிறது எனவும், α–அனோமரில் உள்ள அச்சுநிலை ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி காரணமாக எலக்ட்ரான் நிலைத்தன்மை நிகழுகிறது என்றும் கண்டறியப் பட்டது. C_2 இடத்திலுள்ள தொகுதியின் உருவமைப்பி லிருந்தும், பண்பில் இருந்தும் (O:OH) மதிப்பானது பெறப் பட்டது நோக்கத்தக்கது. β–D–மன்னோ பிரனோஸின் C_2–O பிணைப்புக்கும், T_1–O பிணைப்புக்குமிடையே உள்ள முறுக்குக் கோணத்தினைப் படம் 5–7-ல் காணலாம். இதன் காஷ் குறுக் கீடானது, எலக்ட்ரானிக் நிலைப்புத் தன்மைக் குறைவை, தனி எலக்ட்ரானிக் குறுக்கீடு எனக் கொண்டும், $\triangle_2$ விளைவு என்றும் கூறுவர். இதன் அடிப்படைத் தத்துவம் விளக்கப்படாதுள்ள தாயினும், இருமுனை குறுக்கீடு காரணமாகலாம்.





படம் 5-7
β-D மன்னோ பிரனோஸ்

5–4. ஒலிகோசாக்கரைடுகளும், பல்சாக்கரைடுகளும் (Oligo saccharides and noly-saccharides)

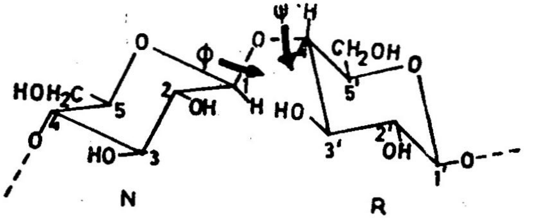
ஒலிகோ சாக்கரைடுகள், பல் சாக்கரைடுகள் ஆகியவற்றின் பண்புகள் இரு காரணங்களால் விளக்கிக் கூற முடிகிறது.

(i) மானோசாக்கரைடுகளின் அமைப்புவசங்களைத் தனித் தனியே காணுதல்.

(ii) மானோசாக்கரைடுகளின் முறையான ஜதைகள் அமைப்புவசங்களில் க்ளைக்கோஸிடிஸலாக இணைக்கப்பட்டிருத்தல்.

பிரனாய்டுகளின் சார்புப் பொருட்களாகக் கொண்டு, கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் பாலிமர்கள் எனக் கொள்ளப்படும் மானோசாக்கரைடுகளின் எச்சங்களைப் பற்றிய அமைப்புவச ஆய்வே தற்போது நிகழ்த்தப்பட்டுள்ளது. பிரனாய்டு மானோமர்களின் பண்புகளைக் கொண்டு, மானோசாக்கரைடுகளான D–குளுகோ பிரனோஸ், D–காலக்டோ பிரனோஸ் முதலிய சேர்மங்களை விளக்கினர். இவை பல்–சாக்கரைடுகளில், 4C அமைப்புவசங்களாகவும், அல்லது படிக அமைப்பு ஆய்விலிருந்து எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட மானோசாக்கரைடுகளின் அணு ஆயங்களைக் கொண்டு விளக்குவது எளிது.

செல்லுலோஸ் போன்ற பல்-சாக்கரைடுகளின் அமைப்புவசப் பண்புகளை, க்ளைக்கோஸோடிக் பிணைப்பு எனக்கொண்டு, பிணைப்புக் கோணத்துடன் ($\simeq 117°$) ϕ, ψ என்ற குறியீடுகளையும்



படம் 5-8

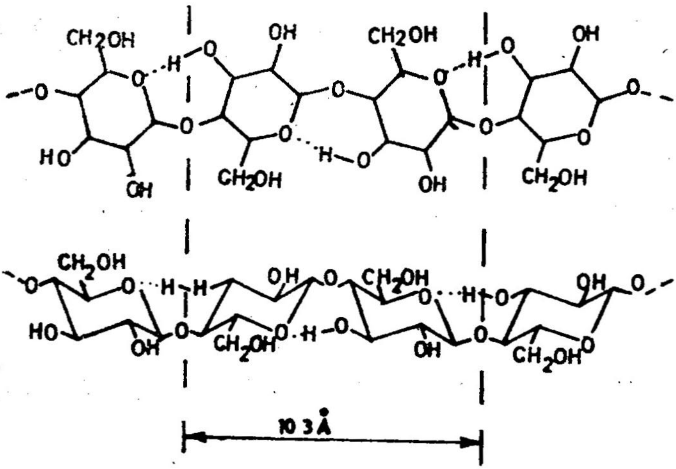
க்ளைக்கோஸோடிக் பிணைப்பு

கொண்டு படத்தில் (5-8) காட்டியபடி அறியலாம். செல்லுலோஸின் முதலினை அமைப்பாக உள்ள செல்லோபயோ எச்சத்தினைக் கொண்டு ஆராயப்படுகிறது. செல்லுலோஸ் அமைப்பில் D–குளுகோ பிரனோஸ் உறுப்பை அறியலாம். செல்லுலோஸின் அமைப்புவச ஆய்வை "Stoddart's Stereo Chemistry of Carbohydrates" என்ற நூலில் காண்க. படத்தில் 5-9 காட்டியபடி, செல்லுலோஸின் அமைப்புவசத்தினை X-கதிர்ஆய்வு, படிக ஆய்வுகளின் தரவுகள் நிரூபிக்கின்றன.

5–5. கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் அமைப்புவச ஆய்வில் இயல்பியல் முறைகள்

1. கருகாந்த உடனிசைவு நிறநிரல்: கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் கருகாந்த உடனிசைவு நிறநிரலானது, பல விதிகளையும் சிறந்த பயன்களையும் நல்கியுள்ளது. சில விதிகளாவன:

(i) அதிக காந்த அடர்வு மண்டலத்தில், அச்சுநிலை புரோட்டான்கள், குறுக்குத்திசைப் புரோட்டான்களைவிட உடனிசைவு அடையும்.



படம் 5-9

ஸெல்லுலோஸின் அமைப்புவசம்

(ii) அருகிலிருக்கும் கார்பன் மீதுள்ள அச்சுநிலை புரோட்டான்களின் இணைப்பு எண்ணானது, அச்சுநிலை–குறுக்குத்திசை, மற்றும் இரு குறுக்குத்திசை புரோட்டான்களின் இணைப்பு எண்ணைவிட மும்மடங்கு அதிகமாக இருக்கும்.

(iii) அனோமரிக் புரோட்டான்கள் அதிக காந்த மண்டலத்தில் (high magnetic field) உறிஞ்சும் பண்பு கொண்டிருப்பது அமைப்புவச ஆய்வுக்கு உதவி செய்கிறது.

(iv) புரோட்டான்கள், அஸட்டாக்ஸி, மீதாக்ஸி ஏற்றம் அடைந்த தொகுதிகளுடன் இணையாமல் நிறநிரல் உடனிசைவைக் கொடுக்கின்றன.

கருகாந்த உடனிசைவு நிறநிரல் மூலம் ஏற்பட்டுள்ள பயன்களாவன:

(i) டையஸ்டீரியோ மாற்றிகளை பிரித்தறிய உதவுகிறது.

(ii) அனோமரிக் உருவமைப்பைக் காண உதவுகிறது.

(iii) வழக்கத்துக்கு மாறான சர்க்கரைச் சேர்மங்களின் உருவமைப்பினை அறிய உதவுகிறது.

2. புறச் சிவப்பு நிறநிரல்: சர்க்கரைச் சேர்மங்களானவை, 1100 செ.மீ.$^{-1}$-லிருந்து 1120 செ.மீ.$^{-1}$ வரையுடைய பகுதியில் உறிஞ்சலுடையன என்பதை இஸ்பெல்லும் (Isbel) அவரது உதவியாளர்களும் கண்டறிந்தனர். (எளிதான குறைந்த வரிசையிலுள்ள கார்போஹைட்ரேட்டுகளுடைய உறிஞ்சல் நிறநிரலானது 1200 செ.மீ.$^{-1}$ அளவில் ஒரே விதமாக இருக்கிறது. குறைந்த அலைவு எண்ணில், பல்வேறு உறிஞ்சல் பட்டைகளைக் கொண்டு, பல அமைப்புடைய மாற்றிகள் உண்டாவதையறியலாம். இவைகளை விரலச்சுப் பகுதியில் கண்கூடாகக் காணலாம்.) புறச்சிவப்பு ஆய்வின்மூலம் மானோசாக்கரைடுகளில் அச்சுநிலைப் பிணைப்பானது குறைந்த எண்ணிக்கையுடைய சேர்மங்களில் உள்ளது என அறிந்தனர். புறச்சிவப்பு நிறநிரல் மூலம், அமைப்பையோ, அமைப்புவசத்தையோ விளக்குவது கடினம்.

3. ஒளிசுழற்றும் பிரிகைச் சக்தி (Optical Rotatory Dispersion): ஒளிசுழற்றும் பிரிகைச் சக்திமுறைத் தரவுகளை, கருகாந்த உடனிசைவுத் தரவுகளுடன் ஒப்பிடுகையில், அயடோஸ் வரிசைகளில், அமைப்புவச விளக்கமானது பல அயடோஸ் சேர்மங்களில் வளைய வடிவம் இல்லாதிருப்பதைக் கண்டனர். பிரனோஸின் D-β-க்ளைக்கோஸைடுகள் பிணைப்புகளை சிதறல் வளைகோட்டின் (scattered curve) மூலம் குறிப்பாகத் தெரிந்துகொள்ளலாம் என்பதைக் கவனத்தில் கொள்ளவேண்டும்.

4. ஏனைய இயைபியல் முறைகள் (Other Physical Methods): ஏனைய இயைபியல் முறைகளாக, பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பும், ஒளிவிலகல் (refraction) எண்முறையும் கருதப்படுகின்றன. இம்முறைகள் அமைப்புவசத்தின், நிலைத்தன்மையை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ள போதிலும், ஒரு வடிவத்தின் நிலைத்தன்மைக் குறைவுடன் நேரிடைத் தொடர்பு கொண்டுள்ளது. பண்பறிக் கருத்துக்களாவன:

(i) இவண், தடுப்பானது நிலைத்த நீர் கொண்ட நிலையினையும், அங்கக இயங்குகின்ற நிலையும் பிரித்திருக்கும்.

(ii) நிலைத்தன்மை கூடிய, அமைப்புவசத்திற்கு ஹைட்ராக்ஸில் உறுப்புகள்மீது நாட்டம் அதிகமாக இருக்கும். ஆனால், நாற்காலி வடிவத்திற்கும் அல்லது ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி குறைந்த அமைப்புவசத்திற்கு நாட்டமானது குறைவாக இருப்பதால், அதிக இயக்கம் இருக்கும். இதிலிருந்து கிடைக்கின்ற விடையானது, அமைப்புவசத்தின் நிலைத்தன்மைக் குறைவை காட்டும்.

அமைப்புவசத்தினை அறிய, கரைதிறனையும் பயன்படுத்தலாம் என்பது கவனிக்கத்தக்கது. கரைப்பானிற்கும், கரைபொருளுக்கும் இடையேயுள்ள சக்திகள், கரைபொருள் மூலக்கூறுக்கிடையே உள்ள சக்திகளை விட அதிகமாயிருப்பின் கரைப்பானனது படிக அமைப்பைக் குலைத்து விடுகிறது. மேற்கண்ட கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு பார்க்கையில் சீர்மையுள்ள சேர்மங்கள் மற்ற குறைந்த சீர்மையற்ற சேர்மங்களைவிடக் குறைந்த கரை திறன் உள்ளவையாக இருப்பதை உணரமுடிகிறது. இக் கருத்தையொட்டி நிலைத்தன்மைக் குறைவாகக் கொண்ட அமைப்புவசமானது அதிகமாகக் கரையும்; படிகமாவதும் எளிதல்ல. இதை α–D-காலக்டோஸ், α–D–க்ளுக்கோஸ், β–D–மானோஸ், β–D–ஃப்ரக்டோஸ் முதலிய சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தி நிரூபித்துள்ளனர்.

கார்போஹைட்ரேட்டின் அமைப்புவசங்களை விவரமாக அறிந்து கொள்ள 'Carbohydrate Chemistry by Davidson' நூலினைக் காண்க.

