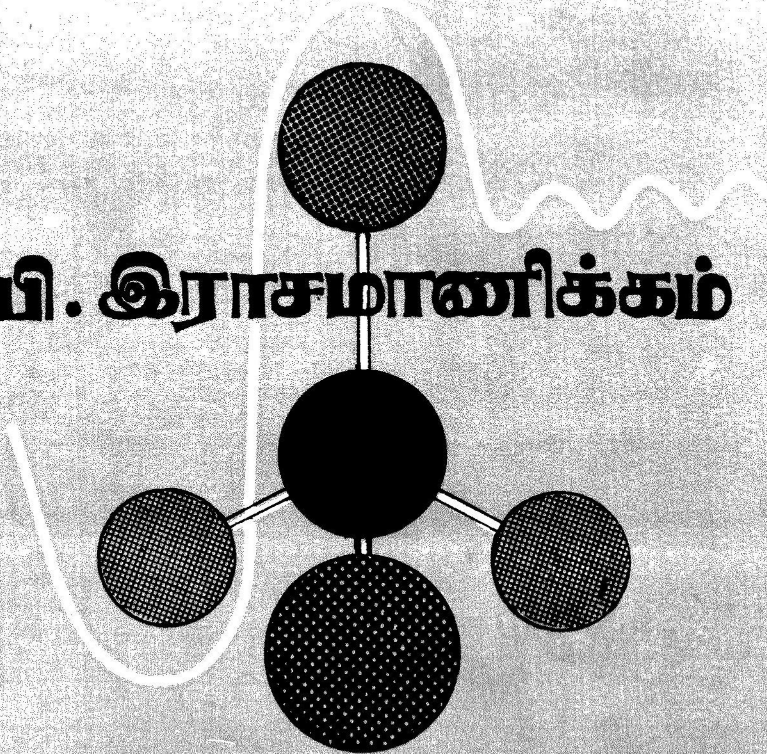
ஸ்டீரியோ வேதியியல்



பி. இராசமாணிக்கம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த.பா.நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—675

ஸ்டீரியோ வேதியியல்

(பட்டப்படிப்பிற்குரியது)

(திருத்தப்பட்ட பாடத்திட்டத்தின்படி வெளியிடப்படுகிறது)

ஆசிரியர்

பி. இராசமாணிக்கம், எம்.எஸ்சி.,
வேதியியல் துணைப் பேராசிரியர்,
டாக்டர் கலைஞர் கருணாநிதி அரசினர் கலைக் கல்லூரி,
சேலம்.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—February, 1976

T.N.T.B.S (C.P) No. 675

© Government of Tamilnadu

STEREOCHEMISTRY

P. Rajamanickam

Price Rs. **8-20**

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 out of the Paper allotted by the Government of India.

Printed by
Super Power Press,
11, Francis Joseph Street,
Madras-1.

பதிப்புரை

ஸ்டீரியோ வேதியியல் என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் **675** ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான **35** நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை **710** நூல்கள் வெளி வந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் 'மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்' தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

மேலாண்மை இயக்குநர்
தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்.

பொருளடக்கம்

பக்கம்

1. தோற்றுவாய் ... 1
2. ஒளியியல் ஐசோமெரிசம் ... 5
3. சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களினுல் ஆன ஒளியியல் ஐசோமெரிசம் (Optical Isomerism Due to Asymmetric Carbon Atoms) ... 20
4. சுழிமாய் வடிவங்கள் (Racemic Modifications) ... 39
5. சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தல் (Asymmetric Synthesis) ... 67
6. உருவமைப்பு (Configuration) ... 73
7. டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry of Diphenyl Compounds) ... 88
8. அல்லீன்கள் மற்றும் ஸ்பைரேன்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry of Allenes and Spiranes) ... 106
9. வடிவ வச பகுப்பாய்வு (Conformational Analysis) ... 113
10. பேயரின் நிலை திரிபுக் கொள்கை (Baeyer's Strain Theory) ... 138
11. வளையச் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry of Cyclic Compounds) ... 147
12. ஒட்டு வளையச் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry of Fused Rings) ... 182
13. வடிவ ஐசோமெரிசம் (Geometrical Isomerism) ... 188
14. கூட்டு விளைகளின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry of Addition Reactions) ... 215
15. கார்பன் அணு அல்லாத வேறு தனிமங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry of Some Elements other than Carbon) ... 237

மேற்கோள் நூற்பட்டியல் (Bibliography) ... 251

கலைச்சொற்கள் ... 252

1. தோற்றுவாய்

ஸ்டீரியோ வேதியியல் சமீப சில ஆண்டுகள் வரை பெரும்பாலும் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் என்ற இயற்பாட்டைப் பற்றிக் கூறும் நூலாகவே இருந்து வந்தது. ஒத்த மூலக்கூறு வாய்பாட்டையும் ஒத்த அமைப்பையும் (structure) கொண்ட, ஆனால் புறவெளியில் அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகளின் அமைப்பு முறையில் (configuration) வேறுபட்ட ஐசோமெரிச சேர்மங் களினால் தோற்றுவிக்கப்படும் இயற்பாடே ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் எனப்படும். தற்போது ஸ்டீரியோ வேதியியல், மூலக்கூறு உருவமைப்புகள், அவற்றைச் சார்ந்த இயற்புப் பண்புகள் ஆகியவற்றைப் பற்றி மட்டும் கூறாது, வேதிவினையின் போது ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள வெவ்வேறு அணுக்கள் மற்றும் தொகுதிகளுக்கிடையேயான புறவெளித் தொடர்புகள் மற்றும் இப் புறவெளித் தொடர்புகளினால் வேதிச் சமநிலை, வினைவேக வீதங்கள் ஆகியவை எவ்விதம் பாதிக்கப்படுகின்றன என்பதைப் பற்றி எல்லாம் கூறும் அளவிற்கு விரிவாக்கப்பட்டுள்ளது. தனி உருவமைப்பை (absolute configuration) நிர்ணயித்தல், பல்வேறு முக்கிய இயற்கைப் பொருள்களின் உருவமைப்புகளை விளக்குதல், அவற்றுள் பலவற்றை ஸ்டீரியோ குறிப்பிட்ட முறையில் தொகுப்பித்தல் (stereoselective synthesis) மற்றும் பயனுடைய இயற்புப் பண்புகளையுடைய ஸ்டீரியோ ஒழுங்குத் தன்மையைக் கொண்ட பல பாலிமெர்களை உருவாக்குதல் ஆகியவை இத் துறையின் சமீப கால வளர்ச்சியைக் காட்டும் எடுத்துக்காட்டு களுள் அடங்கும். வடிவவச பகுப்பாய்வு (conformational analysis) பல சிறந்த வேதி நுட்பங்களை முறையாக விளக்குவதற்கும் பல புதிய கருத்துகளை முன்கூட்டியே அறிவிப்பதற்கும் வழி காட்டிற்று. 1940-க்கு பிற்பட்ட ஆண்டுகள் இத்துறையில் பல வியக்கத்தக்க முன்னேற்றங்களையும், புறஊதா (ultraviolet), புறச்சிவப்பு (infrared) மற்றும் அணுக்கரு காந்த ஒத்த அதிர்வு (nuclear magnetic resonance), நிறநிரல் ஆய்வுக்கான

(spectroscopy) நுட்பக் கருவிகளேயும் கண்டு களித்தன. தற்போது இவையெல்லாம் ஸ்டீரியோ வேதியியல் சார்ந்த பல முக்கியப் பிரச்சனைகளை தீர்த்து வைப்பதற்கு மிகவும் பயனுடையவைகளாக உள்ளன. இனி, பெரிதும் வளர்ச்சி அடைந்த நிலையிலுள்ள இந்த ஸ்டீரியோ வேதியியலை விரிவாகப் படிப்பதற்குமுன், முதலில் சில அடிப்படைச் சொற்களுக்கு வரைவிலக்கணங்களைக் காண்போம்.

ஐசோமெரிசம் (Isomerism)

இரண்டு சேர்மங்கள் ஒத்த மூலக்கூறு வாய்பாட்டையும் வேறுபட்ட அமைப்புகளேயும் அதன் காரணமாக வேறுபட்ட பண்புகளை யும் பெற்றிருக்கும் இயற்பாட்டை ஐசோமெரிசம் என்கிறோம். எடுத்துக்காட்டாக, ஈத்தைல் ஆல்கஹால் (C_2H_5OH), டைமீத்தைல் ஈத்தர் (CH_3OCH_3) ஆகிய இரு சேர்மங்களின் மூலக்கூறு வாய்பாடும் ஒன்றே. இவை ஐசோமெர்கள் எனப்படும்.

ஐசோமெரிச வகைகள்

ஐசோமெரிசத்தை இரு வகையாகப் பிரிக்கலாம். அவை யாவன :

1. உள்ளமைப்பு ஐசோமெரிசம் (Structural isomerism)
2. ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் (Stereo isomerism)

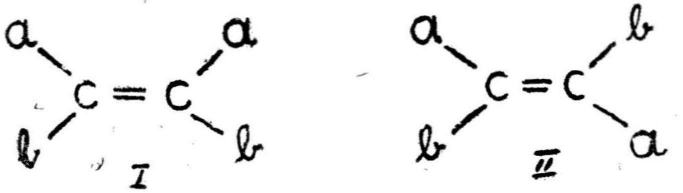
இவற்றுள் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசத்தை ஒளியியல் ஐசோமெரிசம் (optical isomerism), வடிவ ஐசோமெரிசம் (geometrical isomerism) என இரு வகைப்படுத்தலாம். இவற்றிற்கு வரைவிலக்கணம் கூறுவது எளிதல்ல; இருப்பினும் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப் படிப்படியாகப் படிக்கும்போது இவற்றின் பொருள்கள் நன்கு விளங்கும். எனினும் இவற்றிற்கான பொருள்களை இந் நிலையில் ஓரளவிற்காவது தெரிந்து கொள்வது நன்மை பயக்கும்.

ஒளியியல் ஐசோமெரிசம்

ஒத்த அமைப்பையும் (structure) வேறுபட்ட உருவமைப்புகளேயும் (configurations) கொண்ட சேர்மங்கள் இவ்வியற்பாட்டைத் தோற்றுவிக்கின்றன. இச் சேர்மங்களின் மூலக்கூறு சீர்மையின்மையின் (molecular asymmetry) காரணமாக, இச் சேர்மங்கள் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் (plane of polarised light) சுழற்றுகின்றன. இவ்வகைச் சேர்மங்கள் ஒளியியல் ஐசோமெர்கள் எனப்படும். இவை ஒத்த இயற்பு மற்றும் வேதிப் பண்புகளையுடையவை; தள விளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றும் பண்பில் மட்டும்தான் வேறுபட்டுக் காணப்படுகின்றன.

வடிவ ஐசோமெரிசம்

ஒத்த அமைப்பையும் வேறுபட்ட உருவமைப்புகளையும் கொண்ட சேர்மங்கள் இவ் வியற்பாட்டைப் பெற்றிருக்கின்றன; இச் சேர்மங்களின் மூலக்கூறு சீர்மைத்தன்மை (molecular symmetry) காரணமாக, இச் சேர்மங்கள் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றுவதில்லை. இவ்வகைச் சேர்மங்கள் வடிவ ஐசோமெர்கள் எனப்படும். இவ் வகை ஐசோமெர்கள் எல்லா இயற்புப் பண்புகளிலும் பல வேதிப் பண்புகளிலும் வேறுபட்டுக் காணப்படுகின்றன. மூலக்கூறின் அமைப்பு, வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைத் தோற்றுவிப்பதற்கு ஏற்புடையதாக இருப்பதோடு, சீர்மையற்றதாகவும் இருப்பின் இவை ஒளியியல் ஐசோமெரிச இயற்பாட்டையும் காட்டக் கூடியதாக இருக்கும். பொதுவாக, நிலையான வெவ்வேறு உருவமைப்புகளைப் பெறக்கூடிய மூலக்கூறுகளே இவ்வகை ஐசோமெரிசத்தில் பங்கு பெறுகின்றன. இம் மூலக்கூறுகளில் இரட்டைப் பிணைப்போ, அல்லது வளைய (cyclic) அமைப்போ அல்லது புறவெளி விளைவோ (spatial effect) காணப்படுவதால்தான் இவற்றால் நிலையான வெவ்வேறு உருவமைப்புகளைப் பெற்றிருக்க முடிகிறது. எத்திலீன்வகை இரட்டைப் பிணைப்புகளைச் சார்ந்து தொகுதிகள் வெவ்வேறு முறைகளில் அமைந்து காணப்படுவதால் தோன்றும் வடிவ ஐசோமெரிசத்திற்கு எடுத்துக்காட்டு :

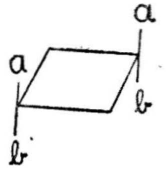


I II

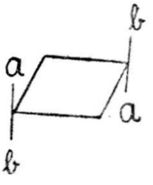
பதிலீட்டு எத்திலீன்களில் வடிவ ஐசோமெரிசம்

ஒத்த தொகுதிகள் மூலக்கூறின் ஒரே பக்கத்தில் இருந்தால் அந்த உருவமைப்பைக் கொண்ட ஐசோமெரை சிஸ்-ஐசோமெர் (I) என்றும், ஒத்த தொகுதிகள் மூலக்கூறின் எதிர் எதிர் பக்கங் களில் இருப்பின் அந்த உருவமைப்பைக் கொண்ட ஐசோமெரை டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் (II) என்றும் கூறுகிறோம்.

வளையச் சேர்மங்களில் வடிவ ஐசோமெரிசத்திற்கான எடுத்துக்காட்டு :



சிஸ்



டிரான்ஸ்

வினாக்கள்

கீழ்க்கண்டவற்றிற்கு வரைவிலக்கணங்கள் தருக :

(a) ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம், (b) ஒளியியல் ஐசோமெரிசம், (c) வடிவ ஐசோமெரிசம்.

2. ஒளியியல் ஐசோமெரிசம்

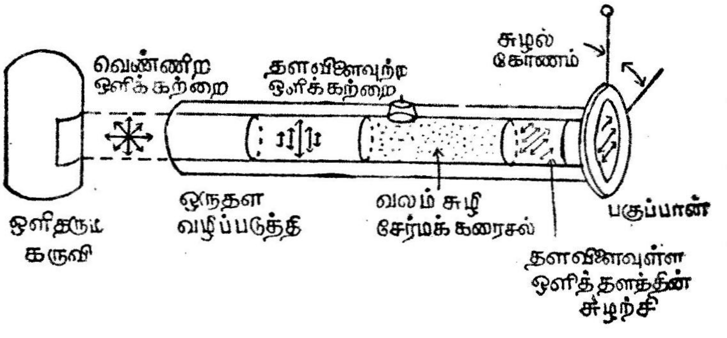
ஒளிசுழற்றும் தன்மை (Optical Activity)

சாதாரண ஒளியை, வெவ்வேறு அலைநீளங்களுடன் (wavelengths) பல் வெவ்வேறு தளங்களில் அலைவு கொள்ளும் ஒரு மின்காந்த அலை எனக் கருதலாம். சோடியம் விளக்கிலிருந்து வீசப்படும் ஒளி எண்ணிக்கையற்ற பல தளங்களில் அலைவு அடையும் தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது. பல தளங்களில் அலைவு அடையக் கூடிய ஒளிக்கதிரை ஒரு நைக்கல் பட்டகத்தின் (Nicol prism) ஊடே செல்லும்படி செய்தால், விடுகதிர் (emerging ray) ஒரே ஒரு தளத்தில் மட்டும் அலைவு கொள்ளும் தன்மையைப் பெறுகிறது ; இவ்வாறு ஒரு தளவழிப்பட்ட ஒளியை, தள விளைவுற்ற ஒளி (plane polarised light) என்றும் இவ் வியற்பாட்டை தள விளைவு (polarisation) என்றும் கூறுகிறோம். இதனைக் கண்டறிந்தவர் பிரஞ்சு இயற்பியலார் மாலஸ் என்பவராவர்.

சில பொருள்கள் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றுள்ளன. இவற்றை ஒளி சுழற்றும் பொருள்கள் (optically active substances) என்றும், இப் பண்பை ஒளி சுழற்றும் தன்மை என்றும் கூறுகிறோம். எடுத்துக்காட்டாக, தளவிளைவுற்ற ஒளியைக் கரும்புச் சர்க்கரைக் கரைசலின் ஊடே செலுத்தினல், விடுகதிர் வேறொரு தளத்தில் அலைவு கொள்ளும் தன்மையுடையதாக உள்ளது ; அதாவது, சர்க்கரைக் கரைசல் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை ஒரு குறிப்பிட்ட கோண அளவிற்குச் சுழலும்படி செய்திருக்க வேண்டும். இக் கோணத்தைச் சுழல் கோணம் (angle of rotation) என்கிறோம். தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வலப்புறமாகச் (clockwise direction) சுழற்றும் பொருளை வலஞ் சுழற்றி (dextrorotatory) என்றும், இடப்புறமாகச் (anti-clockwise direction) சுழற்றும் பொருளை இடஞ் சுழற்றி (laevorotatory) என்றும் கூறுகிறோம். எடுத்துக்காட்டாக, குளுக்கோஸ் கரைசல் வலஞ் சுழற்றி ; க்யுனின் (quinine) கரைசல் இடஞ் சுழற்றி.

பொலாரிமீட்டர் (Polarimeter)

இக் கருவி பொருள்களின் சுழல் கோணத்தைக் கண்டறியப் பயன்படுகிறது. இதில் ஒரு தளவழிப்படுத்தி (polariser), பகுப்பான் (analyser) என இரண்டு நைக்கல் பட்டகங்கள் உள்ளன. இவ்விரண்டிற்கும் இடையே எப்பொருளின் சுழல் கோணத்தை நிர்ணயிக்க வேண்டுமோ அப்பொருளின் கரைசலைக் கொண்ட, இரண்டு பக்கமும் கண்ணாடி சன்னல்களையுடைய, ஒரு குழாய் உள்ளது. ஓர் அசையக்கூடிய அச்சின்மேல் பகுப்பான் பொருத்தப் பட்டிருக்கும். இதனை வலப்பக்கமோ அல்லது இடப்பக்கமோ சுழற்றுவதன் மூலம் வட்ட அளவுகோலிலிருந்து சுழல் கோணத்தை அறிந்து கொள்ளலாம். சாதாரண ஒளியை (பொதுவாக சோடியம் ஒளி) ஒரு தளவழிப்படுத்தியினூடே செலுத்தித் தளவிளைவுற்ற ஒளி உண்டாக்கப்படுகிறது. பின் இதனைக் கரைசலினூடே செலுத்தி விடுபடும் ஒளியைப் பகுப்பான் கொண்டு ஆய்ந்தறியப்படுகிறது.



எடுத்துக்கொண்ட கரைசல் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வலப்புறமாகச் சுழற்றினால், அதாவது கரைசலைக் குழாயில் வைப்பதற்கு முன்பிருந்த புலத்தைப் பெறுவதற்குப் பகுப்பானை வலப்புறமாகச் சுழற்ற வேண்டுமானால் பொருள் வலஞ் சுழற்றியாகும்; இடப்புறமாகச் சுழற்ற வேண்டியிருப்பின் பொருள் இடஞ் சுழற்றியாகும். வலப்பக்கமோ அல்லது இடப் பக்கமோ எந்தக் கோண அளவிற்குப் பகுப்பானைச் சுழற்ற வேண்டுமோ அக்கோணத்தைத்தான் கண்டறியப்பட்ட சுழல் கோணம் என்கிறோம். தற்போது குறுகிய நேரத்தில் சிறந்த முறையில் மிகவும் துல்லியமாக ஒளி சுழற்சியை நிர்ணயிக்க உதவும் ஒளிமின் சாதனங்களும் உள்ளன. சோடியம் ஒளியின் D வரியினைவிட நீண்ட மற்றும் குறுகிய அலைநீளங்களில் நமது கண்களின் நுட்பத் திறன் குறைவாக இருக்குமாதலால் அப்போது இச் சாதனங்களைப் பயன்படுத்திக் கொள்ளலாம்.

உரிமைச் சுழற்சி எண் (Specific Rotation)

எடுத்துக்கொண்ட பொருளின் சுழல் கோணம் பின்வருவன வற்றைச் சார்ந்து சாணப்படுகிறது: (i) பொருளின் தன்மை, (ii) குழாயில் தளவிளைவுற்ற ஒளி பாய்ந்த பொருளினுடைய அடுக்கு நீளம் (செல் நீளம்), (iii) பொருளின் அடர்த்தி, (iv) கரைப்பான் (கரைசலாக இருப்பின்), (v) பயன்படுத்தப்பட்ட ஒளியின் அலை நீளம், (vi) வெப்பநிலை. பொருள்களின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை ஒப்பிட்டு அறிய, ஒளி சுழற்றும் திறன் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி, உரிமைச் சுழற்சி எண்ணால் தெரிவிக்கப்படுகிறது :

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \times d}$$

இங்கு, $[\alpha]_D^t$— உரிமைச் சுழற்சி எண்; t—வெப்பநிலை; D—சோடியம் ஒளியின் D-வரி; α—கண்டறியப்பட்ட சுழல் கோணம்; l—டெசிமீட்டர் அளவில் திரவ அடுக்கின் நீளம்; d—திரவத்தின் அடர்த்தி (கரைசலாக இருப்பின் ஒரு மில்லி மீட்டர் கரைசலில் பொருளின் கிராம் எடையைக் குறிக்கும்).

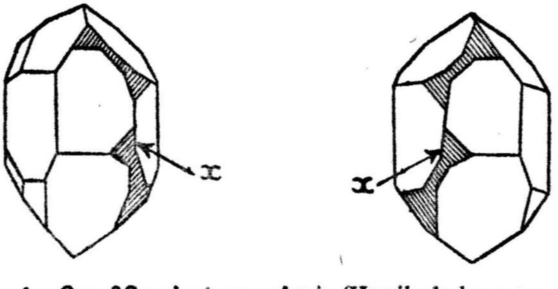
உரிமைச் சுழற்சி எண் அலைநீளத்தையும் வெப்பநிலையையும் சார்ந்து உள்ளது என்பதைத் தெரிவிக்க $[\alpha]_D^t$ எனக் குறிப்பிடுகிறோம். பொதுவாக சோடியம் ஒளியின் D-வரி பயனுக்கப் படுகிறது. வலஞ் சுழற்சி, இடஞ் சுழற்சி ஆகியவற்றைக் குறிப்பிட முறையே (+), (—) குறியீடுகளைப் பயன்படுத்துகிறோம். எடுத்துக் காட்டாக, ஒரு தூய திரவத்திற்கு $[\alpha]_D^{25} = +40°$ என்றால், திரவம் வலஞ் சுழற்றி என்றும் அதன் உரிமைச் சுழற்சி எண் 25°C வெப்பநிலையில் சோடியம் ஒளியின் D-வரியைப் பயன்படுத்தி அளக்கப்பட்டது என்றும் பொருள்படும். வலஞ் சுழற்றியை d என்றும் இடஞ் சுழற்றியை l என்றும் தெரிவிப்பதுண்டு.

வெப்பநிலை, கரைப்பான் மற்றும் அடர்வு மாற்றங்களுடன் இணைந்து காணப்படும் உரிமைச் சுழற்சி எண்ணின் சில மாற்றங்கள், மூலக்கூறுகள் இடைப்பட்ட ஹைட்ரஜன் பிணைப்பில் மற்றும்/அல்லது இணக்கம் (association), பிரிகை ஆகிய வீதத்தில் காணப்படும் மாற்றங்களுடன் தொடர்பு கொண்டிருக்கின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, பென்சீனில் வலஞ் சுழற்றியாக உள்ள அட்ரோலாக்டிக் அமிலம், $C_6H_5C(CH_3)OHCOOH$, ஈத்தரில் இடஞ் சுழற்றியாகச்

செயல்படுகிறது. பென்சீனில், தீவிர மூலக்கூறுகள் இடைப்பட்ட இணக்க விசைகளும் (இவை அடர்வு மற்றும் வெப்பநிலையினால் மாறுபடலாம்) ஈத்தரில், ஈத்தர் ஆக்ஸிஜனுக்கும், அமிலத்தின் அமில ஹைட்ரஜனுக்கும் இடையே தீவிர ஹைட்ரஜன் பிணைப்பும் இருக்கின்றன என அறியப்படுகிறது.

ஒளி சுழற்றும் தன்மையும் அமைப்பும் (Optical Activity and Structure)

படிக அமைப்புக் காரணமான ஒளிச் சுழற்சி (Optical activity due to crystalline structure) : திண்ம நிலையில் மட்டும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றுள்ள பொருள்கள் பல உள்ளன. படிகக் கல் (quartz), சோடியம் குளோரேட், பென்ஸில் ஆகியன இவற்றுள் அடங்கும். முதலில், ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பொருள்களில், முதலாவதாகக் கண்டறியப்பட்ட படிகக் கல்லை கவனிப்போம். இப்பொருளின் படிகங்கள் ஹெமிஹெட்ரல் (hemihedral) வடிவங்களைப் பெற்று, இரண்டு விதமான முக அமைப்புகளுடன் காணப்பட்டன. ஒரு வகை வலப் பக்கமாகச் சாய்ந்த முகங்களையும் மற்றொரு வகை இடப் பக்கமாகச் சாய்ந்த முகங்களையும் பெற்றிருந்தன. இவ்விருவகைப் படிகங்களும் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை எதிர் எதிரான திசைகளில் சுழற்றுகின்றன எனச் சோதனைமூலம் அறியப்பட்டது. படிகக் கல்லின் படிகங்களை உருக்கினால் அவை ஒளி சுழற்றும் தன்மையை இழந்து விடுகின்றன; எனவே, இவற்றின் ஒளி சுழற்றும் தன்மைக்குக் காரணம், இவற்றினுடைய படிக அமைப்பின் சீர்மையற்ற (asymmetry of the crystalline structure) தன்மையே யாகும். ஏனெனில், உருக்குதல் இயற்பு மாற்றத்தை மட்டும் தான் உண்டாக்குகிறது. ஆகவே, திண்ம நிலையில் இருக்கும்வரை



படம் 1. ஹெமிஹெட்ரல் படிகங்கள் (Hemihedral quartz crystals)
x: சீர்மையற்ற முகம் (Asymmetric face)

மட்டும், ஒளியைச் சுழற்றும் தன்மையைக் கொண்ட சில பொருள்களை நாம் பெற்றுள்ளோம்; உருக்குதல், ஆவியாக்குதல் அல்லது ஒரு கரைப்பானில் கரைசலாக்குதல் ஆகியன இவ்வகைப் பொருள்களின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை இழக்கச் செய்கின்றன.

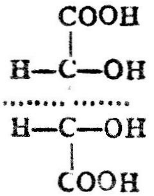
மூலக்கூறு அமைப்புக் காரணமான ஒளிச் சுழற்சி (Optical Activity due to Molecular Structure): 1815-ல் பையோ சில சேர்மங்கள் திரவ நிலையிலும் அல்லது கரைசலாக இருக்கும் போதும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் காணப்படுகின்றன என்பதனைக் கண்டறிந்தார். எடுத்துக்காட்டுகள்: குளுக்கோஸ், டார்டாரிக் அமிலம், கற்பூரம் ஆகியவற்றின் கரைசல்கள் மற்றும் டர்பென்டைன் எண்ணெய். இங்கு, ஒளி சுழற்றும் இயல்பு முழுமையாக மூலக்கூறு அமைப்பின் சீர்மையற்ற தன்மை (asymmetry of the molecular structure) காரணமானதாகும். ஒளி சுழற்றும் தன்மைக்கும் படிக அமைப்பின் சீர்மையற்ற தன்மைக்கும் இடையேயான தொடர்பை மூலக்கூறு அமைப்பின் சீர்மையற்ற தன்மைவரை விரிவுபடுத்தி விளக்கம் கண்ட பெருமை பிரெஞ்சு அறிவியலார் பாஸ்டரையே சேரும். இவர் 1848-ல் டார்டாரிக் அமிலத்தின் ஒளி சுழற்றும் தன்மை கொண்ட இரு ஐசோமெர்களைப் பிரித்தெடுத்தார்; ஒன்று வலப் பக்கமும் மற்றொன்று இடப் பக்கமும் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றின. இவற்றினுடைய படிகங்களின் சில முகங்கள் படிகக் கல்லில் உள்ளதைப்போல் வலது, இடது பக்கங்களில் சரிந்தமுக அமைப்பைப் பெற்றிருக்கின்றன என்பதைக் கண்டறிந்தார். ஆனால், டார்டாரிக் அமிலம் கரைசல் நிலையிலும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றுள்ளதால், அதன் மூலக்கூறே சீர்மையற்ற தன்மையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் என முடிவு கொண்டார். எனவே, படிக நிலையில் இல்லாத டார்டாரிக் அமிலக் கரைசல், சர்க்கரைக் கரைசல் போன்ற பொருள்களின் ஒளி சுழற்றும் தன்மைக்குக் காரணம் அவற்றின் தனிப்பட்ட மூலக்கூறுகள் சீர்மையற்ற தன்மையைப் பெற்றிருப்பதேயாகும் என அறிகிறோம். இனிச் சீர்மையற்ற மூலக்கூறு என்பதற்கான வரைவிலக்கணத்தை அறிந்து கொள்ள முற்படுவோம்.

சீர்மையற்ற மூலக்கூறு (Asymmetric Molecule)

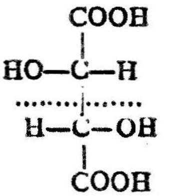
ஒரு மூலக்கூறு சீர்மைத் தன்மையுடையதா அல்லது சீர்மையற்ற தன்மையுடையதா எனத் தெரிந்துகொள்வது அவசியமாகிறது; ஏனெனில், ஒளி சுழற்றும் இயல்பைச் சீர்மையற்ற மூலக்கூறுகள் மட்டும்தான் பெற்றுள்ளன. சீர்மையற்ற மூலக்கூறு,

தளச் சீர்மை (plane of symmetry), மையச் சீர்மை (centre of symmetry), மாறுபட்ட அச்சுச் சீர்மை (alternating axis of symmetry) ஆகிய சீர்மைப் பண்புகளைப் பெற்றிருக்காது. மூலக்கூறு இம்மூன்று சீர்மைப் பண்புகளில் ஏதேனும் ஒன்றைப் பெற்றிருப்பினும் அது ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதில்லை.

தளச் சீர்மை : தளச் சீர்மை என்பது ஒரு பொருளை இரண்டு ஒத்த பகுதிகளாகப் பிரிக்கக் கூடியது. தளத்தின் ஒரு பக்கத்திலிருக்கும் அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் அதன் மறுபக்கத்திலிருக்கும் அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகளின் ஆடி உருவங்களாக (mirror images) இருக்கும்படி ஒரு பொருளின் மூலக்கூறை இரண்டாகப் பிரிக்கக் கூடிய தளத்தைச் சீர்மைத் தளம் என்றும் இப்பண்பினைத் தளச் சீர்மை என்றும் கூறுகிறோம். தளச் சீர்மையைப் பெற்றுள்ள மூலக்கூறின் அமைப்பு சீர்மை அமைப்பாகும். கை, சீர்மையற்ற அமைப்பையும் பந்து, சீர்மை அமைப்பையும் பெற்றுள்ளன. இனி, டார்டாரிக் அமிலத்தின் இரண்டு விதமான தள உருவமைப்புகளைக் கவனிப்போம்.



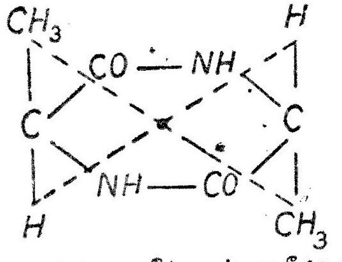
மீசோ-டார்டாரிக் அமிலம்
(சீர்மை அமைப்பு)
I



(—) டார்டாரிக் அமிலம்
(சீர்மையற்ற அமைப்பு)
II

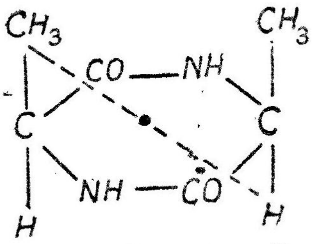
அமைப்பு I-ல் தளச் சீர்மை உள்ளது. இதில் இரு பகுதிகளும் பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைப் பெற்றுள்ளன. ஆனால் அமைப்பு II-ல் இரு பகுதிகளும் பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைப் பெற்றிருக்கவில்லை; எனவே, இவ்வமைப்பில் தளச் சீர்மை இல்லை.