5-6 வேதியியல் முறைகள்

1 அணைவு வினைப் பொருளைப் பயன்படுத்தும் முறை

(i) குப்ரமோனியம் வினைப் பொருள் : கார்போஹைட்ரேட்டுகளுடன், குப்ரமோனியம் வினைப்பொருளைச் சேர்க்கையில், நிறல் திரை உறிஞ்சலில் காப்பர் அணைவுச் சேர்மமானது உண்டாவதால், நகர்வு ஏற்படுகிறது. மின்கடத்துத் திறனிலும் மாறுதல் உண்டாகிறது. ஏனெனில், அடர்வு மிகுந்த காரக்கரைசல், ஹைட்ராக்ஸில் உறுப்புகளின் அயனி ஆதலுக்கு காரணமாகிறது. இவைகளை, அஸைல் ஏற்றமடையச் செய்தால், மிகுந்த அளவில் உறிஞ்சல் நடைபெறுவதால் கடத்துத் திறனில் பெரிய மாறுதல் நிகழ்கிறது. சோதனைகள் கடத்துத்திறனை அடிப்படையாகக் கொண்டே நிகழ்த்தப்பட்டுள்ளன. அணைவுச் சேர்மங்களானவை, ஹைட்ராக்ஸில் உறுப்புகளைப் பயன்படுத்தி உண்டாவது குறிப்பிடத்தக்கது. ஸ்க்யூ (skew), (அச்சுநிலை– குறுக்குநிலை, அல்லது குறுக்குத்திசை - குறுக்குத்திசை) அமைப்புவசத்தில், இதனைப் பார்க்கலாம். இது ஆறு அணுக்களுடைய வளையத்தின் சுழற்சிப் பண்பினை மிகுப்படுத்தலால், சமதளத்தை அடையும் முயற்சியில் மூலக்கூறினது ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையும் அதிகரிக்கிறது. இம்முறையானது கைக்கொள்ளுவதற்கு ஏதுவான போதிலும், ஒரு அமைப்புவசத்திலிருந்து மற்றொரு அமைப்புவச மாறுபாடானது, குப்ரமோனியம் வினைபொருளிலுள்ள மற்ற மூலக்கூறுகளால் உண்டானதா என்பதைப் பற்றி இம்முறை நன்கு அறிவிக்கவில்லை.

(ii) இரண்டாவது அணுவு வினைப்பொருளாக, போரேட்டை கார்போஹைட்ரேட்டின் அமைப்புவசத்தினை அறிய உபயோகப் படுத்தலாம். இதைப்பற்றி ஏற்கனவே விளக்கப்பட்டுள்ளது.

(ii) இவண், அதிக ஆக்ஸிஜனேற்றமுடைய, காரீய டெட்ரா அஸடேட் சோடியம் மெட்டா பர் அயோடெட் போன்ற வற்றைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம், சேர்மத்தின் அமைப்பு வசத்தினைப் பற்றியச் செய்திகளை, வினைவேகமும், வினையின் போக்கினைப் பற்றிய அறிவும் தெரிவிக்கும் உறுதியான வளைய அமைப்புடைய வளையத்திலுள்ள அருகிருக்கும் ஹைட்ராக்ஸில் உறுப்புக்கள், மறுபக்க இரு அச்சுநிலையில் இருக்கையில், மேற் கண்ட வினைப்பொருளுடன், வினை நிகழாது எனத் தெரிய வந்தது. ஆனால், மறைக்கப்பட்ட ஒருபக்க அமைப்புவசமானது உடனே வினைபுரிகிறது. ஒருபக்க அச்சுநிலை-குறுக்குத்திசை அல்லது மறுபக்க இரு குறுக்குத்திசை உள்ளதா என்பதைப் பொறுத்து ஸ்க்யூ (skew) நெறிபடுத்தல்கள் விரைவாக அல்லது குறைவாக வினைபுரியும். துணைவினைப்பொருட்களின் வினையானது நிறநிரல் ஃபோட்டோ மீட்டர் முறைகளைக்கொண்டு கணிக்கப் படுகிறது. ஃபினைல் போரிக் அமிலம், ஜெர்மனேட், ஸல்ஃபோ னேட், ஆர்ஸனேட் போன்றவையும் வழக்கத்திலுள்ளன.

2. மற்ற வேதியியல் முறைகள்

தொகுதிகள் இருப்பிடங்களுக்குத் தக்கவாறு ஏற்படுகின்ற வினைவேகத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டது. வினைவேகத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு வினைபுரியும் தொகுதிகளானவை, வளையத்தின் மற்றப் பகுதிகளினால், குறுக்கீடுக்குட்படுத் தப் படுவ தால், வினைபுரியவரும் உறுப்பானது, பல இருப்பிடங்களுக்குச் செல்கின்றது. குறுக்குத்திசைத் தொகுதிகளானவை, வளையத் தினால் மறைக்கப்படாமல் இருப்பதால் வினைப்பொருளுடன் வினை புரிகிறது.

அல்டோஸ் சர்க்கரைச் சேர்மங்களின் C, கார்பன் மீதுள்ள தொகுதிகளின் வினைபுரியும் ஆற்றலை. அஸட்டால் ஆக்ஸிஜ னேற்றம் (லாக்டோன்களைத் தரும்) கொண்டு காண்கையில், பின்வரும் கருத்துகளை ஈந்தது.

(i) குறுக்குத்திசை ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியானது, அச்சு நிலை ஹைட்ராக்ஸிலை விட எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்தது.

(ii) மேலும், இதில் உள்ள வேறுபாடானது, குறுக்குத் திசைத் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தமைந்தது.

க்ளைகோஸைடு பிணைப்பின் குலைவு வேகத்தை அறிவதன் மூலம் அமைப்புவசத்தினையும், அமைப்புவச நிலைத்தன்மை குறைவினையும் அறியலாம். ஃபியூரனோஸைடுகளின் நீராற்பகுத்தல் வினையானது, பிரனோஸைடுகளின் வினையைவிட வேகமாக நடைபெறுவதைக் குறிப்பிடவேண்டும். சேர்மங்களைக் கொண்டு ஆய்ந்ததில், α–க்ளைக்கோஸைடுகளை விட, β–க்ளைக்கோஸைடுகள் நீரால் எளிதில் பகுக்கப்படுகின்றன. அக் க்ளைக்கால் ஆனது. குறுக்குத்திசையில் மிகுதியாக வெளிப்பட்டு நிற்பதே இதற்குக் காரணமாகக் கூறலாம். இது உண்மையல்ல. C_2-ல் உள்ள தொகுதி உடைய பண்பும் விதமும், C_1-ல் உள்ள முப்பரிமாண வேதியியல் (stereochemistry) தன்மையையும் இவண் கருத்தில் கொள்ளவேண்டும்.

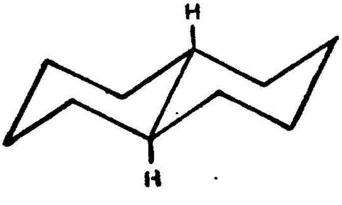
6. மற்றைய வளைய முறைமைகளின் அமைப்புவச ஆய்வு

(Conformational Analysis of other Ring Systems)

இவ்வத்தியாயத்தில் வளைய ஹெக்ஸைல் வளையத்திற்குப் பிரயோகித்த கொள்கைகளை பல்வளைய, பல்விதக்கண்ணி வளைய சேர்மங்களுக்குப் பிரயோகிப்பதைக் காணலாம். ஒரு சில முக்கிய மான சேர்மங்களே ஆய்வுக்கு எடுத்துக்கொள்ளப்படுகின்றன.

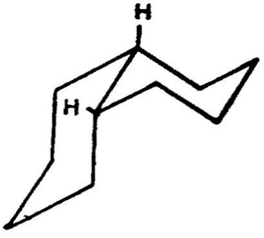
6–1 பொருத்தப்பட்ட வளைய முறைமைகள் (Fused Ring Systems) டெகாலின் (Decalin)

இது ஒவ்வொன்றும் நாற்காலி அல்லது படகு உருவமைப்பு கொள்ளும் இரண்டு பொருத்தப்பட்ட வளைய ஹெக்ஸைல் வளையங்களைக் கொண்டது; இணைப்பிலுள்ள இரு கார்பன் அணுக்களைச் சார்ந்த ஹைட்ரஜன்கள் ஒரு பக்கமாகவோ, மறுபக்கமாகவோ இருக்கும். ஹ்யூக்கன் (Huckan) என்பார் 1925ஆம் ஆண்டில் இருமாற்றிய டெகாலின்களைப் பிரித்து அவற்றுக்கு மறுபக்க அமைப்பும் (படம் 6–1), நாற்காலி–நாற்காலி ஒரு பக்க அமைப்பும் அளித்தார். அநேக வேதியியல் விளைவுகள் ஒரு பக்க டெகாலினின் அமைப்புவசத்தை (படம் 6–2) உறுதி செய்கின்றன. படகு-படகு ஒருபக்க அமைப்பானது (படம் 6–3) நிலைத் தன்மை குறைந்ததாக உள்ளது. வளைய இணைப்பில் உள்ள அநேக அச்சுநிலை H–அணுக்களுக்கு இடையே ஏற்படும் பிட்ஸர் (Pitzer) நிலைதிரிபு காரணமாக மறுபக்க டெகாலினின் இரு



படம் 6-1
நாற்காலி–நாற்காலி அமைப்புவசம்

கார்பன் அணுக்களும் குறுக்குத்திசை நிலையைப் பெறுகின்றன. இதனால் மூலக்கூறானது உறுதிநிலையை அடைகிறது. இரண்டு வளையங்களும் படகுவடிவம் கொள்ளலாமாயினும், மூலக்கூறு முழுமையும் எல்லா குறுக்குத்திசைப் பிணைப்புகளையும் அச்சுநிலை யாக்கவோ, அச்சுநிலையினைக் குறுக்குத் திசையாகவோ, வளைய ஹெக்ஸேன் போல மாற்ற இயலாது. e⟷a நடைபெறுவதில்லையாகையால் மாற்றானது வளையத்தில் குறிப்பிட்ட அச்சு நிலையையோ, குறுக்குத்திசையையோ தழுவும் என்பது புலனாகிறது. எனவே, இரு மறுபக்க–2–மீதைல் டெகாலின்கள் இருக்குமென்றும், எந்த மாற்றி இரு–அச்சுநிலையில் எதிர்ப்பு குறைவானதோ அதுவே நிலைத்ததாகும் என்றும் அறிகிறோம் (படம் 6-4). இந்த



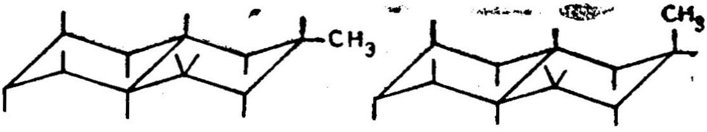
படம் 6-2
ஒருபக்க அமைப்புவசம்

வளைய உறுதிநிலையானது ஸ்டெரால்–2 என்ற சேர்மத்திலிருக்கிறது. ஆயின் ஒருபக்க டெகாலினானது e,a உருவமைப்பு உடையது; வளையம் எளிதில் வளையக்கூடிய தன்மையுள்ளது. எனவே' வளைய ஹெக்ஸேன் வளையங்களுக்குச் செய்யப்பட்ட அமைப்பு ஆய்வே ஒருபக்க டெகாலின் அமைப்புக்கும் பொருந்தும் பல் வளைய சேர்மங்களில் எவற்றுக்கு அதிக எண்ணிக்கையில் நாற்காலி வளையங்களுண்டோ அவையே மிகவும் நிலைத்த அமைப்புவசம் கொண்டதாகும். நாற்காலி வடிவிலுள்ள ஒருபக்க டெகாலின்களில் நாற்காலி வடிவ மாற்றம் விரைவாக நடைபெறுவதால் கருகாந்த உடனிசைவு நிறநிரலில் H–அணுக்கள் சமமாக உள்ளன. அறைவெப்ப நிலையில் மட்டுமல்லாது $-120°C$ அளவிலும் நாற்காலி வடிவ மாற்றத்தின் தடை எல்லையானது வளையஹெக்ஸேனில் உள்ளதைவிட மிகவும் குறைந்திருக்கிறது. ஏனெனில், கடைநிலையில் காஷ் குறுக்கீடுகள் அதிகம். உறுதியான மறுபக்க-டெகாலினில் குறுக்குத்திசை, அச்சுநிலை புரோட்டான்களுக்கு இடையே உள்ள தூரமானது அகன்ற, பாதி பிரிக்கப்பட்ட பட்டையைக் கொண்டறியலாம்.

படம் 6-3
படகு-படகு ஒருபக்க
அமைப்புவசம்

மறுபக்க டெகாலின் வரிசையைக் கொண்டு டெகாலின்களின் வினைவேக ஆற்றலைக் குறிக்கலாம். 2–மாற்றுடைய மறுபக்க டெகாலின்கள் (படம் 6-5) குறுக்குத்திசையிலோ, அச்சு

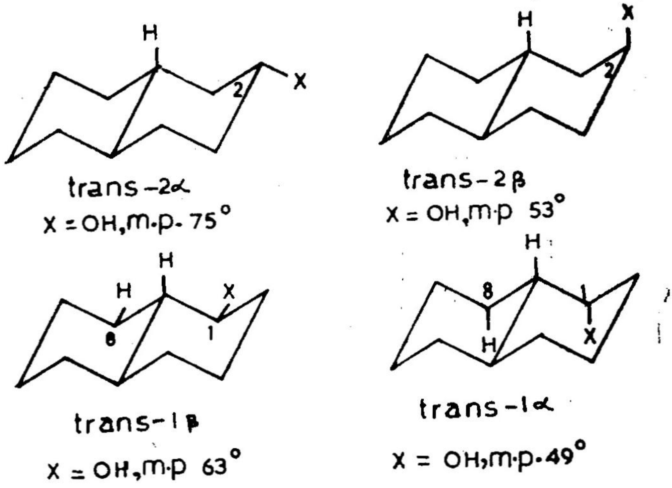
நிலையிலோ மாற்றுடைய 4-மூவ்விணை பியூட்டைல் வளைய ஹெக்ஸேன் சேர்மங்களை ஒத்திருக்கிறது. 1-மாற்றுடைய மறுபக்க டெகாலின்கள் வேறு விதமாக வினைபுரிகின்றன. 1β (குறுக்குத் திசை) மாற்றியானது 'பெரி (peri) குறுக்கீடு' கொண்டது; அதில் குறுக்குத்திசை ஹைட்ரஜன் ஆனது C_8 நிலையில் உள்ளது; மேலும்



படம் 6-4

மறுபக்க-2-மீதைல் டெகாலின்கள்

ஒரு அச்சுநிலை குறுக்கீட்டை ஒத்துள்ளது. 1α-(அச்சுநிலை) மாற்றியானது சாதாரணமாக உள்ள இரு H-அணுக்களல்லாமல் 3வின்-அச்சுநிலை H-அணுக்கள் கொண்டுள்ளது. (மூன்றாவதானது அச்சு



படம் 6-5

2-மாற்றுடைய மறுபக்க டெகாலின்கள்

நிலையிலோ C_8 நிலையிலோ இருக்கும்.) இது ஒருபக்க-2-மீதைல் மாற்றுடைய வளைய ஹெக்ஸைல் வழிப்பொருளினை ஒத்துள்ளது. மறுபக்க-1β-டெகாலைல் அமில ஸக்ஸினேட், எஸ்டரைக் காரநீராற் பகுத்தல் வினைவேகத்தைக் கொண்டு 'பெரி குறுக்கீட்டினைப்' (peri interaction) அறியலாம். இவ் வினைவேகமானது படம்

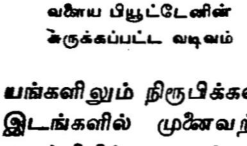
6–5-ல் காட்டியபடி குறுக்குத்திசை வழிப்பொருளைவிடக் குறைந்துள்ளது. அச்சுநிலை 2–வழிப்பொருளின் வினைவேகம் முன்னதை விடக் குறைந்ததாகும். இத்தகைய ஆய்வு வழியில், 4–p-டொலுவின் ஸல்ஃபொனேட்டினை அஸட்டைலாக்குதல் முறைக்கும், டைகாலைல் டோசிலோட்டினை 'எதனலிஸிஸ்' செய்வதற்கும், வினைவேகம் காட்டப்பட்டது.

ஒருபக்க–டைகாலைல் சார்புப் பொருள்கள் ஆய்வுக்குச் சிக்கலானவை. இரண்டு அமைப்புவசங்களில் நான்கு மாற்றிகள் உள்ளதே இதற்குக் காரணமாகும். இதில் குறுக்குத்திசை மாற்றுடைய அமைப்புவசமானது மிகுந்துள்ளது.

உறுதியான அமைப்புடைய மூலக்கூறான பை வளைய (2. 2. 1) ஹெப்டேன் வளையத்தை வளைய ஹெக்ஸேனுடன் ஒப்பிட்டுக் கூறலாம். இதில் C_1, C_4 அணுக்கள் CH_2–(C_7) இணைப்பினால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. கேம்ஃபர், போர்னியால் போன்ற சேர்மங்களில் இவ்வமைப்பு காணப்படுவதால் இத் துறையிலாரய்ச்சி மிகுந்துள்ளது.

6–2. சிறிய வளைய முறைமைகளின் (small ring systems) அமைப்புவச ஆய்வு

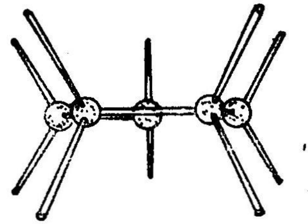
(3-லிருந்து 4 எண்ணிக்கை வளையங்கள்) கீழே சுருக்கமாகத் தரப்பட்டுள்ளது. வளைய ப்ரோப்பேனனது தள மூலக்கூறாக அமைந்துள்ளதால் அமைப்புவசத்தைப் பற்றிய கருத்து இவண் எழுவதில்லை. பல இயல்பியல் முறைகள் மூலம் வளைய பியூட்டேன் சுருக்கப்பட்ட வடிவம் கொண்டது என்பதைப் படம் 6–6-ல் காணலாம்.



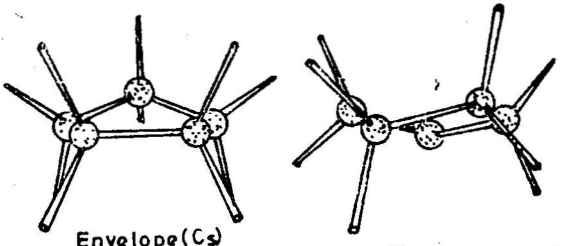
படம் 6-6
வளைய பியூட்டேனின்
சுருக்கப்பட்ட வடிவம்

ஓரளவு வளைய ஹெக்ஸேனிலுள்ள a, e இருப்பிடங்கள் போன்றவற்றை, அளவு மாதிரிகளைக்கொண்டு இவ் வளையங்களிலும் நிரூபிக்கலாம். வளைய பியூட்டேன் வளையத்தில் 1,3 இடங்களில் முனைவற்ற மாற்றுகள் இருக்குமாயின், மறுபக்க மாற்றியில் குறுக்குத்திசை அச்சுநிலை அமைப்புகளிருக்கும், ஒருபக்க மாற்றியில் இரு குறுக்குத்திசையோ அல்லது இரு அச்சுநிலையோ இருக்கும். மீதைல் தொகுதியை வான்டர் வாலின் கணக்கீட்டுப்படி வைத்துப் பார்க்கையில் அச்சுநிலையை விட குறுக்குத்திசையே சிறந்ததென்று தெரிய வந்தது. இதன்படி மீதைல்-3-மீதைல் வளைய பியூட்டைல்

கார்பாக்ஸிலேட் சேர்மத்தில் மறுபக்கத்தை விட ஒருபக்க அமைப்பே சிறந்தது எனக் காணலாம். இவ்வுண்மை ஆராய்ச்சி காரணமாக அறுதியிடப்பட்டுள்ளது. அமைப்புவச ஆய்வை முன்னிட்டுப் பார்க்கையில் வளைய ஹெக்ஸேனுக்கு அடுத்த படியாக வளைய பென்டேன் முக்கியத்துவம் பெறுகிறது. ஐந்து மறைக்கப்பட்ட ஈதேன் உறுப்புகளுடைய இச் சேர்மத்தின் தளமாதிரியின் பிட்ஸர் நிலைதிரிபு 14 கி. கலோரி மோல் என்று காட்டப்பட்டிருக்கிறது. இந்த நிலைதிரிபைக் குறைக்க வளைய பென்டேன் சுருக்கப்பட்ட வடிவமடைகிறது/ நிலைதிரிபு குறுக்கமானது 4 கி. கலோரி/மோல் என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. வளைய பென்டேனின் சுருக்கவடிவம் சோதனை



(A) Planar



Envelope(Cs)

Half chair(C_2)

(B) Puckered

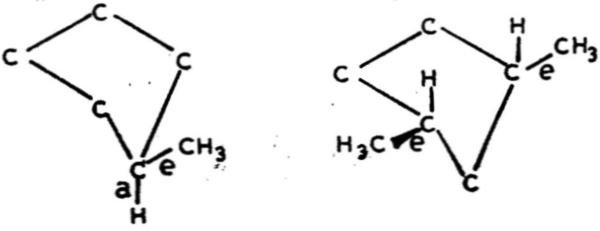
படம் 6-7

மீதைல் வளைய பென்டேனின் அமைப்புவசங்கள்

மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. இச் சுருக்கமானது நிலைத்து நில்லாது வளையம் முழுவதும் மெதிலீன் தொகுதிகள் மேலும் கீழுமாக வரும் வண்ணம் இருக்கிறது. இதனைப் 'போலி சுழற்சி' என்றும் கூறுவர். இதற்குத் தேவைப்படும் உள்ளாற்றல் குறைவு. ஆகையால் (வளைய ஹெக்ஸேனுடன் நோக்குகையில்) இங்கு உச்ச நீச ஆற்றல்களில்லை. மாற்றுடைய வளைய பென்டேனின் வழிப்பொருட்களைப் பொறுத்தவரை அமைப்புவச இருப்பிடத்தில்

மாறுபாடு உள்ளது. ஏற்கப்படும் மாற்றுகளின் எண்ணிக்கையை கொண்டு இவ் வழிப் பொருட்களை C_s அல்லது 'என்வலப்' வடிவம் என்றும், C_2 அல்லது 'அரை-நாற்காலி' வடிவம் என்றும் குறிக்கலாம் (படம் 6–7).

வளைய ஹெக்ஸேனில் உள்ளபடி குறுக்குத்திசையிலோ, அச்சுநிலையிலோ மாற்றுகளை இணைக்கும் சாத்தியக் கூறு நாற்காலி வடிவிலுள்ளது. ஆய்வுகள் மூலம் மீதைல் வளைய பென்டேன் 'என்வலப்' வடிவமுடையதென்று காட்டப் பட்டுள்ளது. இங்கு என்வலப்பின் முனையில் குறுக்குத்திசை யிருப்பிடத்தில் ஒரு மீதைல் தொகுதி உள்ளது.



படம் 6-8
1-3 இரு மீதைல் வளைய பென்டேன்

1,3-இருமீதைல் வளைய பென்டேனில் ஒருபக்கமாற்றி, மறுபக்க மாற்றியைவிட நிலைத்த தன்மை உடையது. 3, 4–கார்பன் அணுக் களில் ஏற்படும் உச்ச சுருக்கப்படும் தன்மையால் வளைய பென் டேனின் வழிப் பொருட்களான வளைய பென்டனோன் போன்ற சேர்மங்கள் சமச்சீரற்ற அரைநாற்காலி வடிவத்தில் இருக்கும். 2–ஹேலோ வளைய பென்டனோன் சேர்மத்தின் C–X, C=O பிணைப்புகட்கு இடையே உள்ள கோணமானது, புறச்சிவப்பு நிறநிரல், இரு முறை திருப்புத்திறன் முறைகள் மூலம் 77° என அறியப்பட்டது. அரைநாற்காலி வடிவத்திற்குக் கணக்கிடப் பட்ட 78° உடன் பொருந்துகிறதாயினும், என்வலப் வடிவத்திற் கான 94° உடனும், தளவடிவத்திற்கான 60° உடனும் பொருந்த வில்லை. மேற்குறிப்பிட்ட வேதியியல், இயைபியல் முறைகளால் இன்னமும் வளைய பென்டேன் வழிப் பொருட்களைப் பற்றிய ஆய்வு முற்றுப்பெறவில்லை.