மையச் சீர்மை : மூலக்கூறின் ஒரு புள்ளியிலிருந்து அதன் ஒரு பக்கம் வரைந்த கோடுகளின் நீளத்தின் அளவே, அதன் மறுபக்கமும் கோடுகளை வரையும்போது, அக்கோடுகள் எல்லாம் ஒத்த தொகுதிகளைச் சந்தித்தால், மூலக்கூறு மையச் சீர்மையைப் பெற்றுள்ளது என்கிறோம்.



டிரான்ஸ்-டைமீத்தைல் டைகீட்டோ பிப்பரசின்
(சீர்மை அமைப்பு)

I

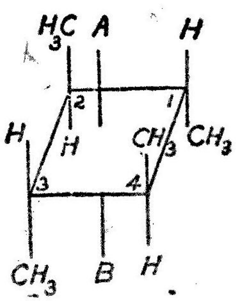


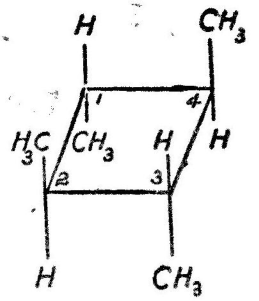
சிஸ் - டைமீத்தைல் டைகீட்டோ பிப்பரசின்
(சீர்மையற்ற அமைப்பு)

II

அமைப்பு I மையச் சீர்மையுடன் காணப்படுகிறது. எனவே, டிரான்ஸ்-டைமீத்தைல் டைகீட்டோ பிப்பரசின் மூலக்கூறு, சீர்மைத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது. அமைப்பு II-ல் மையச் சீர்மை இல்லை; ஏனெனில், இங்கு மையப் புள்ளியிலிருந்து ஒரு பக்கம் வரையப்பட்டுள்ள கோடு CH_3 தொகுதியையும், அதற்கு நேர் எதிராக அதே நீளத்திற்கு வரையப்பட்டுள்ள கோடு H அணுவையும் சந்திக்கின்றன. ஆகவே, சிஸ்-டைமீத்தைல் டைகீட்டோ பிப்பரசின் மூலக்கூறு சீர்மையற்ற மூலக்கூறாகும்.

மாறுபட்ட அச்சுச் சீர்மை: இவ்வகை அச்சைப் பெற்றுள்ள மூலக்கூறை, இந்த அச்சைச் சுற்றியவாறு $360°/n$ கோண அளவிற்குச் சுற்றி பின் இந்த அச்சுக்குச் செங்குத்தான தளத்தில் பிரதிபலிக்கச் (உரு நிழல் காட்டினால்) செய்தால் மூலக்கூறு ஆரம்பநிலையில் இருந்தது போலவே கிடைக்கும்.





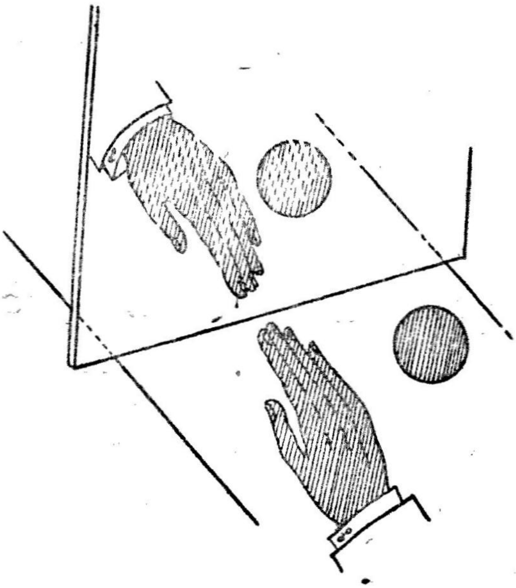
I II

1 : 2 : 3 : 4—டெட்ராமீத்தைல் சைக்ளோபியூட்டேன்

1 : 2 : 3 : 4 : — டெட்ராமீத்தைல் சைக்ளோபியூட்டேன் சேர்மம் ஒரு நான்கு மடங்கு மாறுபட்ட அச்சுச் சீர்மையைப் பெற்றுள்ளது. அமைப்பு I-ஐ அச்சு AB-யினைச் சுற்றியவாறு 90°க்குச் சுற்றினால் அமைப்பு II கிடைக்கிறது. அமைப்பு II-ஐ வளையத்தின் தளத்தில் பிரதிபலிக்கச் செய்தால் அமைப்பு I கிடைக்கிறது. எனவே, இது சீர்மை மூலக்கூறாகும்.

நடைமுறையில், ஒரு மூலக்கூறு சீர்மைத் தன்மையுடையதா அல்லது சீர்மைத் தன்மையற்றதா என அறிய அம்மூலக்கூறு தளச் சீர்மை அல்லது மையச் சீர்மையைப் பெற்றுள்ளதா என்று மட்டும் தான் கவனிக்கப்படுகிறது; மாறுபட்ட அச்சுச் சீர்மை உள்ளதா என்று கவனிப்பதில்லை; ஏனெனில், இச் சீர்மைத் தன்மை மூலக் கூறுகளில் பெரும்பாலும் காணப்படுவதில்லை.

இதுவரை ஒரு மூலக்கூறு சீர்மையற்றதாக இருக்கிறதா எனத் தெரிந்து கொள்ள அதில் தள அல்லது மையச் சீர்மை உள்ளதா எனக் கண்டறிய வேண்டும் எனப் பார்த்தோம். இனிச் சீர்மையற்ற தன்மையை அறியக் கையாளப்படும் வேறொரு சிறந்த முறையைக் கவனிப்போம். இம்முறை சீர்மையற்ற பொருள் அதன் ஆடி உருவத்துடன் மேற்பொருந்துதல் (superimposable)



படம் 2. கையும் பந்தும் (சீர்மைத் தன்மையுடைய, சீர்மைத் தன்மையற்ற பொருள்கள்) Hand and Ball (Asymmetric and symmetric objects)

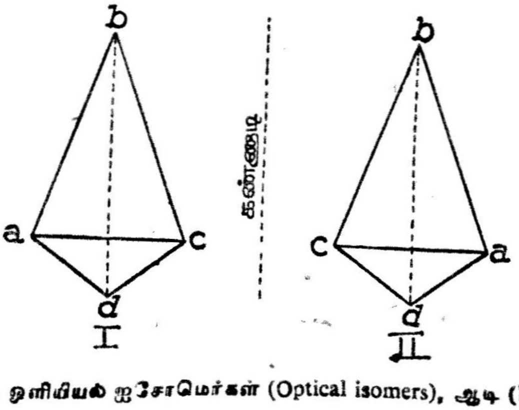
தன்மையைப் பெற்றிருக்காது என்ற கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, வலக் கையின் ஆடி உருவம் மற்றொரு வலக் கையாகக் காட்சியளிப்பதில்லை; ஆடிமுன் வலக் கையை வைத்தால் நாம் காண்பது இடக் கை உருவத்தையே. அதாவது நமது வலக் கையின் ஆடி உருவம் இடக் கையாகும். வலக் கையை நமது இடக் கையுடன் மேற்பொருந்தச் செய்ய முடிவதில்லை. எனவே, கை சீர்மையற்றது. மாறாக, பந்தை அதன் ஆடி உருவத்துடன் மேற்பொருந்தச் செய்ய முடிகிறது; ஏனெனில், இங்கு ஆடி உருவம் மற்றோர் ஒத்த பந்தாக உள்ளது. ஆகவே, பந்து சீர்மைத் தன்மையது. மூலக்கூறு சீர்மையற்றதாக இருப்பின் அது ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையதாக இருக்கும் என முன்பே பார்த்தோம். எனவே, எடுத்துக்கொண்ட ஒரு பொருள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்க வேண்டுமானால், (i) பொருளின் மூலக்கூறும் மூலக்கூறின் ஆடி உருவமும் ஒன்றின் மேல் ஒன்று மேற்பொருந்தாத் தன்மையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்; (ii) பொருளின் மூலக்கூறில் சீர்மைப் பண்புகள் எவையும் இருக்கக் கூடாது.

சீர்மையற்ற மூலக்கூறு ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்கும் எனப் பார்த்தோம். ஆனால் ஒத்த மூலக்கூறு வாய்பாட்டையும் ஒத்த அமைப்பையும் கொண்ட சேர்மங்கள் (ஐசோமெர்கள்) ஏன் ஒளி சுழற்றும் தன்மையில் வேறுபட்டிருக்க வேண்டும்? இதற்கான காரணத்தை 1873-ல் விஸ்லிசெனஸ் ஆய்ந்தறிந்து கூறினார். அவர் செயற்கை முறையில் லாக்டிக் அமிலத்தைத் தயாரித்து அதனை இயற்கையில் காணப்பட்ட இரண்டு லாக்டிக் அமிலங்களுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்த்து மூன்றும் அமைப்பில் ஒத்திருந்தும் ஒளி சுழற்றும் பண்பில் வேறுபட்டிருக்கின்றன என்பதைக் கண்டறிந்தார். மூலக்கூறுகள், வாய்பாட்டிலும் அமைப்பிலும் ஒத்துள்ளன என அறியப்படுமாயின், பின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையில் அவற்றினிடையே காணப்படும் வேற்றுமைக்குக் காரணம் அவற்றின் அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் புறவெளியில் வேறுபட்ட உருவமைப்புகளைப் பெற்றிருக்கவேண்டும் என விளக்கம் கூறினார்.

வான்ட் ஹாஃப்-லெபல் கொள்கை (Theory of Van't Hoff and Le Bel)

வான்ட் ஹாஃப் மற்றும் லெபல் 1874-ல் தனித்தனியாக ஆனால் ஒரே சமயத்தில் பாஸ்டர், விஸ்லிசெனஸ் ஆகியோரின் அனுமானங்களை ஒரு கொள்கை வடிவில் உருவாக்கி வழங்கினர். இவர்கள் இக்கொள்கையை வழங்கும் வரை, ஏற்றுக்கொள்ளப்

பட்டிருந்த அமைப்பு வாய்பாடு கெக்குலே என்பவரால் வழங்கப் பட்டதாகும்; இவர் மூலக்கூறை உருவாக்கும் அணுக்கள் ஒரே தளத்தில் உள்ளன எனக் கருதினர். எனவே, ஒரு சதுரத்தின் மையத்தில் கார்பன் அணுவும் அதன் நான்கு மூலைகளில் நான்கு அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகளும் அமைந்துள்ளபடி தெரிவிக்கப் பட்டது. ஆனால், இக்கொள்கையின்படி ஒளி சுழற்றும் பண்பில் காணப்படும் வேற்றுமையை விளக்க முடியாததால் பாஸ்டர், விஸ்லிஸெனஸ் ஆகியோரின் கண்டுபிடிப்புகளின் அடிப்படையில் இக்கொள்கையை மாற்றி அமைப்பது அவசியமாயிற்று. வான்ட் ஹாஃப்-லெபல் கொள்கை, கார்பன் அணுவினுடைய நான்கு இணைதிறன்களின் புறவெளி அமைப்பு முறையை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. இக்கொள்கையின்படி, கார்பன் அணுவின் நான்கு இணைதிறன்களும் ஒரு நான்முகியின் (tetrahedron) நான்கு மூலைகளின் திசைகளை நோக்கியும் கார்பன் அணு அதன் மையத்திலும் உள்ளன. கார்பனின் நான்கு இணைதிறன்களுடன் நான்கு வெவ்வேறு தொகுதிகள் (a, b, c, d) இணைந்திருக்குமானால், இக் கொள்கையின் அடிப்படையில் (i) Cabcd என்ற மூலக்கூறுக்கு இருவித புறவெளி உருவமைப்புகளை வழங்க வழி உண்டாகிறது; (ii) மேலும் Cabcd மூலக்கூறின் சீர்மையற்ற தன்மையையும் விளக்க முடிகிறது. இம்மூலக்கூறின் இருவித உருவமைப்புகள்

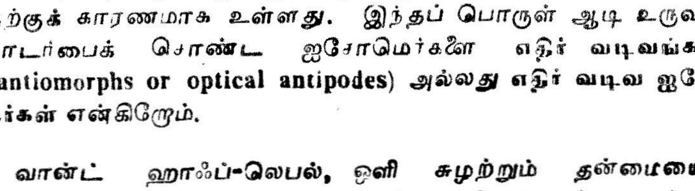


படம் 3. ஒளியியல் ஐசோமெர்கள் (Optical isomers), ஆடி (Mirror)

படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது. படம் I-ஐப் பொருள் என வைத்துக் கொண்டால் படம் II அதன் ஆடி உருவமாகும். I-ஐ II-ன் மேல் மேற்பொருந்தும்படி செய்ய முடியாது. எடுத்துக் காட்டாக, I-ன் a, c தொகுதிகளை II-ன் a, c தொகுதிகளுடன் முறையே மேற்பொருந்தும்படி செய்தால், I-ன் b தொகுதி II-ன் b தொகுதியிடன் மேற்பொருந்துகிறது; ஆனால், I-ன் d தொகுதி

II-ன் d தொகுதியுடன் மேற்பொருந்துவதில்லை. இவ்வாறு மேற்பொருந்தச் செய்தால் I-ன் d தொகுதி நம்மை நோக்கியும் II-ன் d தொகுதி நமக்கு எதிர் திசையை நோக்கியும் இருக்கும். எனவே, d தொகுதிகள் மேற்பொருந்துவதில்லை ஆகவே, உருவமைப்பு I அதன் ஆடி உருவமான II-ன் மேற்பொருந்தாத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளதால், இவ்வுருவமைப்பு சீர்மையற்ற தன்மையது என்பது தெளிவு. மாறாக, இரண்டு ஒத்த தொகுதிகளைக் கொண்ட Caabc போன்ற மூலக்கூறு சீர்மைத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது. கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள நான்கு தொகுதிகளும் Cabcd மூலக்கூறில் உள்ளது போல வேறுபட்டிருந்தால்தான் மூலக்கூறு சீர்மையற்ற தன்மையுடன் காணப்படுகிறது. ஒரு கார்பன் அணுவுடன் நான்கு வெவ்வேறு தொகுதிகள் இணைந்திருப்பின் அந்தக் கார்பன் அணுவைச் சீர்மையற்ற கார்பன் (asymmetric carbon) என்கிறோம். சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைக் கொண்ட மூலக்கூறு சீர்மையற்ற மூலக்கூறாகும். மூலக்கூறின் இச் சீர்மையற்ற தன்மைதான் படத்தில் காட்டியபடி இருவித உருவ அமைப்புகள், அதாவது இரண்டு ஐசோமெர்கள் காணப்படுவதற்குக் காரணமாக உள்ளது. இந்தப் பொருள் ஆடி உருவத் தொடர்பைக் கொண்ட ஐசோமெர்களை எதிர் வடிவங்கள் (enantiomorphs or optical antipodes) அல்லது எதிர் வடிவ ஐசோமெர்கள் என்கிறோம்.