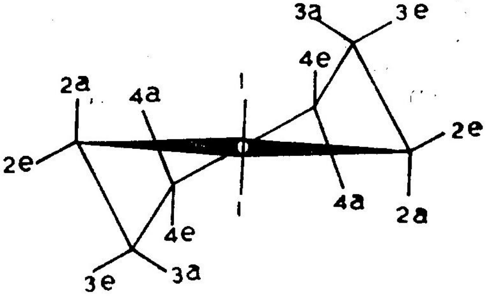
6–3 நடுத்தர மற்றும் பெரிய வளையங்கள் (Medium and large rings)

வளைய ஹெப்டேன் (Cycloheptane) ; நாற்காலி, படகு வடிவ மாகிய இரு அமைப்புவசங்களை, ஹெக்ஸனுய்டு முறைமை களைப்போல, இச் சேர்மம் கொண்டது. (படம் 6–9). இவை

யிரண்டும் எளிதில் வளையக் கூடியவை. நாற்காலி வடிவம், படகு வடிவத்தைவிட நிலைத்தன்மை கூடியது; முறுக்கிய நாற்காலி வடிவத்தைப் பெற்றது. ஒன்று மற்றதாக மாறத் தேவையான

படம் 6-9

ஆற்றல் தடையானது 8·5 கி. கலோரி/மோல் (வளைய ஹெக்ஸேனுக்கு 12F கி. கலோரி/மோல்). எவ்வகை கார்பன் அணுவுக்கும் உரித்தான அதிநிலைத்த அமைப்புவச அமைப்பு படம் 6–10-ல் உள்ளது.



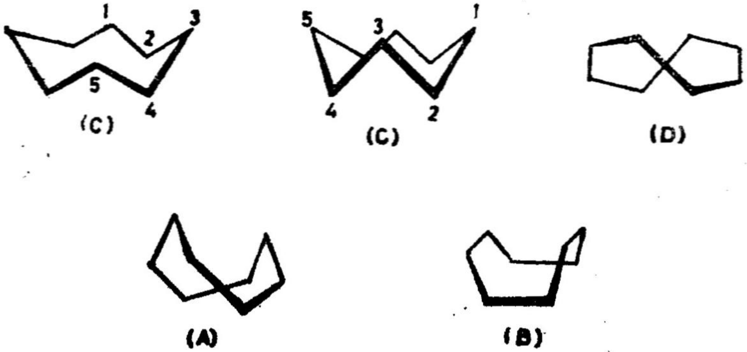
படம் 6-10

வளைய ஹெப்டேன்

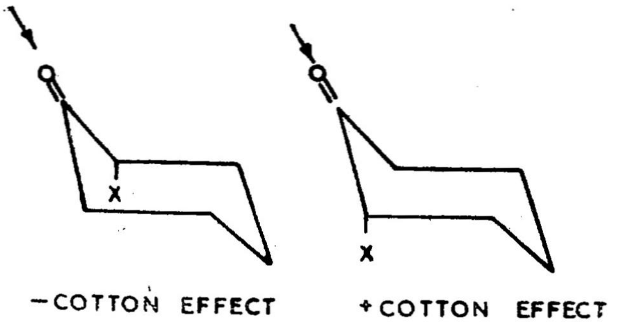
C_1-ல் உள்ள இரு நிலைகளும் சமமானவை ஆயினும், C_2, C_3, C_4 முதலியவற்றில் நிலைச்சமம் கிடையாது. இவைகளை அச்சுநிலை எனவும், குறுக்குத்திசை எனவும் குறிக்கலாம். இவ்வாறு ஏழு வகை நிலைகள் உள்ளன. நாற்காலி வடிவத்தின் போலிச் சுழற்சிக்கான தடை எல்லையானது 2 கி. கலோரி/மோல் ஆகும். மாற்று இந்த F எண்ணிக்கை வளையத்தில் ஆதரவற்ற நிலையில் இருக்குமாயின், வளையமானது எளிதில் போலிச் சுழற்றுக்குள்ளாகி விரும்பத்தகாத குறுக்கீடுகள் ஏற்படும். இதனுல் மாற்றுடைய வளையத்தின் சுழற்சியமைப்பு சரியாகக் கணிக்கப்படாது போகும். எனினும், சில முனைவற்ற மாற்றுக்களின் பண்பினை அறியலாம்.

வளைய ஆக்டேன் (Cyclooctane) : படத்தில் (6–11) வளைய ஆக்டேனின் அமைப்புவசத்தினை இயைபியல் முறைகள் மூலம், இம் மூலக்கூறு கலவையாக இல்லாமல் ஒரே அமைப்புவசமாக உள்ளது உணரப்பட்டது. இதே அமைப்புவசம் திடநிலையிலும், திரவ நிலை

யிலும் பல வெப்ப அளவுகள் வரையில் உள்ளது. வளைய அணுக்கள் எட்டிற்கு மேற்படும்போது மெதிலீன் தொகுதியானது –NH–, –O– அல்லது –S–தொகுதிகளைக் கொண்டு மாற்றப்படுகையில் இவ் வளையங்களின் அமைப்புவசம் மாறுதிருப்பது காணப்பட்டது. இக் கருத்தானது 'வண்ணத்துப் பூச்சி' அமைப்புடைய அமைப்பு



படம் 6-11
வளைய ஆக்டேன்



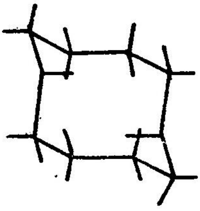
படம் 6-11a
காட்டன் விளைவு

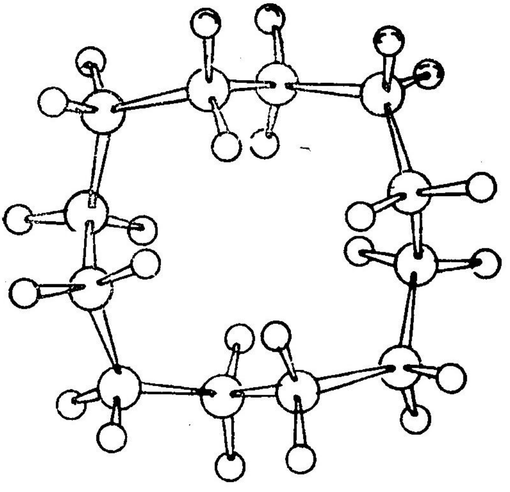
வசத்தைப் படம் A-யில் உள்ளபடி கொண்டபோதிலும், படம் 6–11a-ல் காட்டப்பட்டபடி ஒழுங்கான 'மகுட' வடிவத்தைக் கொண்டதாக முன்னர் கருதினர். ஆனால், அமைப்புவசம் (A) இதுவரை நிருபிக்கப்படாதுள்ளது. அமைப்புவசம் (B)-க்கும் வேதிச்சான்றுகளில்லை. கிடைத்துள்ள ஆதாரங்கள் மகுட வடிவத்தையே ஒட்டிப் பேசுகின்றன. ஒளிசுழற்றும் பிரிகை சக்தி (ORD) மூலம் காணப்பட்டுள்ள காட்டன் (cotton)விளைவின் எண்

குறியானது, 3, 4-மீதைல் வளைய ஆக்டேனுக்குக் கூறப்பட்டதை ஒட்டியுள்ளது.

6-4. பெரிய வளையங்கள் Large Rings)

பெரிய வளையங்களுக்கு முன்மாதிரியாக வளைய டெகேனை இவண் ஆராயலாம். அறை வெப்பநிலையில் படிக வடிவத்துடன் இச் சிறிய வளைய அல்கேன் உள்ளது. வளைய டெகேனுக்குக்

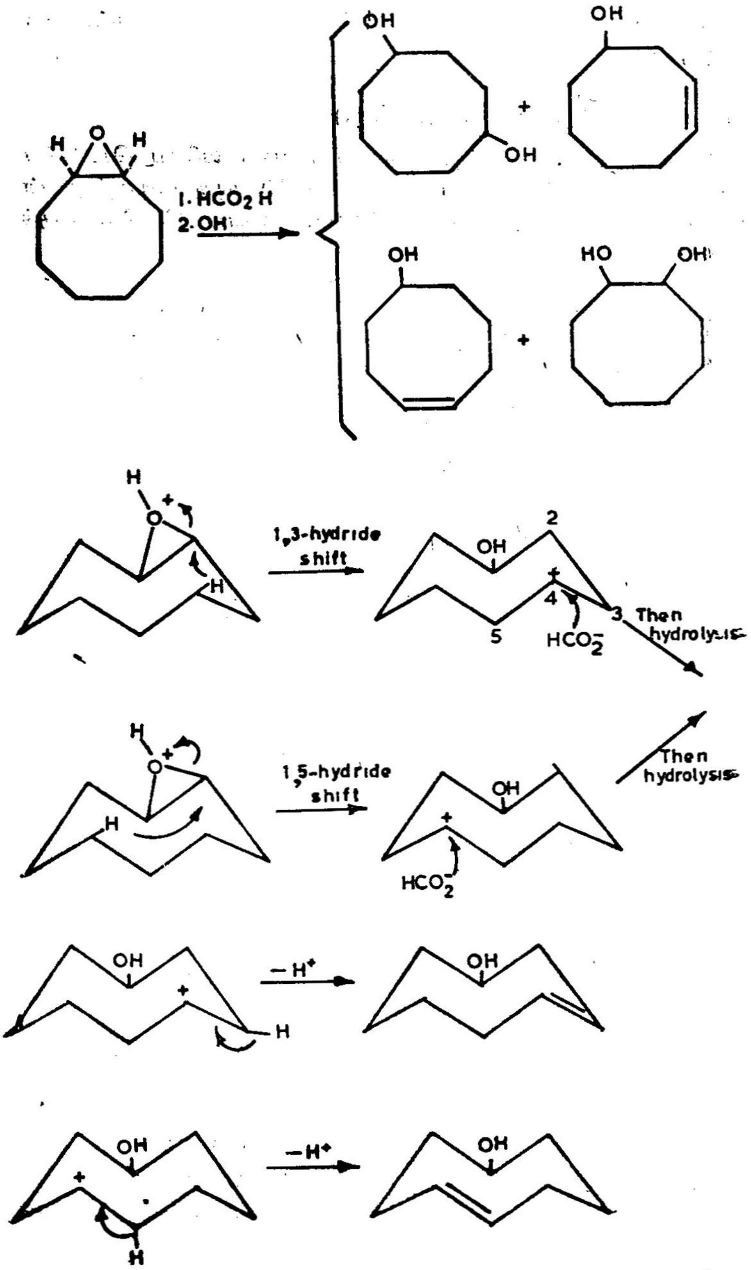




படம் 6-12

பெரிய வளையங்கள்

காணப்பட்ட அமைப்புவசமானது மகுட வடிவினின்று மாறுபடுகிறது. இவ்வமைப்புவசத்தைப் படம் 6-12 காணலாம். இவ்வமைப்புவச வடிவ இயலானது சோதனைமூலமும் நிறுவப்பட்டுள்ளது.



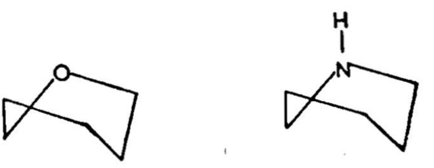
படம் 6-13

வளைய ஆக்டீன் ஆக்ஸைடின் வினைகள்

நடுத்தர, பெரிய வளையங்களின் வினைகளைப் பற்றிய குறிப்புடன் இவ் அத்தியாயத்தை முடிப்பது தகுந்தது. நிலைதிரிபாற்றல் C_9 சேர்மங்களில் உச்சநிலையை அடைகிறது. வளைய அல்கனல் அஸட்டேட்டுகள் C_9 சேர்மங்களில் அடர்வும், ஒளிவிலகல் எண்ணும் அதிகமாகப் பெற்றுள்ளது. p–டொலுவின் சல்ஃபனேட்டுகளின் 'ஸால்வாஸிஸ்' வினைவேகமானது C_{10} சேர்மங்களில் உச்சநிலையை அடைகிறது. வளைய அல்கனல்களின் ஹைட்ரஜனேற்றல் வினை, சோடியம் போரோ ஹைட்ரைடு சேர்மத்துடன் ஏற்படுகையில் C_{10} சேர்மங்களில் வினைவேகம் நீச்ச நிலையிலுள்ளது. இத்தகைய கவனத்தை ஈர்க்கவல்ல பண்புகள் வளையங்களின் அமைப்பினால் ஏற்பட்டவை எனலாம். மற்றொரு முக்கியமான வினையானது மறுபக்க அன்னுலார் ஹைட்ரைடு நகர்வு ஆகும். இதனை முதன்முறையாக ப்ரெலாகும் (Prelog), அவருடைய உதவியாளர்களும் கண்டனர். உதாரணமாக C_8 வளையமுடைய ஒருபக்க வளைய ஆக்டீன் ஆக்ஸைடின் (படம் 6–13) ஸால்வாலிஸிஸ் வினையை ஃபார்மிக் அமிலத்துடன் நிகழ்த்திக் கிடைக்கின்ற மானோஃபார்மேட்டினைக் காரநீராற் பகுக்கையில் ஒருபக்க *1,4*–ஆக்டேன் டையால் (L) *3*–வளைய ஆக்டீன்–*1*–ஆல் (L_1), *4*–வளைய ஆக்டீன்–*1*–ஆல் (L_2), எதிர்பார்த்த மறுபக்க–*1,2*–வளைய ஆக்டேன் டையால் (L_3) மற்றும் பல சிறு விளைபொருள்களும் உண்டாகின்றன. L-லிருந்து L_2வரை ஏற்படுகின்ற மறுபக்க அன்னுலார் விளைபொருட்களில் L_4-ல் உள்ள ஆக்ஸோனியம் அயனியானது L_5-ல் உள்ள கார்போனியம் அயனிக்கு *1,3*–ஹைட்ரைடு நகர்வு அடைகிறது; அல்லது, *1, 5*–ஹைட்ரைடு நகர்வு அடைந்து L_6ஐக் கொடுக்கிறது.

6–5. பல்விதக் கண்ணி வளையங்கள் (Heterocyclic Rings)

அலிவளையங்களில் மெதிலீன் தொகுதியைப் பல்லின அணுவினால் மாற்றும்போது முறைமையின் பண்புகள் அதிகம் வேறு



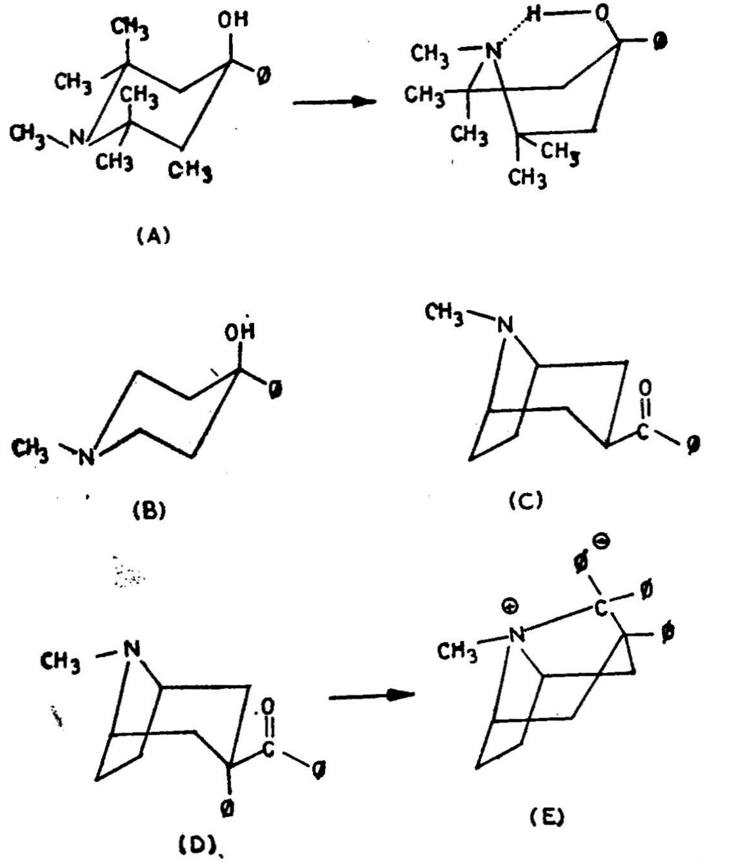
படம் 6-14

பல்வித கண்ணி வளையங்கள்

படுவதில்லை. ஒன்று அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பல்லின அணுக்களை உடைய அறுவளைய முறைமைகளே இங்கு ஆராயப்படும்.

(பெரிதற்ற) முனைவற்ற மாற்றுடைய ஈதேனுடன் ஒப்பு நோக்கப் பட்டு, வளைய ஹெக்ஸேன், பிப்பெரிடின், நால் ஹைட்ரோபைரான் போன்ற சேர்மங்களுக்கு நாற்காலி–படகு மாற்றமேற்படும் அமைப்புகள் படம் 6–14-ல் காட்டியபடி தரப்பட்டுள்ளன.

படகு வடிவத்தில் ப்ரோ, ஸ்டெர்ன் இடங்களிலுள்ள ஹைட்ரஜன்களுக்கிடையே ஏற்படும் குறுக்கீடுகள் சிறிய அளவு



படம் 6.15

பிப்பெரிடின் அமைப்புவசங்கள்

போலிசுழற்சி மூலம் தளர்த்தப்படும். அநேக சேர்மங்களில் பிப்பெரிடின் நாற்காலி வடிவ அமைப்புவசத்தைப் பெறுகிறது என்று எக்ஸ்கதிர் ஆய்வுகள் புலப்படுத்துகின்றன. ஹைட்ரஜன்

அணுவானது நைட்ரஜன் மீது அச்சுநிலையிலுள்ளதா, குறுக்குத் திசையிலுள்ளதா என்பது உறுதியாகக் காணப்படவில்லை. N-மீதைல் பிப்பெரிடீனில் உள்ள N-மீதைல் தொகுதியானது, மீதைல் வளைய ஹெக்ஸேனிலுள்ள மீதைல் தொகுதியை ஒத்து, குறுக்குத்திசை இருப்பிடத்தையே நாடுகிறது. போதிய நிலைதிரிபு இருக்குமானால், பிப்பெரிடின் வளையம் படகு வடிவம் அடையலாம். படத்தில் (6–15) A–ன் புறச்சிவப்பு நிறநிரல் –OH தொகுதியானது உள்ளீடு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு அதிகமாயுள்ளதைக் காட்டுகிறது. ஆனால், B ஆனது பிணைப்பற்ற OH ஐக் காட்டுகிறது இதிலிருந்து B–ன் நாற்காலி வடிவம் நிலைத்தன்மை கொண்டதென்று அறிகிறோம். ஆனால், A-ல் ஸின் 3 அச்சுநிலைக் குறுக்கீடு 2–மீதைல், –OH-தொகுதிகளினால் ஏற்படுவதால் சேர்மத்தினைப் படகு வடிவிற்கு மாற்றுகிறது. கீடோன் சார்புப் பொருட்களில், உதாரணமாக மாற்றுடைய 4–பிப்பெரிடோனில் ஒடுக்க வினைக்குத் தேவைப்படுகிற வளைய ஹெக்ஸனால்களின் அளவை கொள்ளிட ஆற்றல் ஒத்துள்ளது.

p–டையாக்ஸேன் அறுவளைய முறைமைக்கு உதாரணமாகும். இதில் இரு ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் (பல்லினமாக) உள்ளன. பல்வேறு இயைபியல் முறைமைகள் மூலம் இது நாற்காலி வடிவம் கொண்டதென்பது புலப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. ஹேலஜன்கள் இரு அச்சுநிலையில் இருக்கும் அமைப்புவசமே இரு ஹேலோ மாற்றுடைய டையாக்ஸேன்களில் சிறந்தது என்பதனை மறுபக்க-2, 3- மறுபக்க–2,5- இரு ஹேலோ–1,4 டையாக்ஸேன்களால் அறியலாம்.

பிப்பெரிஸீனும் நாற்காலி வடிவத்தில் உள்ளது. குளோரின் அணுக்கள் இச் சேர்மத்தில் குறுக்குத்திசையில் உள்ளதை n,n′–இரு குளோரோ பிப்பெரிஸீனின் எலக்ட்ரான் விளிம்புவளைவு முறை தெளிவாக்குகிறது.

ஆறு வளையங்களுக்கு மேற்பட்ட பல்லின வளையச் சேர்மங்களின் அமைப்புவசங்களைப் பற்றிய ஆதாரமான செய்திகள் மிக மிகக் குறைவு.

7. சில குறிப்பிடத்தக்க இயற்கைப் பொருள்களின் அமைப்புவச ஆய்வு

(Conformational Analysis of Certain Typical Natural Products)

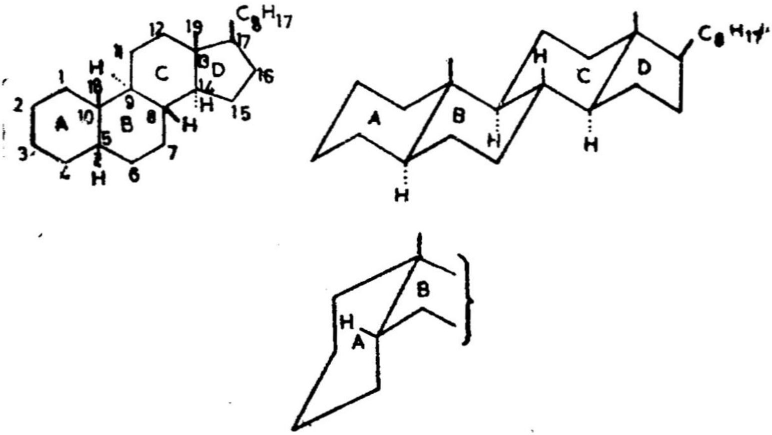
ஸ்டீராய்டுகள், ட்ரைடெர்ப்பினுல்கள், அல்கலாய்டுகள் போன்ற குறிப்பிடத்தக்க இயற்கைப் பொருள்களின் அமைப்புவச ஆய்வினைக் குறித்துக் காண்போம்.

7-1. ஸ்டீராய்டுகள் (Steroids)

1950ஆம் ஆண்டுக்கு முன்பே ஸ்டீராய்டுகளின் அமைப்பும், முப்பரிமாண வேதியியலும் பற்றி நன்கு அறியப்பட்டிருந்தது. அமைப்புவச ஆய்வின் தன்மைகளை ஸ்டீராய்டுகளுக்குப் பிரயோகப் படுத்தியதின் விளைவாகச் சில பொதுவிதிகள் காணப்பட்டன.

5α-கொலஸ்டேன் (1; வளையங்கள் Aயும் Bயும் மறுபக்க மாகப் பொருத்தப்பட்டவை), 5β-கொலஸ்டேன் (1; வளையங்கள் Aயும் Bயும் ஒரு பக்கமாகப் பொருத்தப்பட்டவை) ஆகிய இரு பொருட்களும் இயற்கை ஸ்டீராய்டுகளில் இருவிதக் கருக்கள் உண்டு என்பதைத் தெளிவுறுத்துகின்றன. வளைய ஹெக்ஸனுல் களுக்கான அமைப்புவசத் தன்மைகளை இவற்றிற்கு பிரயோகிக்க, (i நாற்காலி வடிவமைப்பின் நிலைத்தன்மை; ii பொருத்தப்பட்ட வளைய ஹெக்ஸனுய்டு முறைமைகள் உச்ச அளவு நாற்காலி அமைப்புக்கொண்டவை). 5α-கொலஸ்டேன். 5β-கொலஸ்டேன் படம் 7-1 மூலமும் குறிக்கப்படுகிறது. மறுபக்க A/B ஸ்டீராய்டு களின் எதிர்நிலைத் தன்மையுடைய அமைப்புவசங்களாலான, Aவளைய மாற்றுகளின் பொருட்டே, 5β-தொடர் மாறுபடுகிறது. C_{15}, C_{17} ஆகியவற்றுக்கான அமைப்புவசங்கள் C வளையத்திற்குத் தொடர்புடையன. D வளையத்தின் சரியான உருவத்தைக் குறித் தது தற்கால ஆய்வாகும். D வளையமானது அரை-நாற்காலி

வடிவுடையது எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது. வளைய ஹெக்ஸனாய்டு வளையங்களிலுள்ள மாற்றுகளைப் போன்ற அமைப்புவசங்களை



படம் 7-1

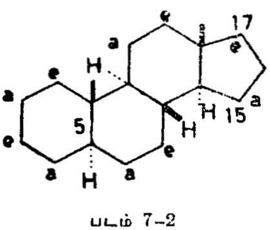
5β- கொலஸ்டேன்

இவை பின்பற்றுகின்றன. ஸ்டீராய்டு முறைமையைச் சார்ந்த மாற்றும், குறுக்குத்திசை அமைப்புவசத்தில் மிகவும் நிலைத்துள்ளது (ஒரு சில வேறுபடுவதும் உண்டு); ஆயின் இங்கு உருவமைப்பானது, அது சமநிலைத் தன்மையில் எபிமெராக்கப்பட்டதா, இல்லையா என்பதையறிந்து காணப்படுகிறது*. எஸ்டராக்கல், எஸ்டர்களை நீராற் பகுத்தல் போன்ற வினைகள் ஆதார அமைப்பு வசத் தன்மைகளை விளக்குகின்றன. அச்சுநிலை சார்ந்த தொகுதியானது, அதனுடைய குறுக்குத்திசை எபிமெரைவிட மிகுந்த கொள்ளிடத் தடைக்கு இலக்காகிறது என்பதை அறிவோம். எனவே, குறுக்குத்திசை ஹைட்ராக்ஸில் அல்லது கார்பாக்ஸில் தொகுதிகள், அச்சுநிலைத் தொகுதிகளைவிட மிக எளிதாக எஸ்டராக்கல் செய்யப்படுகிறது. மேலும், ஒரு ஜதை எபிமெரிக் எஸ்டர்களில் அச்சுநிலையினைச் சார்ந்ததனை நீராற்பகுப்பது மிகவும் கடினமானதாகும். பீடன் (Beaton), ஸ்பிரிங் (Spring) என்பவர்கள் இதனை நன்கு விளக்கியுள்ளார்கள்.† வினைகளின் இவ்வேறுபாடுகள் உருவமைப்புகளைக் குறிக்க உதவுகின்றன. ஸ்டீராய்டல் ஆல்கஹால்களின் எபிமெரிக் ஜதைத் தொடர்களின் குரோமிக்

* இது குறித்த விளக்கத்திற்கு 'Eliel et al, Conformational Analysis' நூலின் பக்கங்கள் 263-265 காண்க.