வான்ட் ஹாஃப்-லெபல், ஒளி சுழற்றும் தன்மையைக் கொண்ட கரிமப் பொருள்களின் மூலக்கூறுகளெல்லாம் குறைந்தது ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவையாவது பெற்றிருக்கின்றன எனக் குறிப்பிட்டனர். இவர்களின் கருத்துப்படி, மேற்குறிப்பிட்ட இரு உருவமைப்புகளில் ஒன்று தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை ஒரு திசையில் சுழற்றும் ஐசோமெரையும் மற்றொன்று அத்திசைக்கு நேர் எதிரான திசையில் சுழற்றும் ஐசோமெரையும் குறிக்கின்றன. சீர்மையற்ற கார்பனைக் கொண்ட சேர்மங்களுக்குச் சில எடுத்துக்காட்டுகள் :

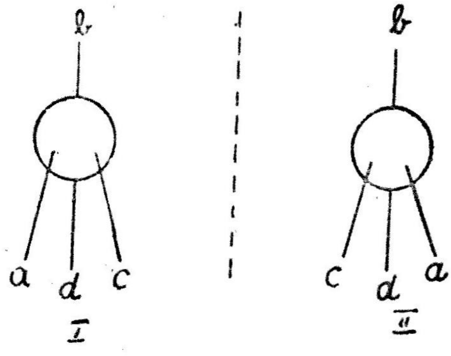


லாக்டிக் அமிலம் வெலேரிக் அமிலம் அமைல் ஆல்கஹால்

கார்பன் அணுவின் நான்கு இணைதிறன்களும் ஒரு நான்முகியின் நான்கு மூலைகளை நோக்கியவாறு உள்ளன என்ற வான்ட் ஹாஃப்-லெபல் கொள்கை தற்போது இயற்புச்

சான்றுகளின் அடிப்படையில் உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. X-கதிர் நிறநிரல், புறச்சிவப்பு நிறநிரல், ராமன் நிறநிரல், எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு (electron diffraction) ஆகிய சோதனைகள் வாயிலாக, பூரித ஹைட்ரோகார்பன் சேர்மங்களில் கார்பன் நான்முகி வடிவமைப்பைப் பெற்றுள்ளது என்றும் கார்பனின் பிணைப்புகளில் ஏதேனும் இரண்டு ஒற்றைப் பிணைப்புகளின் இடையே காணப்படும் கோணம் 109°28′ என்றும் நிரூபிக்கப் பட்டுள்ளது. அணுக்கள் மூலக்கூறில் நிலையான இடங்களைக் கொண்டு இருப்பதில்லை என்பதை மனத்தில் கொள்ள வேண்டும்; அவை குறைந்தபட்ச நிலைச் சக்தியுடன் இடைவிடாமல் ஒன்றை ஒன்று சார்ந்து அதிர்வு அடைந்து கொண்டிருக்கின்றன.

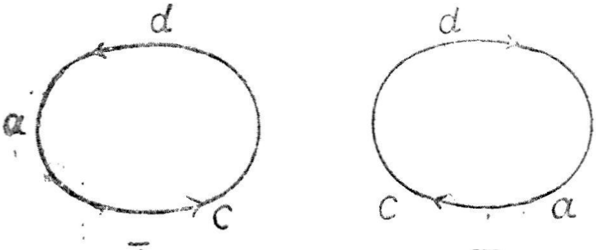
இனி, வான்ட் ஹாஃப்-லெபல் கொள்கையின் அடிப்படையில், புறவெளி உருவமைப்புகளைக் கொண்டு ஐசோமெர்களின் ஒளி சுழற்சியில் காணப்படும் வேறுபாட்டை எவ்வாறு விளக்கமுடியும் எனப் பார்ப்போம். Cabcd என்ற மூலக்கூறு வாய்பாட்டைக் கொண்ட சேர்மத்திற்கு இருவிதப் புறவெளி உருவமைப்புகளைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.



O = கார்பன் அணு; வட்டத்தின் உள்ளே செல்லும் பிணைப்புகள் முன்பக்கம் இருப்பதையும், வட்டத்தின் விளிம்புவரை தொட்டிருக்கும் பிணைப்புகள் பின்பக்கம் இருப்பதையும் தெரி விக்கின்றன.

இங்கு இரு உருவமைப்புகளிலும் கீழ்ப்பகுதியில் காணப்படும் தொகுதிகளின் (a, c, d) அமைப்பு முறை மாறுபட்டுள்ளன. தொகுதி b தளத்தின் பின்பகுதியில் உள்ளது என வைத்துக் கொண்டால், அமைப்பு I-ல் a, c, d தொகுதிகள் இடஞ்சுழியாக அமைந்துள்ளன. மற்றொன்றில் அதே தொகுதிகள் (முறையே

a, c, d என்ற வரிசையில்) வலஞ்சுழியாக அமைந்துள்ளன. எனவே, தளவிளைவுற்ற தளத்தை ஓர் உருவமைப்பு (ஐசோமெர்) வலப்



I இடஞ்சுழி   II வலஞ்சுழி

பக்கமாகவும், மற்றொரு உருவமைப்பு (ஐசோமெர்) இடப்பக்கமாகவும் சுழற்சி அடையும்படிச் செய்யலாம் என அறிகிறோம்.

மூலக்கூறு மாதிரிகள் (Molecular Models)

மூலக்கூறுகளின் சீர்மைப் பண்புகளை மனக்கண்ணில் பார்க்க முயற்சி செய்யும்போது, மூலக்கூறுகளினுடைய முப்பரிமான (three-dimensional) மாதிரிகளின் அவசியம் நமக்குப் புலனாகிறது. புறவெளியில் மூலக்கூறுகளை நினைத்துப் பார்ப்பதற்குப் போதுமான முழுமையான ஒரேவழி முப்பரிமான மாதிரிகளைப் பயன்படுத்துவதேயாகும். இந்நூலில் ஆங்காங்கே இதுபோன்ற மாதிரிகள் அவசியப்படுமாதலால் இங்கு சில மூலக்கூறு மாதிரிகள் குறித்து சுருக்கமாகத் தரப்படுகிறது.

முக்கியமாக மூன்று வகை மாதிரிகள் உள்ளன. அவையாவன:

(i) மூலக்கூறில் அணுக்களுக்கு இடையேயான தூரங்களை துல்லியமாகத் தெரிவிக்காமல் மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்களின் வடிவத் தொடர்பை மட்டும் தெரிவிப்பவை;

(ii) மூலக்கூறில் அணுக்களின் பருமன்களை சரியாகத் தெரிவிக்காமல் அணுக்களுக்கு இடையேயான தூரங்களை மட்டும் சரியான அளவு வீதத்தில் தெரிவிப்பவை;

(iii) மூலக்கூறில் அணுக்களினுடைய பருமன்களின் அளவு மற்றும் அவற்றிற்கிடையேயான தூரங்களின் அளவு ஆகிய இரண்டையும் சரியான அளவு வீதத்தில் தெரிவிப்பவை. இவையே மூலக்கூறின் உண்மையான மாதிரி அளவு அமைப்பை அமைக்க உதவுகிறது.

இவற்றுள், முதல் வகை பந்து-குச்சி (ball-stick) மாதிரிகளாகும். இவற்றைக் கொண்டு மூலக்கூறின் பெருவாரியான வடிவத்தையும் சீர்மைத் தொடர்புகளையும் அறியலாம்; மேலும் எடுத்துக்கொண்ட ஓர் அமைப்புக்கு ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் எத்தனை என்பதையும் அவற்றின் வகைகளையும் நிர்ணயிக்க உதவுகிறது. மரத்தால் ஆன நிறம் பூசிய கோளங்கள் அணுக்களைக் குறிப்பதற்கும் மரக் குச்சிகள் பிணைப்புகளைக் குறிப்பதற்கும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அணுக்களுக்காக நிறம் கொண்ட சிறிய மரக் கோளங்களும், பிணைப்புகளுக்காக வலிமையான சுருள் கம்பிகளும்கூட உள்ளன. இவற்றைப் பயன்படுத்துவது மிக எளிது.

இரண்டாவது வகையில், பார்டன் (Barton) மாதிரிகள், டிரைடிங் (Dreiding) மாதிரிகள் மற்றும் சென்கோ-பீட்டர்சென் (Cenco-Petersen) மாதிரிகள் ஆகியன அடங்கும். பார்டன் மாதிரியில் (அளவு 1 A.=10 செ.மீ.) கார்பன் அணுக்கள் உலோக நான்முகி அமைப்புகளாகும்; பிணைப்புகள் உலோகக் கம்பிகளாகும். இவை அணு இடைவெளி தூரங்களை மிகவும் துல்லியமாகக் காட்டுபவை அல்ல; ஆனால், வகுப்பில் மூலக்கூறுகளைப் பற்றி விளக்கம் கூறுவதற்கு இவை மிகவும் பயனுடையவை. இவை பந்து-குச்சி மாதிரியைவிட மிகவும் தெளிவாக கோணத் தொடர்புகளைக் காட்டுகின்றன. டிரைடிங் மாதிரிகள் மிகவும் சிறியவை (1 A.=2·5 செ.மீ.). சென்கோ-பீட்டர்சென் மாதிரிகள் திண்ணிய பெரிய அளவுகளில் (1 A.=5 செ.மீ.) அமைந்தவை. இவற்றில், அணுக்களைக் குறிக்கும் கோளங்களில் பிணைப்புகள் திருகப்படுகின்றன. பிணைப்பு கோணங்களில் வேறுபட்ட பல்வேறு அணுக்களும் வெவ்வேறு நீளங்களைக் கொண்ட பிணைப்புகளும் உள்ளன.

அணு மற்றும் பிணைப்பு அளவுகளைச் சரியான அளவு வீதத்தில் காட்டும் மூன்றாவது வகை மாதிரியில் அணுக்களுக்காக, பிணைப்புக்களின் திசைக்குச் செங்குத்தான திசையில் அறுக்கப்பட்ட மற்றும் உடனடியாகக் கௌவிக்கொள்ளும் பூட்டு அமைப்புகளுடன் (snap locks) கூடிய கோளங்கள் பயனாகின்றன. ஒரு மூலக்கூறில் இரண்டு அணுக்கள் மிக நெருக்கமாக அணுக முடியுமா என்றும் சில அணுக்களின் அதிக நெருக்கம் காரணமாக மூலக்கூறில் திரிபு இருக்குமா என்றும் அறிந்துகொள்ள வேண்டுமாயின் இம் மாதிரியைப் பயன்படுத்தலாம். இதற்கு சிறிய அளவு வீத (1 A.=1 செ.மீ.) ஃபிஸ்ஷர்-ஹிர்ஷ்ஃபெல்டர்-டெய்லர் (Fischer Hirschfelder-Taylor) மாதிரிகளும் சிறிது பெரிய அளவு வீத (1 A =1·5 செ. மீ.) ஸ்டுவர்ட் (Stuart) மாதிரிகளும் உள்ளன. மிகவும் நெகிழும் வேறொரு மாதிரியும் (1 A.=1·65 செ.மீ.)

உள்ளது. அதனை காட்ஃபிரே (Godfrey) மாதிரி என்கிறோம். இதில் நெகிழ்வுத் தன்மையைப் பெறுவதற்கு அணுக்கள் பாலிவினைல் குளோரைடினாலும் பிணைப்புகள் பாலிஎத்திலீனாலும் செய்யப் படுகின்றன.

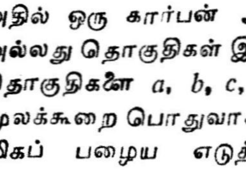
வினாக்கள்

1. ஒளி சுழற்றும் தன்மை என்றால் என்ன?
2. பின் கண்டவற்றை விளக்குக:—
   (a) சுழல் கோணம்;
   (b) உரிமை சுழற்சி எண்.
3. உரிமை சுழற்சி எண் எவை எவற்றைச் சார்ந்து காணப் படுகிறது?
4. குறிப்பு எழுதுக:—
   (a) படிக அமைப்புக் காரணமான ஒளி சுழற்சி;
   (b) மூலக்கூறு அமைப்புக் காரணமான ஒளி சுழற்சி.
5. ஒரு மூலக்கூறு சீர்மையற்றது என்பதனை எவ்வாறு கண்டறிவாய்?
6. ஒரு பொருள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைக் காட்ட அது பெற்றிருக்க வேண்டிய நிபந்தனைகள் யாவை? இத்தன்மையைப் பெற்றுள்ள பல வகையான கரிம மூலக்கூறுகளைக் குறிப்பிடுக.
7. வான்ட் ஹாஃப்-லெபல் கொள்கையின் அடிப்படையில், ஐசோமெர்களின் ஒளி சுழற்சியில் காணப்படும் வேறுபாட்டை எவ்வாறு விளக்கலாம்?
8. மூலக்கூறு மாதிரிகளின் பயன் யாது?

3. சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களினால் ஆன ஒளியியல் ஐசோமெரிசம் (Optical Isomerism Due to Asymmetric Carbon Atoms)

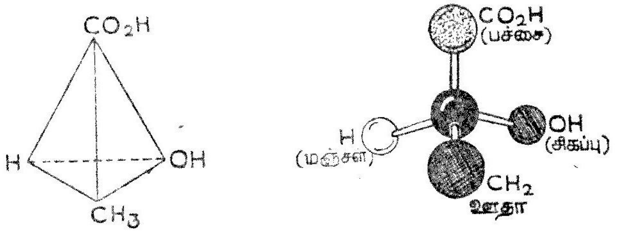
ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைக் கொண்டச் சேர்மங்கள் (Compounds with One Asymmetric Carbon Atoms)

ஒரு கரிம மூலக்கூறில் காணப்படும் எளிய சீர்மையின்மை, அதில் ஒரு கார்பன் அணுவுடன் நான்கு வெவ்வேறு அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் இணைந்திருப்பதாகும். இவ்வணுக்கள் அல்லது தொகுதிகளை *a*, *b*, *c*, மற்றும் *d* என வைத்துக் கொண்டால், மூலக்கூறை பொதுவாக *Cabcd* எனக் குறிப்பிடலாம். இதற்கான மிகப் பழைய எடுத்துக்காட்டு லாக்டிக் அமிலமாகும். இவ்வமிலத்தின் மூலக்கூறு ஒரு சீர்மையற்ற கார்பனைப் பெற்றுள்ளது.

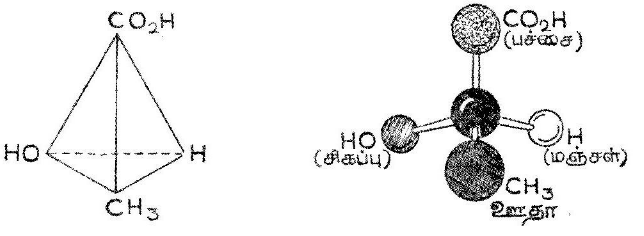


இங்கு CH_3, OH, H, COOH என்ற நான்கு வெவ்வேறு தொகுதிகள் மையக் கார்பனுடன் இணைந்துள்ளன ; எனவே, மையக் கார்பன் சீர்மையற்ற கார்பன். ஒரு சீர்மையற்ற கார்பனைக் கொண்ட இது போன்ற சேர்மங்கள், ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய இரண்டு ஐசோமெர்களைப் பெற்றுள்ளன. புளிப்படைந்த பாலிலிருந்து பெறப்பட்ட லாக்டிக் அமிலம் இடப்பக்கமாகச் சுழற்றுகிறது ; இது இடஞ்சுழற்றி ஐசோமெர். தசைகளின் சாறிலிருந்து பெறப்பட்ட லாக்டிக் அமிலம் ஒளியை வலப்பக்கமாகச் சுழற்றுகிறது ; இது வலஞ்சுழற்றி ஐசோமெர்.

லாக்டிக் அமிலத்தினுடைய இரண்டு ஐசோமெர்களின் மூலக்கூறு மாதிரிகளும் முப்பரிமான வரிப்படங்களும் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன.



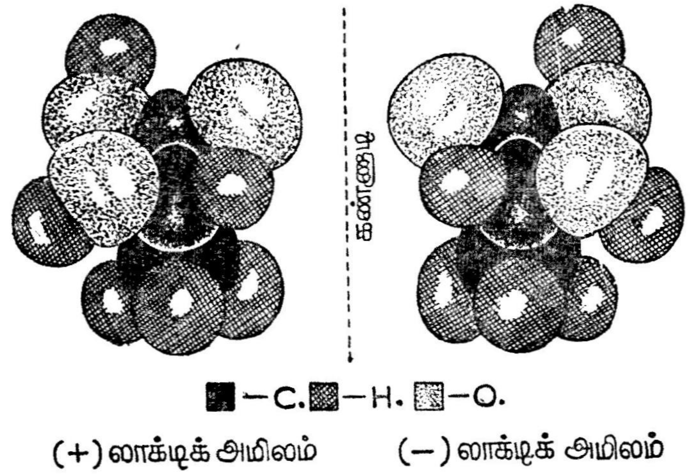
படம் 4. (+) லாக்டிக் அமிலம் ((+) Lactic acid)



படம் 5. (—) லாக்டிக் அமிலம் ((—) Lactic acid)

மேலே காட்டப்பட்ட லாக்டிக் அமிலங்களின் மாதிரி அமைப்புகள் மூலக்கூறின் உண்மையான வடிவத்தை அவ்வளவு சிறந்த முறையில் வெளிப்படுத்துவதில்லை ; சீர்மையற்ற கார்பனைச் சுற்றியுள்ள தொகுதிகள் எவ்வாறு புறவெளியில் அமைந்துள்ளன என்பதை மட்டும்தான் காட்டுகிறது. மூலக்கூறில் அணுக்களினுடைய பருமன்களின் அளவு மற்றும் அவற்றிற்கிடையேயான தூரங்களின் அளவு ஆகிய இரண்டையும் சரியான அளவு விகிதத்தில் தெரிவிக்கும் ஸ்டுவர்ட் மாதிரிகளும் இங்கு கொடுக்கப் பட்டுள்ளது. அவற்றையும் காண்க. இவையே லாக்டிக் அமில மூலக்கூறின் உண்மையான மாதிரி அளவு உருவமைப்பைக் காட்டுவதாக உள்ளன.

மேற்கண்ட இரு வடிவங்களும் பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைப் பெற்றுள்ளன. இவற்றுள் ஒன்று (+)லாக்டிக் அமிலத்



படம் 6. (+) லாக்டிக் அமிலம் ((+) Lactic acid); (—) லாக்டிக் அமிலம் ((—) Lactic acid); ஸ்டுவர்ட் மாதிரிகள் (Stuart models)

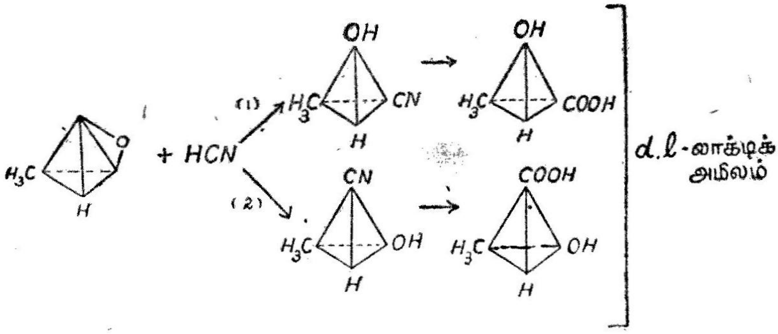
தையும் மற்றொன்று (—) லாக்டிக் அமிலத்தையும் குறிக்கும். இவை இரண்டையும் சமமான அளவில் கொண்டுள்ள கரைசல் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதில்லை; இதற்குக் காரணம் ஒரு பொருளின் எதிர் வடிவங்கள் (enantiomorphs) சமமான அளவில் எதிர் எதிரான திசைகளில் ஒளியைச் சுழற்றும் தன்மையுடையவைகளாக இருப்பதேயாகும். இதுபோன்று (+), (—) ஐசோமெர்களைச் சமமான அளவில் கொண்டுள்ள கலவை புறஈடு செய்தல் முறையினால் (**external compensation**) ஒளி சுழற்றும் தன்மையை இழக்கிறது என்கிறோம். இக் கலவையைச் சுழிமாய் கலவை (**racemic mixture**) என்றும் ± அல்லது *dl* கலவை என்றும் கூறுகிறோம்.

லாக்டிக் அமிலத்தின் ஐசோமெர்கள் ஒத்த இயற்பு மற்றும் வேதியியப் பண்புகளையுடையவைகளாக உள்ளன; ஆனால், தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றும் திசைகளில்தான் வேறுபட்டுள்ளன. இரண்டு ஐசோமெர்களின் சுழல் கோண மதிப்புகளும் ஒன்றாகவே உள்ளன.

அமிலம்	உருகுநிலை	அடர்த்தி	$[\alpha]_D$
(+) லாக்டிக் அமிலம்	26°C	1.24	+ 2.2°
(—) லாக்டிக் அமிலம்	26°C	1.24	— 2.2°
± லாக்டிக் அமிலம் (சுழிமாய் கலவை)	18°C	1.24	0

எல்லா மூன்று வகை லாக்டிக் அமிலங்களும் ஒத்த வேதியியல் மாற்றங்களுக்கு உட்படுகின்றன; இவற்றின் வினைவேக வீதங்களும் ஒத்துள்ளன.

லாக்டிக் அமிலத்தைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கலாம்; கிடைக்கும் வினைபொருள் எப்போதும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றே காணப்படுகிறது. இதற்குக் காரணம் தொகுத்தலின் போது சமமான அளவில் (+) மற்றும் (—) ஐசோமெர்கள் உண்டாவதேயாகும். இதனை விளக்க வான்ட் ஹாஃப் மற்றும் லெபலின் நான்முகிக் கொள்கையைப் பயன்படுத்தலாம். அசெட்டால்டிஹைடு சயனோஹைட்ரினை நீராற் பகுத்து லாக்டிக் அமிலம்



தயாரிக்கலாம். படத்தில் காட்டியபடி, அசெட்டால்டிஹைடு மூலக்கூறின் கார்பனைல் தொகுதியின் கார்பன் அணுவை நான்முகி வடிவாகக் கொண்டால், ஆக்ஸிஜன் அணு நான்முகியின் இரண்டு மூலைகளுடன் இணைந்திருக்கும். எனவே, அசெட்டால்டிஹைடு மூலக்கூறின் கார்பனைல் (C=O) தொகுதியில் எவ்வித வேற்றுமையும் இருப்பதில்லை. ஆகவே, அசெட்டால்டிஹைடு HCN-யுடன் கூடும்போது, சமமான அளவில் (+), (—) சயனோஹைட்ரின்கள்

உண்டாகின்றன ; கூடுகை இரண்டு வினைவழி முறைகளிலும் சமமான அளவிற்கு நடைபெறுகிறது. சமமான அளவில் உண்டான (+), (—) சயனோஹைட்ரின்கள் நீராற் பகுப்படையும் போது சமமான அளவில் (+) மற்றும் (—) லாக்டிக் அமிலங்களை உண்டாக்குகின்றன. எனவேதான் கிடைக்கும் லாக்டிக் அமிலம் ஒளியைச் சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதில்லை.

Cabcd வகையில் ஒளி சுழற்றும் தன்மை கொண்ட சேர்மங்களுக்கான எடுத்துக்காட்டுகள் பல உள்ளன. அவை, மலியிக், மான்டலிக் போன்ற ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் (லாக்டிக் அமிலம் உட்பட), பியூட்டனால்-2, மீத்தைல்ஃபீனைல் கார்பினால் போன்ற கார்பினால்கள், அலனின், ஃபீனைல் அலனின் போன்ற அமினோ அமிலங்கள், 2-புரோமோ ஆக்டேன் போன்ற ஹாலைடுகள் மற்றும் அமைல் ஆல்கஹால், அட்ரோலாக்டிக் அமிலம் ஆகியவைகளாகும். இவற்றுள் பெரும்பாலானவற்றில் குறைந்தது இரண்டு தொகுதிகளாவது கார்பனைக் கொண்டுள்ள தொகுதிகளாக (ஆல்கைல் அல்லது கார்பாக்சில் தொகுதிகள்) உள்ளன. குளோரோஅயோடோமீத்தேன் சல்ஃபோனிக் அமில மூலக்கூறில், $CHClSO_3H$, சீர்மையற்ற கார்பனுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளில் ஒன்றுகூட கார்பனையுடைய தொகுதியாக இல்லாமல் இருந்தும் இச் சேர்மம் பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளது. ஃபுளுரோ-குளோரோபுரோமோமீத்தேன் மூலக்கூறில் CHFClBr, *a*, *b*, *c* மற்றும் *d* என்பன தனித்தனி அணுக்களாகவே (தொகுதிகளாக இல்லாமல்) உள்ளன ; இச் சேர்மத்தையும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் பெறலாம்.

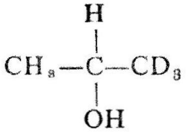
மிகவும் குறிப்பிடத் தகுந்ததாக இருப்பது, மூலக்கூறில் ஐசோடோப் பதிலீடு காரணமாகச் சீர்மையற்ற தன்மையைக் கொண்ட RCHDR′ போன்ற மூலக்கூறுகளும், கீழே காட்டியபடி ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் பெறப்பட்டுள்ளன.

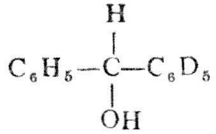
$[\alpha]_D^{25}$ — 49·2°　　　$[\alpha]_D^{25}$ —0·30°

RCHDR′ வகை ஒளி சுழற்றும் சேர்மம்

இங்கு ஒடுக்கம் (reduction) நிகழும்போது உருவமைப்பில் இட-வலமாற்றம் (inversion of configuration) நடைபெற்றுள்ளது. (இதுபற்றி பிற்பகுதியில் காணலாம்.)

RCHDR' வகை சேர்மங்களை மட்டும் அல்லாமல், ஐசோடோப் அணுவைச் சீர்மையற்ற கார்பனிலிருந்து தூரமாகக் கொண்ட $CH_3CHOHCD_3$ மற்றும் $C_6H_5CHOHC_6D_5$ போன்ற சீர்மையற்ற சேர்மங்களும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் பெறப்பட்டுள்ளன.



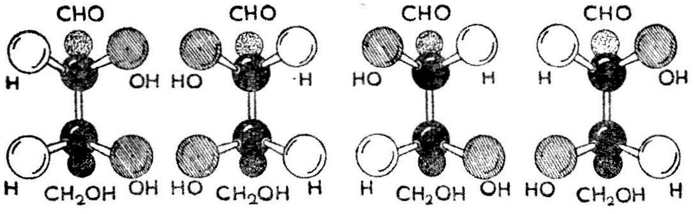


ஒத்திராத இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களையுடைய சேர்மங்கள் (Compounds with Two or More Unequal Asymmetric Carbon Atoms

கார்போஹைட்ரேட்டுகள், பெப்டைடுகள், ஸ்டீராய்டுகள், டெர்பீன்கள், ஆல்கலாய்டுகள் போன்ற பல இயற்கைப் பொருள்கள் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ளன ; எனவே, ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற மையத்தைக் கொண்ட அமைப்புகளின் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப்பற்றி நன்கு அறிந்திருப்பது அவசியமாகிறது. ஒரு மூலக்கூறில் இரண்டு ஒத்திராத சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் இருப்பின், அவற்றைச் சுற்றி தொகுதிகளின் அமைப்பில் இரண்டு விதங்கள் இருக்கக் கூடும். எனவே, ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெர்களின் மொத்த எண்ணிக்கை 2×2 அல்லது 4. மூலக்கூறில் மேலும் ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் சேர்வது ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கையை மீண்டும் இரு மடங்காக்குகிறது ; எனவே, மூன்று ஒத்திராத சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட ஒரு சேர்மம் $2 \times 4 = 2 \times 2 \times 2 = 2^3 = 8$ ஐசோமெர்களைப் பெற்றிருக்கும். பொதுவாக, *n* ஒத்திராத சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களை ஒரு சேர்மம் பெற்றிருப்பின், அது 2^n ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஐசோமெர்களைப் பெற்றிருக்கும் எனலாம்.

ஒத்திராத இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட சேர்மங்களைப் பொதுவாக *Cabd—Cabe* என்ற வாய்பாட்டால் குறிக்கலாம். இவ்வகைச் சேர்மத்திற்கு உதாரணமாக $\overset{*}{C}H_3—CHBr—\overset{*}{C}HBr—COOH$ மற்றும் 4 கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட சர்க்கரைகளை (டெட்ரோஸ்கள்), $CH_2OH\overset{*}{C}HOH\overset{*}{C}HOHCHO$ குறிப்பிடலாம். இவற்றுள் பின்னத்திற்

குரிய நான்கு ஐசோமெர்களின் மாதிரிகள் (models) படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன.



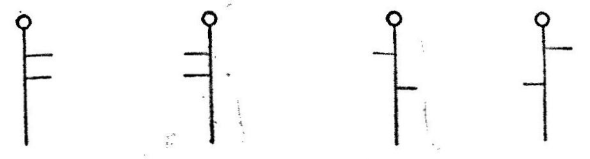
படம் 7. ஆல்டோடெட்ரோஸ்கள் (Aldotetroses)

மேற்கண்ட நான்கு மாதிரிகளுக்கும் உரிய நேர்முக நீட்ட வாய்பாடுகள் (projection formulas) பின் வருமாறு :

CHO	CHO	CHO	CHO
H—C—OH	HO—C—H	HO—C—H	H—C—OH
H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH	HO—C—H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
(—) எரித்திரோஸ்	(+) எரித்திரோஸ்	(—) திரியோஸ்	(+) திரியோஸ்

இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட சேர்மங்களின் நேர்முக நீட்ட வாய்பாடுகளைப் பின்வருமாறு பெறலாம்: சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் (இரண்டாவது மற்றும் மூன்றாவது கார்பன்) நீட்ட தளத்திலும் இரண்டு பக்கங்களிலும் உள்ள தொகுதிகள் (ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஹைட்ராக்சில்) தளத்தின் மேற்பகுதியில் ஒட்டியவாறும் இருக்கும்படி மாதிரியை அமைத்துக் கொள்ளவேண்டும். எஞ்சிய இரு தொகுதிகளும் (டெட்ரோஸ்களாக இருப்பின் ஆல்டிஹைடு மற்றும் ஓரிணை ஆல்கஹால் தொகுதிகள்) தானாகவே கீழாக (அல்லது பின்னால்) அமைந்து காணப்படும். ஆல்டோஸ் சர்க்கரைகளாக இருப்பின், நீட்டப்பட்ட வாய்பாடில் ஆல்டிஹைடு தொகுதி மேலேயும் (முதல் கார்பன்) ஓரிணைய ஆல்கஹால் தொகுதி கீழேயும் (நான்காவது கார்பன் டெட்ரோஸ்களாக இருப்பின்) இருக்கும்படி எழுதுவது மற்றுமொரு வழக்கமாகும். நேர்முக நீட்ட வாய்பாடு களைச் சுருக்கமான முறையில் எழுதும்போது, ஆல்டிஹைடு தொகுதி ஒரு வட்டத்தாலும், முக்கிய கார்பன் சங்கிலி ஒரு செங்குத்தான கோட்டாலும், ஈரிணைய ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் கிடைமட்டக் கோடுகளாலும் குறிக்கப்படுகின்றன ; ஹைட்ரஜன்

அணுக்கள் குறிக்கப்படாமலேயே விடப்படுகின்றன. இக்குறிப்பு முறை (notation) டெட்ரோஸ்களுக்குக் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது.



(—) எரித்திரோஸ் (+) எரித்திரோஸ் (—) திரியோஸ் (+) திரியோஸ்.

(+) மற்றும் (—) எரித்திரோஸ்களுக்கான மாதிரிகள் அல்லது நேர்முக நீட்ட வாய்பாடுகளை நோக்கினல், இம்மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடு ஒன்று பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைப் பெற்றிருப்பது தெரிய வருகிறது; அதாவது (+) மற்றும் (—) எரித்திரோஸ்கள் எதிர் வடிவங்களாகும். இவை ஒத்த இயற்பு மற்றும் வேதியியக் குணங்களைப் பெற்றுள்ளன; தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றும் தன்மையில் மட்டும்தான் வேறுபட்டுள்ளன. இவை போன்றே (+) மற்றும் (—) திரியோஸ்களும் எதிர்வடிவங்களாகும். மாறாக, எரித்திரோஸ்களில் ஏதேனும் ஒன்றை திரியோஸ்களில் ஏதேனும் ஒன்றுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால், ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களாக இருப்பினும், அவை ஒன்றோடு ஒன்று பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைப் பெற்றிருக்கவில்லை என்பது தெரிய வரும். இதுபோன்ற ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களை (எதிர் வடிவங்கள் அல்லாத ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெர்கள்) டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் (diastereoisomers) என்கிறோம். எடுத்துக்கொண்ட ஓர் அமைப்பு வாய்பாட்டிற்குரிய டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களைப் பெறவேண்டுமானல், எடுத்துக்கொண்ட அமைப்பில் குறைந்தது இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களாவது இருக்க வேண்டும் என்பது தெளிவு. ஒரே ஒரு சீர்மையற்ற அணுமட்டும் இருப்பின், இரண்டு எதிர் வடிவங்கள் மட்டும்தான் இருக்க முடியும்.