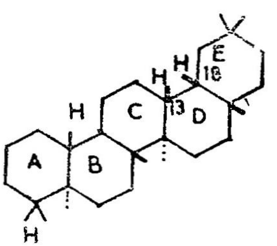
† J.M.Beaton and F.S.Spring J.Chem.Soc., 1955, 3126

அமில ஆக்ஸிஜனேற்ற வேகத்தினின்று, ஒவ்வொரு நிலையிலும் அச்சுநிலை எபிமெரே மிக வேகமாக ஆக்ஸிகரிக்கப்படுவது காணப்பட்டிருக்கிறது. இது அச்சுநிலைத் தொகுதியானது அதிக அழுத்தமடையச் செய்யப்படுவதால் ஏற்பட்ட பிரதிபலிப்பு எனக் கருதப்படுகிறது. ஸ்டீராய்டுகளின் இயற்பியற்றன்மைகள், எந்த ஒரு தொகுதியின், அச்சுநிலை குறுக்குத்திசை அமைப்புவசங்களைக் கொண்டே எதிர்பார்த்த வண்ணம் பிரதிபலிக்கின்றன. இக்கருத்தே ஸ்டீராய்டுகளின் வண்ணப்படிவுப் பிரிகையில் உபயோகிக்கப்படுகிறது. அச்சுநிலை முனைவு மாற்றுடைய சேர்மமானது, அதன் குறுக்குத்திசை எபிமெரைவிட மிகவும் அலைவுடையது என்பது காணப்பட்டுள்ளது. மற்றொரு இயைபியற் சான்றாக, ஒளி சுழற்றும் பிரிகைசக்தியினைக் (ORD) கூறலாம். ஸ்டீராய்டு கருவின் ஒரு குறித்த நிலையில், அச்சுநிலை மாற்றானது அதிகக் கொள்ளிட அழுத்தம் பெறுகிறது. மேலும், குறுக்குத்திசையினைவிட மிகவும் தடையுறுகிறது. இதுவே எபிமெரிக் தொகுதிகளை மாற்றாகக் கொள்கையில், வினைபடு சக்தி மாறுபாடுகள் தோன்றக் காரணமாகும். கார்ட்டிஸோன் மற்றும் அதனுடைய வழிப்பொருள்களைத் தொகுக்க, ஸ்டீராய்டு கருவினைச் சுற்றியுள்ள கார்பனைல் தொகுதிகளை அடையும் தடையானது வழிசெய்துள்ளது. அமைப்புவச ஆய்வினைக் குறித்த ஆழ்ந்த அறிவு பெற எலியலும் மற்றோரும் எழுதிய 'Conformational Analysis (1965)' புத்தகத்தின் ஐந்தாம் அத்தியாயம் காண்க. இக் கருத்து கொலெஸ்டெரைல் ஐயோடைடின் கதிராய்வு மூலம் உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது. மேலும் அமைப்புவசங்கள் உறுதியானவை.



படம் 7-2

5α-தொடரில், ஒவ்வொரு நிலையிலும் ஒரு β-மாற்று இருப்பின் ஏற்படும் அமைப்புவசம்



படம் 7-3

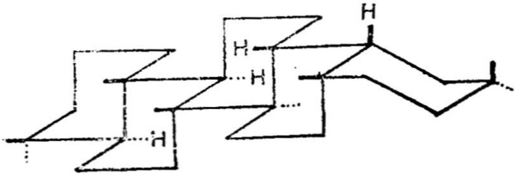
ட்ரை டெர்பீனாய்டுகள்

எனவே ஸ்டீராய்டு கருவினுடன் இணைக்கப்பட்ட எந்த ஒரு மாற்றுடைய உருவமைப்பிற்கும், அமைப்புவசத்திற்கும் உறவு இருக்க வேண்டும். 5α-தொடரின் ஒவ்வொரு நிலையிலும் ஒரு β-மாற்று இருப்பின், அதனுடைய அமைப்புவசம் படம் 7-2-ல் உள்ளபடி இருக்கும்.

7–2. ட்ரைடெர்பீனாய்டுகள் (Tri-terpenoids)

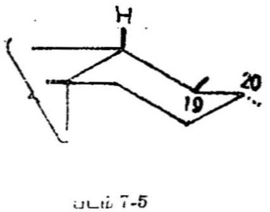
ஸ்டீராய்டுகளைப் போலவே, ட்ரைடெர்பீனாய்டுகளின் அமைப்புவச ஆய்வும், ட்ரைடெர்பீனாய்டுகளின் முப்பரிமாண வேதியியலினைப் பற்றி உணர உதவுகிறது.

ஓலியனேன் (oleanane) தொகுதியைச் சார்ந்த ட்ரைடெர்பீனாய்டுகளின் முப்பரிமாண வேதியியலானது, ஓலியனேன் என்ற தாய் ஹைட்ரோ கார்பனை ஆதாரமாகக் கொண்டது. அனைத்து நாற்காலி அமைப்புவசம் படம் 7-4-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதேபோல், அர்ஸேனானது (ursane) (படம் 7–6) படம் 7–5 போலவும் காட்டப்படும். அநேகமாக எல்லா ட்ரைடெர்பீனாய்டுகளின் அனைத்து-நாற்காலி, அரை-நாற்காலி அமைப்புவசங்களை இதேபோல எழுத இயலும்.

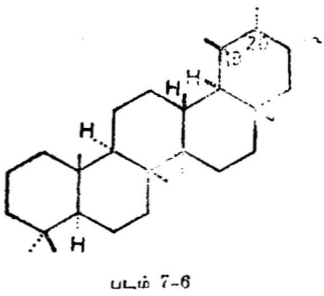


படம் 7–4

அனைத்து–நாற்காலி அமைப்புவசம்



படம் 7-5



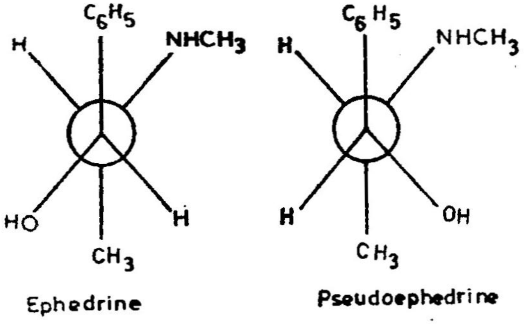
படம் 7-6

அர்ஸேனின் அமைப்புவசம்

7–3. அல்கலாய்டுகள் (Alkaloids)

அமைப்புவச ஆய்வுந் நன்மைகளைப் பல்வேறு அல்கலாய்டுகளின் முப்பரிமாண வேதியியல் பிரச்சினைகளுக்குப் பிரயோகித்ததில் நன்மைகள் பல ஏற்பட்டன. அல்கலாய்டுகளில் சிலவற்றைக் காண்போம். எஃபிட்ரினும், போலி எஃபிட்ரினும் படங்களில்

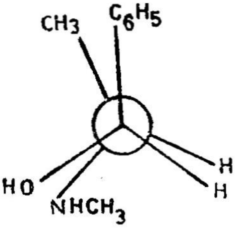
(7–7) காட்டியபடி முறையே எரித்ரோவாகவும், த்ரியோவாகவும் குறிக்கப்படும். ஸயனிக் அமிலம் முதலியன கொண்டு செய்யப் படும் வளையமாக்கல் வினைகளே இத்தகைய குறிப்பினுக்கு வழி



படம் 7-7

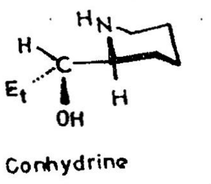
எஃபிட்ரினும், போலி எஃபிட்ரினும்

கோலுகிறது. வினை நடைபெறு முன்னரே எஃபிட்ரினானது மறைக்கப்பட்ட அமைப்புவசமாக மாற்றப்படுவதால் வினை வேக மானது போலி எஃபிட்ரினைவிட எஃபிட்ரினில் குறைவு. எஃபிட் ரினைவிடப் போலி எஃபிட்ரின் சிறிதளவு அதிகக் காரத்தன்மை உடையது. இதற்கு, போலி எஃபிட்ரினின் அடுத்துள்ள –OH தொகுதிக்கும், $-NH-CH_3$ தொகுதிக்கும் இடையே உள் H– பிணைப்பு இணை அமிலத்தை நிலைபெறச் செய்வதையே ப்ரோலாக் (Prelog) என்பார் காரணமாகக் காட்டினார். எஃபிட்ரினின் அமைப்புவசம் (படம்7–8), பெரிய மீதைல், ஃபீனைல் தொகுதி களிடையே ஏற்படும் குறுக்கீட்டினால் எதிர்க்கப்படுகிறது. கோன்



படம் 7-8

எஃபிட்ரினின் அமைப்புவசம்

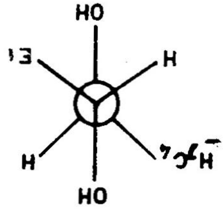


படம் 7-9

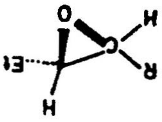
கோன் ஹைட்ரின்

ஹைட்ரின் (conhydrine) ஆனது படம் 7–9ஆல் குறிக்கப்படு கிறது. இதன் வழிப்பொருள்களான இபாக்ஸைடும், டையாலும்

முறையே படங்கள் 7–10, 7–11ஆல் குறிக்கப்படுகின்றன. போலி கோன்ஹைட்ரினின் புறச்சிவப்பு நிறநிரலில் (O–H நீட்டல்)



படம் 7-10

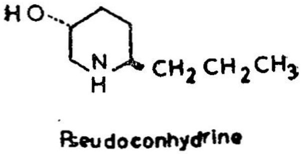


படம் 7-11

கோன் ஹைட்ரினின் இபாக்ஸைடும் டையாலும்

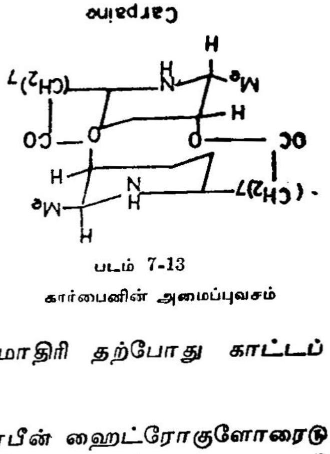
காணப்படும் தனி ஹைட்ராக்ஸில் பட்டையானது ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியின் தனிப்பட்ட குறுக்குத்திசை தன்மைக்குச் சான்று கிறது. இதனுடைய மறுபக்க அமைப்பு படம் 7–12-ல் உள்ளது.

பொருண்மை நிறநிரலில் ஆய்வின் மூலம் கார்பைனின் (காரிகா, பபாயா L மூலம் கிடைக்கும் அல்கலாய்டு) அமைப்பு



படம் 7-12

போலி கோன் ஹைட்ரின்



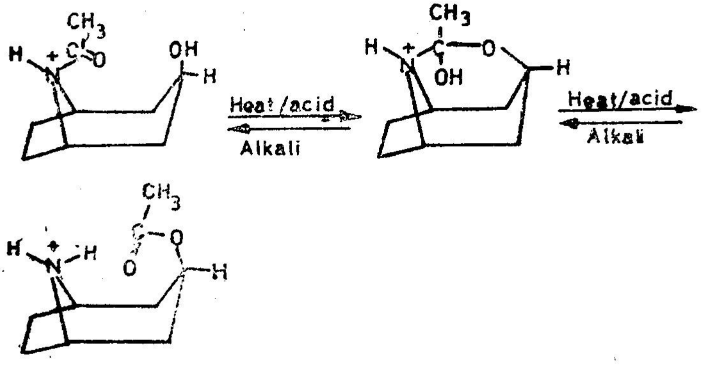
படம் 7-13

கார்பைனின் அமைப்புவசம்

வசமானது படம் 7–13-ல் உள்ளமாதிரி தற்போது காட்டப் பட்டுள்ளது.