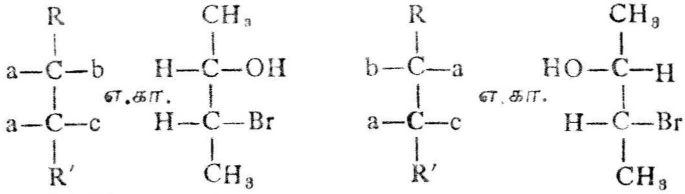
எதிர்வடிவங்களுக்கும் டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களுக்கும் இடையே காணப்படும் வேற்றுமைகள்

ஒத்த சூழ்நிலையில் எதிர்வடிவங்கள் ஒத்த இயற்பு மற்றும் வேதியியப் பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன; ஆனல் டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் இயற்பு மற்றும் வேதியியல் ஆகிய இருவகைப் பண்புகளிலும் வேறுபட்டுக் காணப்படுகின்றன. எதிர்வடிவ ஐசோமெர்களுக்கும் டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களுக்கும் இடையே காணப்

படும் இவ்வேற்றுமை மேலோடு பார்க்கும்போது வியப்புக்குரியதாக இருப்பினும் நுணுகி ஆய்ந்தால் உரிய காரணம் தெளிவுபடும். எதிர் வடிவங்களில் ஒத்த தொகுதிகளுக்கு இடையேயான எல்லா மூலக்கூறு உட்சார்ந்த (intramolecular) தூரங்களும் சமமாகவே உள்ளன. மேலும், இரண்டு எதிர் வடிவங்களையும் அணுகும் எந்த ஒரு சீர்மையான காரணியும், இரண்டிலும் அணுகும் விதம் எப்போதும் சமமாக இருக்கும்படியே அணுகும்; அதாவது மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே எடுத்துக்கொண்ட ஒரு குறிப்பிட்ட தூரத்தில் அணுகும் காரணியின் எல்லா அணுக்களும், ஏதேனும் ஓர் எதிர்வடிவத்தின் எல்லா அணுக்களினின்றும் எவ்வளவு தூரத்தில் உள்ளனவோ அதே தூரத்தில்தான் மற்றொரு எதிர்வடிவத்தின் எல்லா அணுக்களினின்றும் காணப்படும். ஆனால், டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களில் நிலைமை வேறாகும். டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களில் ஒத்த தொகுதிகளுக்கு இடையேயான தூரங்கள் வேறுபட்டுள்ளன; இவ்வேற்றுமை இவற்றின் கொதிநிலை, உருகுநிலை, கரைதிறன், அடர்த்தி, நிறநிரல், உரிமை சுழற்சி என்ற ஆகிய பண்புகளில் வேற்றுமைகளை உண்டாக்குகிறது. இரு டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் கட்டில்லா ஆற்றலும் (free energy) வேறுபட்டுள்ளது; ஏனெனில், இவற்றின் மூலக்கூறுகளில் பெரிய தொகுதிகளுக்கு இடையேயான நெருக்கம் மற்றும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் சமமாக இருப்பதில்லை. டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் வினை புரியும் தன்மையிலும் வேற்றுமையைக் காட்டுகின்றன.

பெயரிடும் முறையும் குறிப்பு வாய்பாடுகளும்

முக்கியமாக இரண்டு சீர்மையற்ற அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளைக் குறிப்பிட சிறப்பான பெயரிடும் முறையும் குறிப்பு வாய்பாடுகளும் தோற்றுவிக்கப்பட்டுள்ளது. பெயரிடும் முறை நான்கு கார்பன் சர்க்கரைகளிலிருந்து எரித்திரோஸ் மற்றும் திரியோஸ் வருவிக்கப்பட்டவை. இம்முறை $R—Cab—Cac—R'$ வகையைச் சேர்ந்த எல்லா வகை அமைப்புகளுக்கும் பொருந்தும். நேர்முக நீட்ட வாய்பாட்டில், ஒத்த இரண்டு தொகுதிகள், *a*, ஒரே பக்கத்தில் இருப்பின் (எரித்திரோஸில் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகள் இருப்பதுபோல) ஐசோமெர் "எரித்திரோ" (erythro) வடிவம் எனப்படும்; ஒத்த தொகுதிகள் எதிர் எதிர் பக்கங்களில் இருப்பின் (திரியோஸில் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகள் இருப்பது போல) ஐசோமெர் "திரியோ" (threo) வடிவம் எனப்படும். கீழே, பொது பெயரிடும் முறையும் 3-புரோமோ - 2-பியூட்டனல் மூலக்கூறை காட்டும் ஒரு குறிப்பிட்ட எடுத்துக்காட்டும் தரப்பட்டுள்ளது.



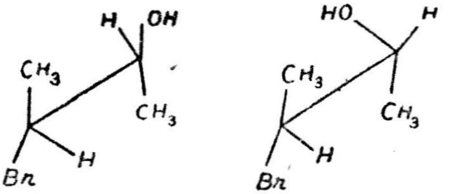
எரித்திரோ வடிவம்
(ஒரு எதிர் வடிவம்)

திரியோ வடிவம்
(ஒரு எதிர் வடிவம்)

எரித்திரோ—திரியோ பெயரிடும் முறை

இரண்டு சீர்மையற்ற அணுக்களைக் கொண்ட சேர்மங்களைத் தெரிவிப்பதற்கு, மேலோடு பார்க்கும்போது ஃபிஸ்ஷர் நேர்முக நீட்ட வாய்பாடுகளே (ஆல்டோடெட்ரோஸ்களுக்கும், எரித்திரோ மற்றும் திரியோ வடிவங்களுக்கும் காட்டியிருப்பது போன்றவை) போதுமானதாகத் தோன்றும். இருப்பினும், எந்த மாதிரிகளிலிருந்து இந் நீட்ட வாய்பாடுகள் பெறப்பட்டனவோ அம் மாதிரிகளை நோக்கினால், அம்மாதிரிகள் (எனவே, நீட்ட வாய்பாடுகளும்) மூலக்கூறின் மறை வடிவத்தை (eclipsed form) குறிப்பது தெரியவரும்; மூலக்கூறில் C_2 மற்றும் C_3-ஐ ஒன்றை ஒன்று சார்ந்தவாறு சுழற்றும்போது, அவற்றுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகள் முடிந்த அளவிற்கு மிகவும் அருகாமையில் அணுகிய நிலையில் உள்ள வடிவம் மறை வடிவம் எனப்படும். இவ்வடிவத்தில் C_2 மற்றும் C_3 அணுக்கள் மீதுள்ள தொகுதிகள் மிகையளவு நெருக்கத்தில் அமைந்து காணப்படும்; எனவே, உண்மையில் மூலக்கூறு இவ் வடிவத்தில் இருப்பதே கிடையாது. ஆனால், C_2 மற்றும் C_3 அணுக்களை ஒன்றை ஒன்று சார்ந்தவாறு 60° கோண அளவிற்குச் சுழற்றும்போது மூலக்கூறு பெறும் வடிவத்தை இடை வடிவம் (staggered form) என்கிறோம். இவ்வடிவத்தில், C_2 மற்றும் C_3 அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகள் எந்த அளவிற்கு முடியுமோ அந்த அளவிற்கு விலகி உள்ளன. [மறை மற்றும் இடை வடிவங்களைப் பற்றி அத்தியாயம் 9-ல் விரிவாகக் காணலாம்.] ஒரு மூலக்கூறின் வினைகளைப்பற்றி படிக்கும்போது கற்பிதமான மறை வடிவத்தில் (ஃபிஸ்ஷர் நீட்ட வாய்பாட்டில் இருப்பதுபோன்று) தெரிவிப்பதைவிடப் பொதுவாக மூலக்கூறை அதன் உண்மையான வடிவமான இடை வடிவத்திலேயே தெரிவிப்பது சிறந்ததாகும். இரண்டு சீர்மையற்ற அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் இடை வடிவ வாய்பாட்டைத் தெரிவிப்பதற்கான முறைகளில் மிகவும் தெளிவானதாகவும், எளிதாகவும் இருப்பன இரம்ப அமைப்பு வாய்பாடு (sawhorse formula) மற்றும் நியூமன் நீட்ட வாய்பாடு (Newman projection formula) ஆகியனவாகும்.

இரம்ப அமைப்பு வாய்பாட்டில் மூலக்கூறு முப்பரிமான முறையில் எளிதாகக் காட்டப்பட்டுள்ளது; சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையேயுள்ள பிணைப்பு சிறிது அதிக நீளமாக (மிகைப்படுத்தி) மூலவிட்டம் போல் குறிக்கப்படுகிறது. 3-புரோமா-2-பியூட்டனால்களைத் தெரிவிக்கும் இரம்ப அமைப்பு வாய்பாடுகள் பின்வருமாறு (இவற்றின் ஃபிஸ்ஷர் நீட்ட வாய்பாடுகள் மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது):

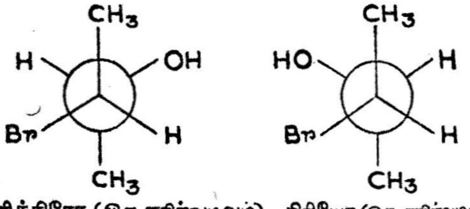


எரித்திரோ (ஒரு எதிர் வடிவம்) திரியோ (ஒரு எதிர் வடிவம்)

3-புரோமோ -2- பியூட்டனால்கள்

கார்பன் அணுக்கள் C_2 மற்றும் C_3-ஐ ஒன்றை ஒன்று சார்ந்தவாறு இடைநிலையில் இருக்கச் செய்ய மூன்று வெவ்வேறு வழிகள் உள்ளன என்பதை மனதில் கொள்ள வேண்டும்; இருப்பினும், மூலக்கூறில் பெரிய மீத்தைல் தொகுதிகள் முடிந்த அளவிற்குத் தூரமாக இருப்பதைத் தெரிவிக்கும் வாய்பாடுகளே இங்கு காட்டப்பட்டுள்ளது.

நியூமன் நீட்ட வாய்பாட்டினால், சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களை இணைக்கும் பிணைப்பை நோக்கிய திசையில் முன்னிருந்து பின்னாக மூலக்கூறு காட்டப்படுகிறது. இந்நிலையில்



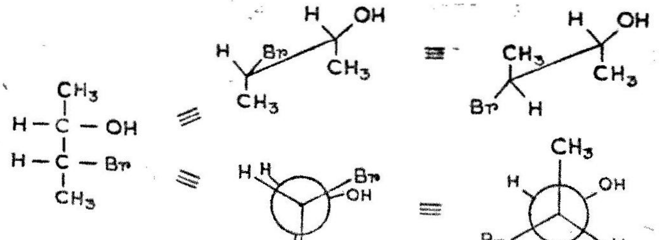
எரித்திரோ (ஒரு எதிர்வடிவம்) திரியோ (ஒரு எதிர்வடிவம்)

படம் 8. எரித்திரோ (ஒரு எதிர் வடிவம்) (Erythro (one enantiomer))
திரியோ (ஒரு எதிர் வடிவம்) (Threo (one enantiomer))
3-புரோமோ - 2-பியூட்டனால்களின் நியூமன் நீட்ட வாய்பாடு
(Newman projection for the 3-bromo-2-butanols)

சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் ஒன்றை ஒன்று மறைத்துக் கொண்டுள்ளன. இவற்றை, ஒன்றின்மீது ஒன்றாக அமைந்த இரண்டு வட்டங்களால் (படத்தில் உண்மையில் ஒரு வட்டம் மட்டும்தான் தெரிகிறது) குறிப்பிடுகிறோம்.

சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகள் மற்றும் பிணைப்புகள் ஒரு செங்குத்தான தளத்தில் அமைக்கப் பட்டுள்ளன; எனவே, பிணைப்புகள் ஒரு சக்கரத்தின் ஸ்போக் கம்பிகள் போல ஒவ்வொரு கார்பனுடனும் 120° கோண அளவு களில் காணப்படுகின்றன; பின்பக்கம் உள்ள கார்பனின் பிணைப்பு கள் முன்பக்கக் கார்பன் பிணைப்புகளுக்கு இடையே 60° கோண அளவில் காணப்படுகின்றன. இருவகைப் பிணைப்புகளையும் வேறுபடுத்திக் காட்ட, முன் கார்பனின் பிணைப்புகள் வட்டத்தின் மையம் வரையும் பின் கார்பனின் பிணைப்புகள் வட்டத்தின் விளிம்பு வரையும் வரையப்பட்டுள்ளன.

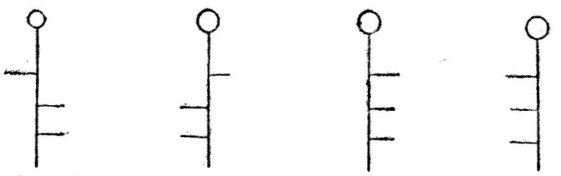
ஸ்டீரியோ வேதியியல் பிரச்சனைகளைப் பற்றி ஆய்வு நடத்தும் ஒவ்வொருவரும் ஒரு வகை வாய்பாடுகளை வேறொரு வகை வாய்பாடுகளாக விரைவில் மாற்றத் தெரிந்திருப்பது நன்று. முக்கியமாக, ஃபிஸ்ஷர் நீட்ட வாய்பாட்டை (நூல்களில் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படும் வாய்பாடு) இரம்ப அமைப்பு வாய்பாடு அல்லது நியூமன் நீட்ட வாய்பாட்டிற்கு (ஒரு மூலக்கூறின் வேதியியத் தன்மையைச் சரியாக அறிய உதவும் வாய்பாடு) மாற்றத் தெரிந்திருப்பது அவசியமாகும். இம்மாற்றத்தை உண்டாக்கும் ஒரு வழி முதலில் ஃபிஸ்ஷர் நீட்ட வாய்பாட்டிற் குரிய ஒரு மாதிரியை அமைத்துப் பின் அதனை இடை வடிவத்திற்குச்



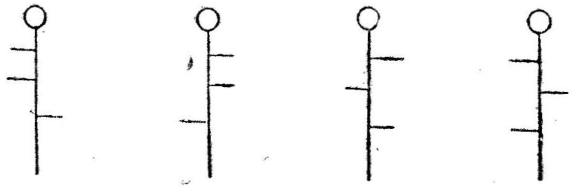
படம் 9. எரித்திரோ (Erythro); மறை வடிவம் (Eclipsed); இடைவடிவம் (Staggered); ஃபிஸ்ஷர் வாய்பாட்டை இரம்ப அமைப்பு (அ) நியூமன் நீட்ட வாய்பாடாக மாற்றுதல் (Transformation from Fischer to Sawhorse or Newman formula)

சுழற்றி, பின் அதற்குரிய இரம்ப அமைப்பு வாய்பாடு அல்லது நியூமன் நீட்ட வாய்பாட்டை வரைவதாகும். மாதிரிகள் தேவைப் படாத விரைவானதொருமுறை படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது., இங்கு, ஃபிஸ்ஷர் நீட்ட வாய்பாடு நேரடியாக மறை இரம்ப அமைப்பு அல்லது மறை நியூமன் நீட்ட வாய்பாடாக மாற்றப் பட்டு பின், இதனை C_2—C_3 அச்சில் 180° கோண அளவிற்குச் சுழற்றப்படுகிறது. இவ்வாறு செய்வதால் இயல்பான இரம்ப அமைப்பு வாய்பாடு அல்லது நியூமன் நீட்ட வாய்பாடு கிடைக் கிறது.