N–அஸடைல்நார் போலிட்ரோபீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு படம் 7–14 மூலம் ஃபோடார் (Fodor) மற்றும் அவரது உதவி யாளர்களின் ஆய்வின் மூலம் காட்டப்பட்டுள்ளது. அஸைல் இட மாற்றமானது, போலிட்ரோபீனில் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி மீதைல்-இமினோ பாலத்திற்கு ஒருபக்க நிலையைச் சார்கிறது; ட்ரோபீனில் அவை மறுபக்க நிலையை அடைகின்றன என்றும் அவர்கள் காட்டினார்கள். படம் 7–15 3β–ட்ரோபீனல் என்றும், படம் 7–16 3α ட்ரோபீனல் என்றும் ஃபோடாரால் அழைக்கப்

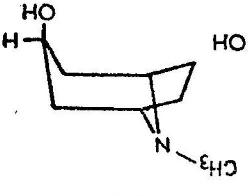
படுகிறது. பிப்பெரிடின் வளையத்திற்கு அச்சுநிலையிலோ, குறுக்குத் திசையிலோ N–மீதைல் தொகுதி போலி ட்ரோபீன் மெத் ஐயோடைடில் (கருக்காந்த உடனிசைவு நிறநிரலில் ஓர் இரு



படம் 7-14

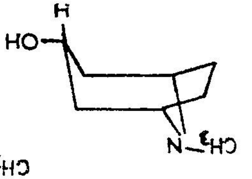
N-அஸைடைல் நார் போலி ட்ரோபீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு

உச்ச நிலையிருக்கும்) இருக்கும் என்பது கருக்காந்த உடனிசைவு ஆய்வின்மூலம் புலப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. N-மீதைல் தொகுதியின் இரு உருவமைப்புகள் காரணமாகத் தோன்றும் இரு மாற்றிகளே இதற்குக் காரணமெனக் காட்டப்பட்டுள்ளது. நார்போலி



படம் 7-15

போலி ட்ரோபீனோல்



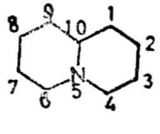
படம் 7-16

ட்ரோபீனோல்

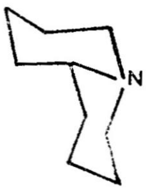
ட்ரோபீனின் ஆய்வுகளினின்று, 'எந்த ஒரு தொகுதி கடைசியில் நுழைகிறதோ அத் தொகுதி குறுக்குத்திசை நிலையைப் பெறுகிறது' என்பதை ஃபோடார் உணர்ந்தார். எக்ஸ் கதிர் ஆய்வுகளும் இதனை நிரூபிக்கின்றன. குவாட்டராக்குதல் செய்யப்படாத ட்ரோபீன்கள் அச்சுநிலை N-மாற்றுகளையுடையனவாகக் கருதப் படுகின்றன. கருக்காந்த உடனிசைவு, மற்றும் இருமுனைத் திருப்பு திறன் ஆய்வுகளின் மூலம் ட்ரோபேன்கள் பிப்பெரிடின் வளையத்தில் நாற்காலி அமைப்புவசத்தினைப் பெற்று, N-மீதைல்

தொகுதியானது அதிகமாக குறுக்குத்திசையைச் சார்ந்திருப்பது அறுதியிடப்பட்டது.

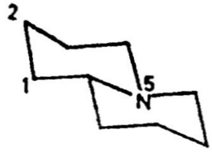
குவினொலிஸிடின் (quinolizidine), அல்கலாய்டுகள், குவினொலிஸிடின் வளைய முறைமையுடையன (படம் 7–17). இதனுடைய அமைப்புவசமானது படங்கள் 7-18, 19-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இவற்



படம் 7–17



படம் 7-18



படம் 7-19

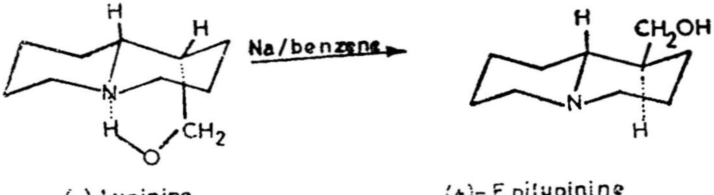
குவினொலிஸிடின் அமைப்புவசங்கள்

றிடையே உள்ள ஆற்றல் தடுப்பு எல்லையானது (ஒருபக்க, மறுபக்க அமைப்பினுக்கு இடையே உள்ளது) குறைந்த அளவே. எனவே, இவை அமைப்புவச மாற்றிகள் எனக் கருதப்படுகின்றன. புறச்சிவப்பு, மற்றும் கருக்காந்த உடனிசைவு நிறநிரலானவை மறுபக்க அமைப்புவசத்தையே தாய்ச் சேர்மமும், அதன் வழிப் பொருள்களில் பலவும் சார்கின்றன. என்பதை எடுத்துரைக்கின்றன. லுபீனின் என்பது குவினொலிஸிடின் அல்கலாய்டுகளில் முக்கியமானதாகும். இதன் அமைப்பானது படம் 7–20-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. முப்பரிமாண வேதியியல் ஆய்வுகள் (±)-லுபீனினின் (lupinine) CH_2 OH தொகுதி அச்சுநிலை உடையது என்பது படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது. ±-எபிலுபினினின்-CH_2 OH தொகுதி

Lupinine

02-7 ம்டப

லுபீனின்



(−)-Lupinine

படம் 7–21

(−) லுபீனின்

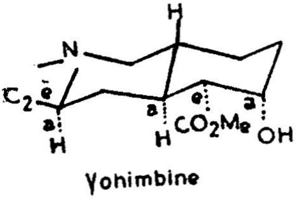
(+)- Epilupinine

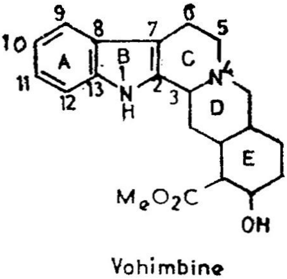
படம் 7.22

(+) எபி லுபீனின்

யானது ஆற்றலியல் தன்மையால் விரும்பப்படுகிற குறுக்குத்திசை நிலையுடையது என்பதைப் படம் 7-21, 22-ல் காணலாம். புறச்சிவப்பு நிறநிரல் இக் கருத்துகளை அறுதியிடுகிறது.

இண்டோல் (indole) அல்கலாய்டுகளில் யோஹிம்பீன் என்பது முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. யோஹிம்பீனிலும், போலி யோஹிம்பீனிலும், இண்டோல் வளையமானது D-வளையத்துடன்

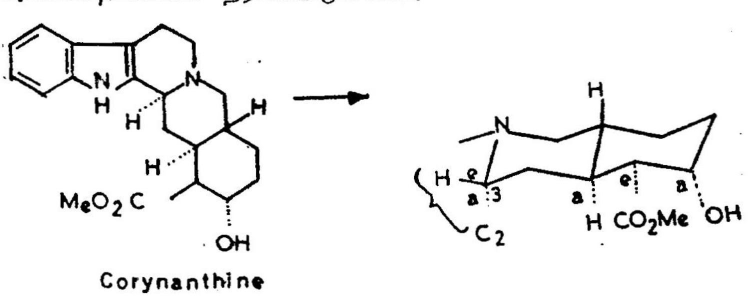




படம் 7.23

யோ ஹிம்பீன்

முறையே குறுக்குத்திசையாகவும், அச்சுநிலையாகவும் இணைக்கப் பட்டுள்ளது. இதற்கு சேர்மங்களில் C_3-ல் உள்ள H-அணுவின் அமைப்புவசமானது, யோஹிம்பீனின் எல்லா மூன்று H-அணுக் களும் [C-3, C-15, C-20] அச்சுநிலைப்படுத்தப்பட்டுள்ளது போலுள்ளது. இவை கருக்காந்த உடனிசைவு, மற்றும் புறச் சிவப்பு நிறநிரல்களால் உறுதிப்படுத்தப்படுகின்றன. இங்குக் குறிப்பிடத்தக்க குறுக்குத்திசை 3-H குறி கிடைக்கிறது. கொரினன்தீனின் முப்பரிமாண வேதியியலாய்வினை ஆதாரமாகக் கொண்டு, யோஹிம்பீன் மற்றும் கொரினன்தீன் ஆகிய இரண் டிற்கும் படங்கள் 7-23, 24-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது போல் அமைப்புவசங்கள் தரப்பட்டுள்ளன.

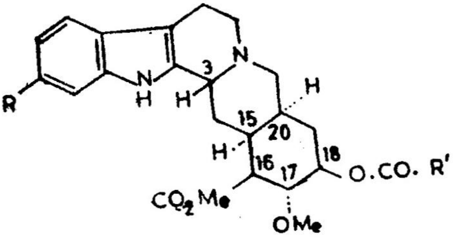


படம் 7.24

கொரினன்தீன்

அமைப்புவச ஆய்வானது, மருந்தியல் துறைக்கு உகந்த ரௌல்ஃபியா (raulfia) அல்கலாய்டுகளான, ரெஸர்ப்பின்

R=-OCH_3, R′=3,4,5—மும்மீதாக்ஸி ஃபினைல்), மற்றும் டெஸர்ப்பிடின் (R=H, R′=3, 4, 5—மும்மீதாக்ஸி ஃபினைல்) முதலியவற்றின் முப்பரிமாண வேதியியலை உணர்வதற்கு வழி



படம் 7-25

ரௌல்ஃபியா ஆல்கலாய்டுகள்

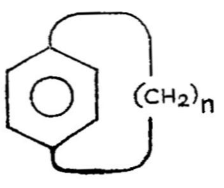
செய்வதாகிறது (படம் 7-25). ரெஸர்ப்பின் மூலக்கூறின் முப்பரிமாண வேதியியல் சிக்கலானதாயினும், ரெஸர்ப்பினுடைய முழுத்தொகுப்பானது வுட்வர்ட் (Woodward) என்பவராலும் அவருடன் பணிபுரிந்தவர்களாலும் செய்யப்பட்டது. முப்பரிமாண வேதியியலின் உயர்வினுக்கு வழிவகுத்தது. இது மட்டுமல்லாது, அமைப்புவச ஆய்வுத் தன்மைகளை எங்ஙனம் ‘தொகுப்பு அங்கக வேதியிய’லுக்குத் (Synthetic Organic Chemistry) துணை புரியச் செய்யலாம் என்ற வினாவினுக்கும் விடை பகர்ந்தது.

8. அமைப்புவச ஆய்வில் ஏற்பட்டுள்ள நவீன முன்னேற்றங்கள்

(Recent Advances in Conformational Analysis)

(n) பாரா ஸைக்ளோஃபேன்* சேர்மங்களில் ஒரு பென்ஸீன் வளையம் உள்ளது; மேலும் பாரா இருப்பிடங்கள், வளையப் பக்க வரிசைகளுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இங்கு (n)-ன் எண்ணிக்கை குறைந்தால் பென்ஸீன் வளையமானது தளத்தினின்று மாறுபடுகிறது.

புற ஊதாப் பகுதியில் ஏற்படுகின்ற சிவப்பு நகர்வுக்குக் காரணம், பென்ஸீன் வளையமானது, தளத்தினின்று வெளிப்படுத்தி நிற்கின்ற தன்மையே ஆகும் எனப் புறஊதா நிறநிரலாய்வு தெரிவிக்கின்றது. n = 10, 9, 8, 7, 6, 5 கொண்ட ஒற்றைப் பாராஸைக்ளோஃபேன் சேர்மங்களில், ஆற்றல் கணக்கீட்டு மூலமும், மாதிரிகள் மூலமும், C_s அல்லது C_2 சீர்மை உள்ளது என்பது தெரியவந்துள்ளது. இவண், நடுவிலுள்ள மெத்திலீன் தொகுதியானது, இணைப்பினில் மேல்நோக்கியோ அல்லது கீழ்நோக்கியோ இருக்கும்.



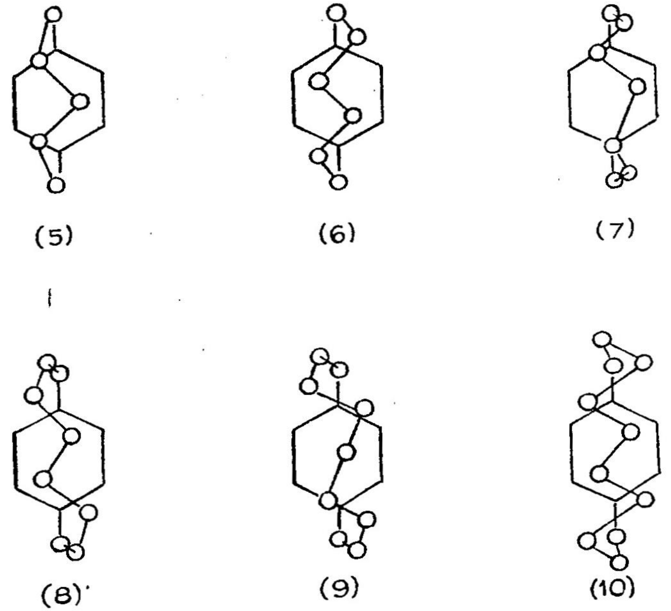
படம் 8-1
(n) பாரா ஸைக்ளோஃபேனின் உருவ அமைப்பு

இரட்டைப் பாரா ஸைக்ளோஃபேன் சேர்மங்கள், ஈதேன் வழி மறைப்புக் காரணமாக C_2 சீர்மையைக்கொண்டுள்ளன. இவை ஆடி அமைப்புவசங்களில் நடந்தாக வேண்டும். (n) பாராஸைக்ளோ

---

* Conformational Analysis, C IV, Structures, Energies and Electronic Absorption Spectra of the (n) Paracyclophanes. N.L. Allinger, J.T. Sprague and T. Liljefors, J. Amer. Chem. Soc. 96,5100 (1974)

ஃபேனின் அமைப்புவசங்கள் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன. (5)– மற்றும் (7)-பாராஸைக்ளோஃபேன்களில் சீர்மையுள்ள அச்சுநிலை அமைப்புவசமானது, ஆடித்தளச் சீர்மையுள்ள அமைப்புவசத்தைவிட அதிக ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளது குறிப்பிடத்தக்கதாகும். (9)– பாராஸைக்ளோஃபேன்களில் மேற்கண்ட கருத்துக்கு எதிர்மறை உண்மையாகிறது; சீர்மையுள்ள அச்சுநிலை அமைப்புவசமானது மிகுந்த நிலைத்தன்மை கொண்டுள்ளது.



(5) (6) (7)

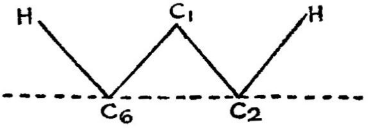
(8) (9) (10)

படம் 8-2

(n) பாரா ஸைக்ளோஃபேனின் அமைப்புவசங்கள்
(n= 5,6,7 8,9,10)

அமைப்பினில் காணப்படுகின்ற சில சிறப்பு அம்சங்களைக் காண்போம். அரோமாடிக் புரோட்டான்களின் இருப்பிடங்களை முதலாவதாக எடுத்துக்கொள்வோம். முன்னின்று அரோமாடிக் வளையத்தை நோக்குகையில், எதிர்பார்த்தப்படி, இப் புரோட்டான்கள் வளையத்தளத்திற்கு மேற்புறமே உள்ளதைக் காணலாம். எதிர்பார்த்தபடியே, φ, ℒ கோணங்கள் (n) எண்ணிக்கை அதிகரிக்கையில் குறைகின்றன.

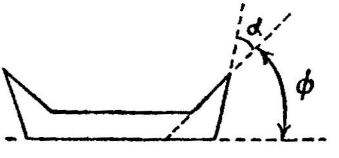
சிறிய பாராஸைக்ளோஃபேன்களில் இணைப்பின் சிறிய அளவினால் ஏற்படுவது போலல்லாது, *(10)*–பாராஸைக்ளோஃபேன்களில் XDW குறுக்கீடுகளால் (இந்தக் குறுக்கீடுகள் இணைப்பு



படம் 8-3

அரோமாடிக் புரோட்டான்கள் தளத்தின் மேற்புறம் இருப்பதைக் காட்டும் படம்

ஹைட்ரஜன்களுக்கும், வளையக் கார்பன்களுக்கும் இடையே ஏற்படுவன), பென்ஸைல் கார்பனின் சுருக்கமானது, வளையத்தின் சுருக்கத்திற்கு எதிர்மறையாக உள்ளது குறிப்பிடத்தக்கது. எடுத்துக்காட்டுகளில் காணப்பட்ட சேர்மங்களில், பென்ஸீன்



படம் 8-4

(n) எண்ணிக்கை அதிகரிக்க ஏற்படும் கோணமாற்றத்தின் விளைவு

வளையத்தின் பிணைப்பு நீளங்களும் பிணைப்புக் கோணங்களும் குறிப்பிடத்தக்க விதத்தில் வேறுபடுவதில்லை. எனினும் அலிஃபாடிக் C–C–C கோணமானது (n)-ன் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க, சிறிது குறைகிறது. (n) = *9* ஆக இருக்கையில் நீச நிலையடைகிறது.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்
(BIBLIOGRAPHY)

1. Conformational Analysis, E.L. Eliel, Norman L.Allinger, S.J. Angyal, G .A. Morrison, Inter Science Publishers (1965).

2. Carbohydrate Chemistry, Eugine A Davidson, Holt, Rinehart and Winston , Inc. (1967).

3. Stereo Chemistry of Carbohydrates, Stoddart, J.F. Wiley Inter Science (1970).

4. An Introduction to the Alkaloids, G.A. Swan, Blackwell (1967).

5. The Modern Sturctural Theory of Organic Chemistry, Lloyd N. Ferguson, Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi (1973).

6. Topics in Stereo Chemistry, N .L. Allinger and E.L. Eliel, Volume 6. J.F. Wiley Inter Science (1967).

7. Conformational Analysis CIV, Structures, Energies and Electronic Absorption Spectra of the (n) Paracyclo phanes; N. L. Allinger, J. T. Sprague, T. Liljefors Journal of American Chemistry, Society 96, 5100 (1974).

கலைச்சொற்கள்

அங்கக வேதியியல்	— Organic Chemistry
அச்சுநிலை	— Axial
அமைப்பு	— Structure
அமைப்புவசை, அமைப்புவசம்	— Conformer
அமைப்புவச ஆய்வு	— Conformational Analysis
அறை வெப்பநிலை	— Room temperature
அட்ரோப் மாற்றிகள்	— Atrop isomers
அ-வளைய மூலக்கூறுகள்	— Acyclic molecules
அலிவளைய	— Alicyclic
அலைச் சார்பு	— Wave function
ஆடி நிழல்	— Mirror image
ஆற்றல்	— Energy
—நிலை	— Potential energy
—உச்ச	— Maximum energy
—நீச	— Minimum energy
ஆற்றலியல்	— Thermodynamics
ஆற்றல் தடுப்பு எல்லை	— Energy barrier
இணை அச்சுச் சமச்சீர்பு	— Biaxial symmetry
இயற்கைப் பொருள்கள்	— Natural products
இயைபு	— Shape
இயைபியல், இயற்பியல்	— Physical
இருமுனைத் திருப்புதிறன்	— Dipolemoment
உட்சுழற்சி	— Internal rotation
உருவமைப்பு	— Configuration
எதிரெதிரான	— Staggered
எளிதில் வளையக் கூடிய	— Flexible
எஸ்டரைக் காரநீராற் பகுத்தல்	— Saponification
எஸ்டராக்குதல்	— Esterification
ஒடுக்கவினை	— Reduction
ஒளிசுழற்றும் பிரிகை சக்தி	— Optical rotatory dispersion
குறுக்குத்திசை	— Equatorial
கொள்ளிடத் தடை	— Steric hindrance
கொள்ளிட விளைவு	— Steric effect

கோண விலகல்	—	Angle of refraction
சமநிலை	—	Equilibrium
சமன்பாடு	—	Equation
சார்புபொருள்	—	Derivative
சுருக்கப்பட்ட நிலை	—	Condensed state
சுழற்சி	—	Rotation
–தடையற்ற	—	Free rotation
–மாற்றியம்	—	Rotational isomer
சேர்மம்	—	Compound
தகவுத் திரிபு	—	Strain
தலைகீழ் மாற்றம்	—	Inversion
தளம்	—	Plane
தொகுப்பு	—	Synthesis
தொடர்	—	Series
நகர்வு	—	Shift
நாற்காலி வடிவம்	—	Chair form
நான்முக எதிர்ப்பு	—	Tetrahedral repulsion
நியூமன் முன்நீட்டு முறை	—	Newman Projection Method
நிலைத்திரிபு	—	Strain
நிறநிரலாய்வு	—	Spectroscopic studies
– அல்ட்ராஸானிக்	—	Ultrasonic
– இராமன்	—	Raman
– உறிஞ்சல்	—	Absorption
– எலக்ட்ரான் சுழற்சி உடனிசைவு	—	Electron rotatory resonance
– கருக்காந்த உடனிசைவு	—	Nuclear magnetic resonance
– புற ஊதா	—	Ultra violet
– பொருண்மை	—	Mass
நீட்டப்பட்ட வடிவம்	—	Stretched form
பட்டியல்	—	Table
பட்டை மண்டலம்	—	Spectral region
படகு வடிவம்	—	Boat form
பல்விதக் கண்ணி	—	Heterocyclic
பிணைப்பு	—	Bond
– கோணம்	—	Bond angle
புறவெளி	—	Space
புள்ளியியல் பொறித்துறை	—	Statistical Mechanics
பெயரிடு முறை	—	Nomenclature
பேரண்ட மாறிலி	—	Universal constant
பொருத்தல்	—	Fusion

போலி	— Pseudo
பௌலி ஒதுக்குதல் தத்துவம்	— Pauli's Exclusion Principle
மகுட வடிவம்	— Crown shape
மறுப்பு மேற்பொருத்தல் குறுக்கீடு	— Repulsive overlap interaction
மறைக்கப்பட்ட	— Eclipsed
மாதிரி	— Model
– அளவு	— Scale model
– பந்து-குச்சி	— Ball and stick model
மாற்றி	— Isomer
– ஒருபக்க	— Cis–isomer
– மறுபக்க	— Trans–isomer
மாற்று	— Substituent
மாறு எண், மாறிலி	— Constant
மாறு வடிவம்	— Anti–form
மையச் சீர்மை	— Centre of symmetry
முனைவுள்ள	— Polar
முனைவற்ற	— Non-polar
முனைவுகொள்திறம்	— Polarisability
முறுக்குக் கோணம்	— Angle of torsion
வடிவ இயல்	— Geometry
வண்ணத்துப் பூச்சி வடிவம்	— Butterfly shape
வரைபடம்	— Graph
வழிப்பொருள்	— Derivative
வளைய முறைமை	— Cyclic system
வாய்பாடு	— Formula
விளிம்பு வளைவு	— Diffraction
– எக்ஸ் கதிர்	— — X–ray
– எலக்ட்ரான்	— — Electron
– நியூட்ரான்	— — Neutron
வினைவேகம்	— Rate of reaction
வெப்பக் கொள்ளளவு	— Heat capacity
வெப்பநிலையிலாய்வு	— Temperature studies
வேதியியல்	— Chemistry
–முப்பரிமாண	— Stereo chemistry
ஜதை	— Pair

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

சென்னை-600031

★

தமிழில் பயில்பவர்க்குக் கல்லூரிப் பாடநூல்கள்

(Tamil Medium Books for Colleges)

1975 ஏப்ரல் வரை 650 நூல்கள் வெளியிடப்பட்டுள்ளன

★

மேலும், விரைவில் வெளிவருபவை

பொறியியல்	—	39	நூல்கள்
சட்டம்	—	17	,,
மருத்துவம்	—	18	,,
இயற்பியல்	—	23	,,
வேதியியல்	—	20	,,
தாவரவியல்	—	13	,,
விலங்கியல்	—	14	,,
கணிதம்	—	17	,,
வணிகவியல்	—	37	,,
பொருளாதாரம்	—	21	,,
புவியியல்	—	11	,,
வரலாறு	—	29	,,
மனையியல்	—	1	,,
தத்துவம்	—	4	,,
உளவியல்	—	8	,,
புள்ளியியல்	—	8	,,
கல்வி	—	14	,,
நிலப்பொதியியல்	—	6	,,
அரசியல்	—	19	,,

கிடைக்குமிடம் :

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனக் கிடங்கு

(கல்லூரிக் கல்வி இயக்குநர் அலுவலகச் சுற்றுகுள்)

கல்லூரிச் சாலை, நுங்கம்பாக்கம்,

சென்னை-600006.

கல்லூரிப் பாடநூல்களுக்கு 20% கழிவு வழங்கப்படும்