இனி, மூன்று சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுக்கு எடுத்துக்காட்டாக ஆல்டோபென்டோஸ்களை எடுத்துக்கொள்ளலாம். இதனை *Cabd*, *Cab*, *Cabe* என்ற பொது வாய்பாட்டால் குறிப்பிடலாம். இவ்வகை மூலக்கூறு எட்டு ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களைப் (4 ஜோடி எதிர் வடிவங்கள்) பெற்றுள்ளது. ஆல்டோபென்டோஸ்களின் நான்கு ஜோடி எதிர் வடிவங்கள் பின்வருமாறு :



(—) அரபினோஸ் (+) அரபினோஸ் (—) ரைபோஸ் (+) ரைபோஸ்



(—) லிக்ஸோஸ் (+) லிக்ஸோஸ் (+) சைலோஸ் (—) சைலோஸ் .

நான்கு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட மூலக் கூறுக்கு எடுத்துக்காட்டு ஆல்டோஹெக்ஸோஸ்கள். இம்மூலக் கூறு 16 ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களைப் பெற்றுள்ளது.

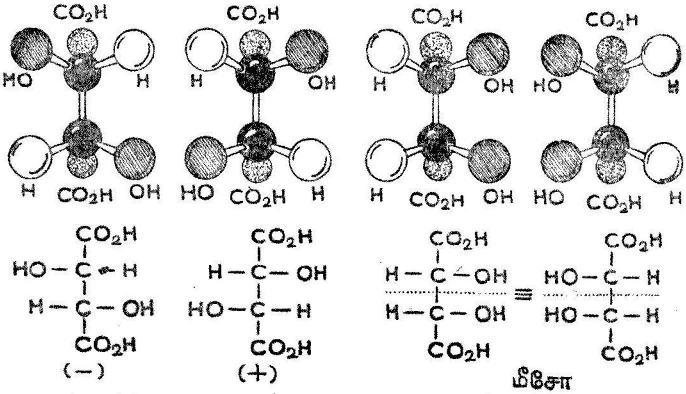
ஒத்த சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டச் சேர்மங்கள் (Compounds with Similar Asymmetric Carbon Atoms)

ஒத்த இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ள சேர்மங்களைப் பொதுவாக *Cabd—Cabd* என்ற வாய்பாட்டால்

குறிக்கலாம். இவ்வகை சேர்மத்திற்குச் சிறந்த எடுத்துக்காட்டு டார்டாரிக் அமிலமாகும்.

HODC $\overset{*}{C}$HOH$\overset{*}{C}$HOHCOOH

இங்கு இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களுடனும் ஒத்த தொகுதிகள் [—H அணு, —OH தொகுதி, —COOH தொகுதி, —CHOHCOOH தொகுதி] இணைந்துள்ளன. இது போன்ற மூலக்கூறை சில சமயங்களில் *AA* என்று குறிப்பிடுவதும் உண்டு; *A* என்பது ஒரு சீர்மையற்ற கார்பனைக் குறிக்கும். இம் மூலக்கூறை மேலோடு நோக்கினால் இதற்கு நான்குவித அமைப்பு முறைகள் இருக்கலாம் எனத் தோன்றும். இவற்றின் மாதிரிகளும் ஃபிஸ்ஷர் நீட்ட வாய்பாடுகளும் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன.

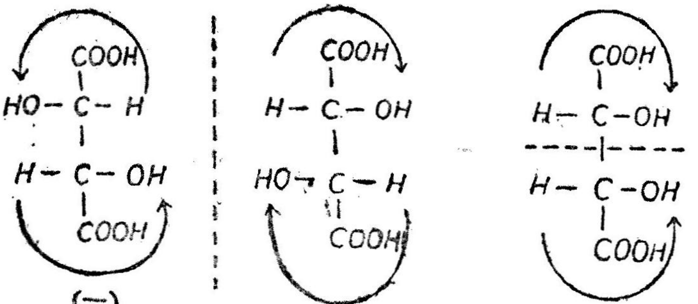


படம் 10. மீசோ (meso); டார்டாரிக் அமிலங்கள் (The tar aric acids)

முதல் இரண்டு வாய்பாடுகள், உண்மையில், டார்டாரிக் அமிலத்தின் இரண்டு ஒளி சுழற்றும் வடிவங்களை, அதாவது (+) மற்றும் (—)டார்டாரிக் அமிலத்தைக் குறிக்கின்றன. இவை எதிர் வடிவங்களாகும். மூன்றாவது மற்றும் நான்காவது வாய்பாடுகள் ஒரே மூலக்கூறைக் குறிக்கின்றன; ஏனெனில், காகிதத்தின் தளத்தில் 180° கோண அளவிற்கு ஒன்றைச் சுழற்றினால் மற்றொன்று கிடைத்து விடுகிறது. மூன்றாவது மற்றும் நான்காவது வாய்பாடுகள் ஒரே சமயத்தில் ஒத்தவைகளாகவும், ஒன்றுக்கு ஒன்று பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பு உடையவைகளாகவும் இருப்பதால், இவை இரண்டும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற ஒரே மூலக்கூறைக் குறிக்கின்றன என்பது தெளிவு; மூலக்கூறில் சீர்மைத் தளம் ஒன்று இருப்பதைக் கொண்டும் இதனை அறியலாம். எனவே,

டார்டாரிக் அமிலத்தின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய வடிவங்களுடன் (எதிர் வடிவங்கள்), டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெரிக் தொடர்பைப் பெற்ற, ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற, ஒரு டார்டாரிக் அமிலமும் உள்ளது என அறிகிறோம். இவ்வமிலத்தை மீசோ-(meso) டார்டாரிக் அமிலம் என்கிறோம்.

இனி, தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றுகின்ற விசையானது H-லிருந்து OH-ஐ நோக்கிய திசையில் செயல்படுவதாக இருப்பின்,



(—) I

(+) II

மீசோ III

அமைப்பு I தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை இடஞ்சுழியாகச் சுழற்றும். இது (—)டார்டாரிக் அமிலத்தைக் குறிக்கும்.

அமைப்பு II தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வலஞ்சுழியாகச் சுழற்றும். இது (+)டார்டாரிக் அமிலத்தைக் குறிக்கும்.

அமைப்பு III-ல் மேல் பாதிப் பகுதியின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைக் கீழ்ப் பாதிப் பகுதியின் ஒளி சுழற்றும் தன்மை ஈடு செய்துவிடுவதால், இவ்வமைப்பு ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற டார்டாரிக் அமிலத்தைக் குறிக்கும். இது டார்டாரிக் அமிலத்தின் மீசோ வடிவம்.

மீசோ-டார்டாரிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறிலேயே ஒரு பாதியின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை மறுபாதியின் ஒளி சுழற்றும் தன்மை ஈடு செய்வதால், இதன் ஒளி சுழற்றும் தன்மை அகஈடு செய்தல் முறையினால் (internal compensation) அழிகிறது என்கிறோம். (இதனைப் புறஈடு செய்தல் முறையுடன் ஒப்பிட்டு அறிக.) இவ்வாறு ஒளி சுழற்றும் தன்மை அழிவது, சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறில் சீர்மைத் தளம் இருக்குமானால் நிகழ்கிறது.

எனவே, சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட சேர்மம், ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் இருக்க வேண்டும் என்ற அவசியம் இல்லை என்பதற்கு மீசோ-டார்டாரிக் அமிலம் ஓர் எடுத்துக் காட்டாகும்.

மீசோ-டார்டாரிக் அமிலம் அதனுடைய இரண்டு ஒளி சுழற்றும் டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களிலிருந்து [(+) மற்றும் (—)] இயற்பு மற்றும் வேதியல் பண்புகளில் வேறுபட்டுக் காணப் படுகிறது. [ஒளி சுழற்றும் ஒரு டயாஸ்டீரியோஐசோமெர் ஒளி சுழற்றும் வேறொரு டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெரிலிருந்து எந்தக் காரணத்தினால் வேறுபடுகிறதோ அதே காரணத்திற்காக] இவற்றிற்கிடையேயான வேற்றுமைகளை அட்டவணையில் காண்க.

அமிலம்	உருகுநிலை	அடர்த்தி	கரைதிறன் 20°Cல் (H_2O)	$[\alpha]_D^{20}$
(+)டார்டாரிக் அமிலம்	170°C	1·76	139	+12°
(—)டார்டாரிக் அமிலம்	170°C	1·76	139	—12°
மீசோ-டார்டாரிக் அமிலம்	140°C	1·66	125	0

மீசோ-டார்டாரிக் அமிலம் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெர்களைவிட வீரியம் குறைந்த அமிலம்; உயர் இருமுனை திருப்புதிறனைப் (dipole moment) பெற்றுள்ளது.

(—)டார்டாரிக் அமிலத்தின் ஒவ்வொரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவையும் சுற்றியுள்ள தொகுதிகளின் அமைப்பு முறையை *S* என்றும் அதனையே (+)டார்டாரிக் அமிலத்தில் *R* என்றும் கொண்டால், (—)டார்டாரிக் அமிலம் *S, S* அமைப்பு முறையை யும் (+)டார்டாரிக் அமிலம் *R, R* அமைப்பு முறையையும் பெற்றிருக்கும்.

இனி, மேற்குறிப்பிட்ட குறியீடு முறையைப் பின்பற்றி, 2-, 3-, 4-டிரைஹைட்ராக்சிகுளுட்டாரிக் அமிலத்தினுடைய,

$$HOOC\overset{*}{C}HOH\overset{*}{C}HOH\overset{*}{C}HOHCOOH$$

ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கையைக் கவனிப்போம். இது *ABA* வகையைச் சேர்ந்தது; ஏனெனில், இம்மூலக்கூறு, இரண்டு ஒத்த சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களையும் (C_2 மற்றும் C_4) மற்றும் எல்லா ஐசோமெர்களிலும் இல்லாமல் சில ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களில் மட்டும் சீர்மையற்ற தன்மையைப் பெற்றிருக்கும் வேறொரு கார்பன் அணுவையும் (C_3) பெற்றுள்ளது. ஒவ்வொரு சீர்மையற்ற அணுவும் *R* அல்லது *S* அமைப்பு முறையைப் பெற்றிருக்கலாம். இவ்விதம் இருக்கக்கூடிய அமைப்பு முறைகள் பின்வருமாறு :

$$\overset{1}{HOOC}-\overset{2}{CHOH}-\overset{3}{CHOH}-\overset{4}{CHOH}-\overset{5}{COOH}$$

2	3	4	ஐசோமெர் எண்	ஐசோமெர் வகை
R		R	1	ஒளி சுழற்றும் (எதிர் வடிவங்கள்)
S		S	2	ஒளி சுழற்றும் (எதிர் வடிவங்கள்)
R	r*	S	3	மீசோ
R	s*	S	4	மீசோ

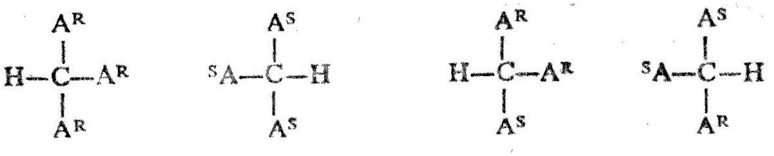
*சிறிய எழுத்துக்களைப் பயன்படுத்தியிருப்பதற்குக் காரணம் இவ்வணுக்களின் போலி சீர்மையற்ற தன்மையை (pseudoasymmetric) குறிப்பதற்காகும். (கீழே காண்க.)

ஐசோமெர்கள் 1- மற்றும் 2-ல் (இவை பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைக் கொண்ட எதிர்வடிவ ஐசோமெர்கள்) மையக் கார்பன் அணு (C_3) சீர்மையற்றது அல்ல; ஏனெனில், இத்துடன் இணைந்துள்ள இரண்டு தொகுதிகளும் ஒத்த உருவமைப்பு (same configuration) மற்றும் ஒத்த அமைப்பைப் பெற்றுள்ளன. ஐசோமெர்கள் 3- மற்றும் 4-ல் மையக் கார்பன் அணு சீர்மையற்றது; ஆனால் மூலக்கூறை முழுமையாக நோக்குமிடத்து மூலக்கூறு சீர்மையற்றது அல்ல; ஏனெனில், மூலக்கூறு C_3-ஐ இரண்டாகப் பிரிக்கும்படி ஒரு சீர்மைத்தளத்தைப் பெற்றிருக்கிறது. எனவே, ஐசோமெர்கள் 3 மற்றும் 4 தனித்தனி ஒளி சுழற்றா ஐசோமெர்களாகும்; இவை இரண்டு மீசோ வடிவங்களைக் குறிக்கின்றன. ஐசோமெர்கள் 3- மற்றும் 4-ல் மையக் கார்பன் அணுவை (C_3) சில சமயங்களில் போலி சீர்மையற்ற கார்பன் அணு என்கிறோம்; ஏனெனில், இதன் சீர்மையற்ற தன்மைக்குக் காரணம் இத்துடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளில் இரண்டு தொகுதிகள் எதிர் எதிரான உருவமைப்புகளைப் பெற்றிருப்பதேயாகும். இதுபோன்ற போலி சீர்மையற்ற அணு, மூலக்கூறில் முழுமையாகச் சீர்மையற்ற தன்மையை உண்டாக்குவதில்லை.

கிளை சங்கிலிகளில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட சேர்மங்கள் (Compounds with Asymmetric Carbon Atoms in Branched Chains)

இதுவரைப் பார்த்த சேர்மங்களில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் தலைச் சங்கிலியில் (main chain) அமைந்து காணப் பட்டன. சில சமயங்களில் மட்டுமே கிளைச் சங்கிலியில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளைக் காண நேரிடுகிறது. இவ்வகை மூலக்கூறைக் குறிக்கும் பொது வாய்பாட்டை $C\overset{*}{A}\overset{*}{B}\overset{*}{D}\overset{*}{E}$ எனக் குறிக்கலாம்; இதில் மையக் கார்பனுடன் இணைந்துள்ள $\overset{*}{A}, \overset{*}{B}, \overset{*}{D}, \overset{*}{E}$ ஆகிய தொகுதிகள் சீர்மையற்ற தன்மையுடையன; மேலும் மையக் கார்பனும் சீர்மையற்றது. எனவே, இங்கு ஐந்து சீர்மையற்ற அணுக்கள் உள்ளன; ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் மொத்த எண்ணிக்கை 2^5 அல்லது 32.

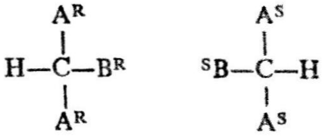
மையக் கார்பனுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளில் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற தொகுதிகள் ஒத்ததாக இருப்பின், இவ்வொத்த சீர்மையற்ற தொகுதிகளின் அமைப்பு முறையைப் பொருத்து, மையக் கார்பன் சீர்மையற்றதாகவோ அல்லது சீர்மையற்றதாக இல்லாமலோ இருக்கலாம். எடுத்துக் காட்டாக, $CH\overset{*}{A}_3$ மூலக்கூறில் மையக் கார்பன் எப்போதும் சீர்மையற்றதாக இருப்பதில்லை; இது இரண்டு ஜோடி எதிர் வடிவங்களை மட்டும்தான் பெற்றுள்ளது.



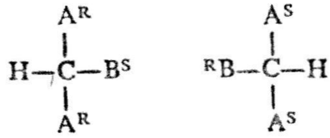
எதிர் வடிவங்கள்   எதிர் வடிவங்கள்

$CH\overset{*}{A}_3$ வகை.

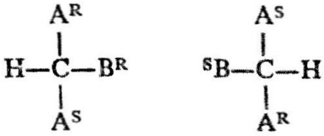
மாறாக, $CH\overset{*}{A}_2\overset{*}{B}$ மூலக்கூறில் மையக் கார்பன் அணு சீர்மையற்ற தன்மையுடன் காணப்படலாம்; எனவே, இதன் ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கை, முன்னர் விவரிக்கப்பட்ட எளிய *ABA* வகை மூலக்கூறுக்கு உரியதைவிட அதிகமாக உள்ளது.



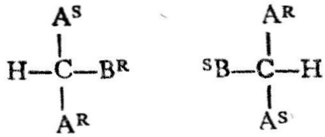
எதிர் வடிவங்கள்



எதிர் வடிவங்கள்



எதிர் வடிவங்கள்



எதிர் வடிவங்கள்

வினாக்கள்

1. சீர்மையற்ற கார்பன் அணு என்றால் என்ன ?

2. ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் என்றால் என்ன? லாக்டிக், டார்டாரிக் அமிலங்கள் காட்டுகின்ற ஐசோமெரிச இயற்பாட்டை விவரி.

3. புறஈடு செய்தல் முறை, அகஈடு செய்தல் முறை என்பன யாவை ?

4. தகுந்த சான்றுகளுடன் சுழிமாய் சேர்மங்களுக்கும், மீசோ சேர்மங்களுக்கும் இடையே உள்ள வேற்றுமைகளை விளக்குக.

5. எதிர் வடிவங்களை டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களினின்று வேறுபடுத்திக் காண்க.

6. லாக்டிக் அமிலத்தைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கும் போது சுழிமாய் கலவையே கிடைக்கிறது. இதனை காரணம் காட்டி விளக்குக.

7. குறிப்பு எழுதுக:

   (i) எதிர் வடிவங்கள் ;

   (ii) டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் ;

   (iii) இட-வலபுரி சமநிலையாதல்.

4. சுழிமாய் வடிவங்கள்
(Racemic Modifications)

பொருள்களின் தனிப்பட்ட மூலக்கூறுகள் சீர்மையற்றவை களாக இருப்பின், அவை ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் காணப்படு கின்றன என அத்தியாயம் 2-ல் பார்த்தோம். இருந்த போதிலும் பொருளை முழுமையாக எடுத்துக் கொண்டால் (தனித்தனி மூலக் கூருக இல்லாமல்), அது ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றில் லாமல் இருக்கலாம்; ஏனெனில், அதில் வலஞ்சுழி (+) மற்றும் இடஞ்சுழி (—) மூலக்கூறுகள் ஏறக்குறைய சம எண்ணிக்கையில் இருந்து விடக்கூடும். அதன் காரணமாக மொத்தத்தில் ஒளி சுழற்றும் தன்மை பூஜ்ஜியமாக உள்ளது. மூலக்கூறுகளின் குவியலில் ஒரு பாதி மற்றொரு பாதியுடன் பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைப் பெற்றிருக்கிறது. இது போன்ற மூலக்கூறுகளின் குவியலை (assembly of molecules) சுழிமாய் வடிவம் என்கிறோம். இதனை சுருக்கமாகக் குறிப்பிட (±) அல்லது *dl* என்ற குறியீட்டைப் பயன்படுத்துகிறோம். சுழிமாய் வடிவம் என்ற சொல் தனிப்பட்ட மூலக்கூறுகளுக்கு உரியது அல்ல என்பதை மனதில் கொள்ள வேண்டும். இனி, சுழிமாய் வடிவங்கள் உண்டாதல் முறை, அவற்றின் பண்புகள் மற்றும் சுழிமாய் வடிவத்திலிருந்து (+) மற்றும் (—) வடிவங்களைத் தனித்தனியாகப் பிரித்தெடுக்கும் முக்கிய முறைகள் ஆகியவற்றைப் பற்றி இவ்வத்தியாயத்தில் காண்போம்.

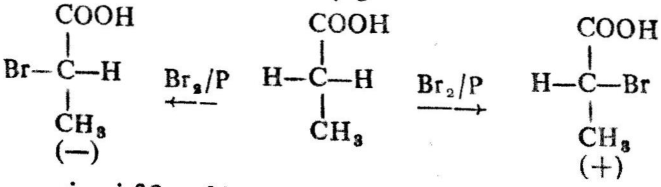
சுழிமாய் வடிவங்களை உண்டாக்கும் முறைகள்

(1) கலத்தல் முறை (By mixing): சம மூலக்கூறு விகிதங் களில் ஒரு பொருளின் எதிர்வடிவ ஐசோமெர்களை [(+) மற்று (—)] நன்ருக, நெருக்கமாகக் கலந்தால் சுழிமாய் வடிவம் உண்டா கிறது. இம்முறை கலத்தல் என்ட்ரோப்பி(entropy of mixing)

யுடன் தொடர்பு கொண்டுள்ளது; ஏனெனில், சுழிமாய் வடிவம் தனித்தனி எதிர்வடிவங்களைவிடக் குறைந்த கட்டுக் கோப்பு அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது (ஒழுங்கின்மை அதிகம்). $\triangle S = -Rx_1 \ln x_1 - Rx_2 \ln x_2$ (சீர்மை இயல்பைக் கருத்தில் கொண்டு) என்ற வழக்கமான வாய்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, கலத்தல் என்ட்ரோப்பியைக் கணக்கிடலாம்.

ஒரு சுழிமாய் வடிவத்தை எடுத்துக் கொண்டால், $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$; எனவே, $\triangle S = -R\ln\frac{1}{2} = R\ln 2 = 1{\cdot}4$ கலோரி/டிகிரி. மோல். ஆகவே, எதிர்வடிவங்களிலிருந்து சுழிமாய் வடிவத்தை உண்டாக்கும்போது நிகழும் கட்டில்லா ஆற்றல் (free energy) மாற்றம், $\triangle F = -T\triangle S = -0{\cdot}42$ கி. கலோரி/மோல் (அறை வெப்பநிலையில்). கலத்தல் என்ட்ரோப்பி நேர் தன்மையுடையதாக (positive) உள்ளது; ஏனெனில், கலத்தல் முறையில் சுழிமாய் வடிவம் தோன்றும்போது, மிகவும் ஒழுங்குத் தன்மையைக் கொண்ட நிலை மிகவும் ஒழுங்கற்ற நிலையாக (from a more ordered to a more disordered state) மாற்றப்படுகிறது.

(2) தொகுப்பு முறை (By synthesis): சீர்மைத் தன்மை கொண்ட சேர்மங்களிலிருந்து சீர்மையற்ற சேர்மங்களைத் தொகுப்பு முறையில், ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய கரணிகள் அல்லது வினைவேக மாற்றிகளைப் பயன்படுத்தாமல், தயாரிக்க முற்படும்போது பொதுவாக எப்போதும் சுழிமாய் வடிவமே கிடைக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ப்புரப்பியோனிக் அமிலத்தை புரோமினேற்றம் பெறச் செய்தால் *dl*-α-புரோமோ ப்புரப்பியோனிக் அமிலம்தான் கிடைக்கிறது.



ப்புரப்பியோனிக் அமிலம் புரோமினேற்றம் பெறுதல்

ப்புரப்பியோனிக் அமிலத்தில் இரண்டு ஆல்ஃபா ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒன்று மற்றொன்றோடும் மற்றும் மூலக்கூறின் எஞ்சிய பகுதியோடும் ஒத்த, சமமான தொடர்பைப் பெற்றிருப்பதால் ஒவ்வொன்றும் சம வேக வீதத்தில் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டு அதனல் சம எண்ணிக்கையில் (+) மற்றும் (—) α-புரோமோ ப்புரப்பியோனிக் அமில மூலக்கூறுகள் உண்டாகின்றன. இதன் விளைவு சுழிமாய் வடிவமாகும். சயனோஹைட்ரின் தொகுப்பு

முறையில் அசிட்டால்டிஹைடிலிருந்து தயாரிக்கப்படும் லாக்டிக் அமிலமும் (±) அமிலமாகவே உள்ளது (ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைக் கொண்ட சேர்மங்கள் தலைப்பின் கீழ் காண்க).

(3) **இட-வலபுரி சமநிலையாக்கல் முறை (By racemisation) :** ஒரு சேர்மத்தின் தூய எதிர்வடிவங்களில் ஏதேனும் ஒன்றிலிருந்து சுழிமாய் வடிவத்தை உண்டாக்கும் முறைக்கு இட-வலபுரி சமநிலை ஆக்கல் என்று பெயர். இரண்டு எதிர்வடிவங்களும் ஒத்த கட்டில்லா ஆற்றலைப் பெற்றிருப்பதால் (அத்தியாயம் 3), சமநிலை கலவை 50% (+) வடிவத்தையும், 50% (—) வடிவத்தையும் பெற்றிருக்கும்; அதாவது கலவை சுழிமாய் கலவையாக இருக்கும். இட-வலபுரி சமநிலையாதல் நிகழும்போது தூய எதிர்வடிவத்தின் அடர்வு எடுத்துக்கொண்ட அடர்வில் பாதியாகக் குறைந்து விடுவதால், இட-வலபுரி சமநிலையாதலுடன் தொடர்பு கொண்ட கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம், $\Delta F = RTln\,\frac{1}{2} = -\,RTln\,2$ ஆகும். இது கலத்தல் முறையில் சுழிமாய் வடிவம் உண்டாவதுடன் தொடர்பு கொண்ட கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்திற்குச் சமமாக இருத்தலைக் காண்க. கலத்தல் முறையில், (+) மற்றும் (—) வடிவங்களைச் சம அளவுகளில் எடுத்துக்கொண்டு கலந்து சுழிமாய் வடிவத்தைப் பெறுகிறோம்; ஆனால் இட-வலபுரி சமநிலையாதல் முறையில் ஏதேனும் ஒரு வடிவத்தை மட்டும்தான் எடுத்துக் கொள்கிறோம் ; இருப்பினும், இது கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்தில் எவ்வித வேறுபாட்டையும் உண்டாக்குவதில்லை.

பெரும்பாலான சேர்மங்களின் (+) மற்றும் (—) வடிவங்கள் வெப்பம், ஒளி அல்லது வேதியியல் கரணிகளின் செயலினால் இட-வலபுரி சமநிலைக்கு உட்படுகின்றன. பயனாகும் கரணி சேர்மத்தின் தன்மையைப் பொருத்து காணப்படுகிறது ; அதே சமயத்தில் இட-வலபுரி சமநிலையாதல் எளிதாக நடைபெறுவதும் சேர்மத்தின் தன்மையைச் சார்ந்து காணப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டு :

(a) சில சேர்மங்கள் அவற்றின் ஒளியியல் ஐசோமெர்களைப் பிரித்தெடுக்க முடியாத அளவிற்கு எளிதாக இட-வலபுரி சமநிலையாதலுக்கு உட்படுகின்றன.

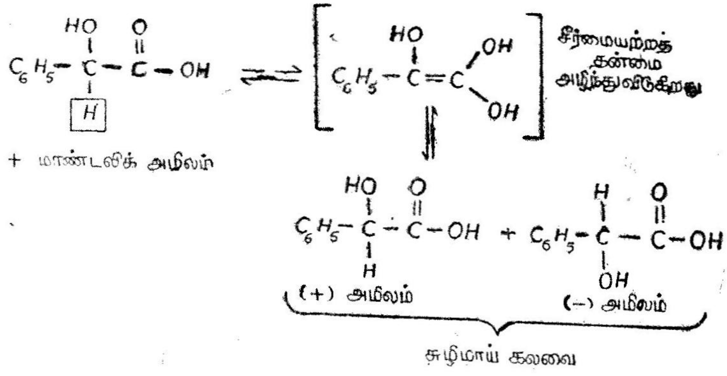
(b) பல சேர்மங்களின் ஒளியியல் ஐசோமெர்கள் தானாகவே இட-வலபுரி சமநிலையை அடைகின்றன.

(c) பெரும்பாலான சேர்மங்கள் வெவ்வேறு கரணிகளின் செயல்திறன் காரணமாக வெவ்வேறு விதங்களில் இட-வலபுரி சமநிலையைப் பெறுகின்றன.

(d) ஒரு சில சேர்மங்களையே இட-வலபுரி சமநிலையாதலுக்கு உட்படுத்த முடிவதில்லை.

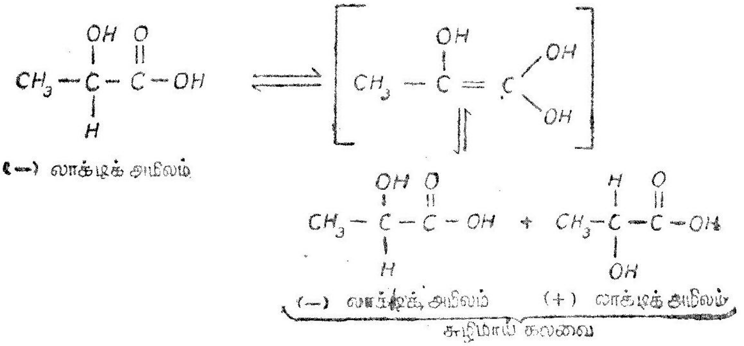
மேற்குறிப்பிட்ட பலவகைச் சேர்மங்கள் இட-வலபுரி சமநிலையாகும் முறையினை விளக்கப் பல வினைவழி முறைகள் உள்ளன. ஆனால், ஒவ்வொரு வினைவழி முறையும் ஒரு குறிப்பிட்ட வகையைச் சேர்ந்த சேர்மம் மேற்கண்ட செயலுக்கு உட்படுவதைத்தான் விளக்குவதாக உள்ளது. ஒரே வினைவழி முறையைக் கொண்டு எல்லாச் சேர்மங்களின் செயலையும் விளக்க முடிவதில்லை.

எளிதில் இட-வலபுரி சமநிலையாதலுக்கு உட்படுகின்ற சேர்மங்களில் அவற்றின் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவுடன் ஒரு ஹைட்ரஜனும் ஓர் எதிர்த் தொகுதியும் (3C=O) காணப்படுகின்றன. இவ்வகைச் சேர்மம் இயங்கு சமநிலை மாற்றம் (tautomeric change) பெறக்கூடியதாக இருப்பதால், இது இட-வலபுரி சமநிலை அடைதல் ஈனல் வழியாக நிகழ்கிறது எனக் கருதப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, (+)மாண்டலிக் அமிலத்தை NaOH-ன் நீர்க் கரைசலுடன் சேர்த்து சூடு செய்தால், இட-வலபுரி சமநிலையாதல் பின்வருமாறு நிகழ்கிறது.



இவ்வினைவழி முறையில், சீர்மைத் தன்மையுடைய ஈனல் வடிவம், மீண்டும் கீட்டோ வடிவத்திற்குத் திரும்பும்போது, (+) மற்றும் (—) ஆகிய இரு வடிவங்களும் சமஅளவில் உண்டாகும்படி செயல்படக் கூடும். எனவேதான் சுழிமாய் கலவை கிடைக்கிறது.

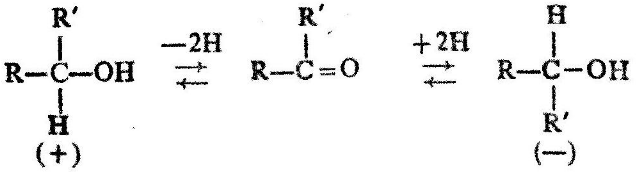
(—) லாக்டிக் அமிலம் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலில் இட-வலபுரி சமநிலையை எய்துகிறது. இதன் வினைவழி முறையையும் மேற்கண்டவாறே காட்டலாம்.



மாண்டலிக் அமிலத்தில் சீர்மையற்ற கார்பனுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவிற்குப் பதிலாக, ஒரு மீத்தைல் தொகுதி இருப்பின், அமிலம் எளிதில் இட-வலபுரி சமநிலையாக்கப்படுவதில்லை. அட்ரோலாக்டிக் அமிலம், $C_6H_5C(CH_3)(OH)COOH$, இதே சூழ்நிலைகளில் இட-வலபுரி சமநிலையாதலுக்கு உட்படுவதில்லை; இதில் கீட்டோ-ஈனல் இயங்கு சமநிலைக்கு வழி இல்லை. எனவே, கீட்டோ-ஈனல் இயங்கு சமநிலை மாற்றம் நிகழத் தேவையான H-அணு சீர்மையற்ற கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் தான், மேற்கண்ட வினைவழி முறையில் இட-வலபுரி சமநிலையாதல் நடைபெறும் என்பது தெளிவு.

ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைக் கொண்ட பல சேர்மங்களைத் தகுந்த சூழ்நிலைகளில், இயங்கு சமநிலை மாற்றத்திற்கு வழி இல்லாதிருந்த போதிலும், இட-வலபுரி சமநிலையாதலுக்கு உட்படுத்த முடிகிறது. பல்வேறு வகைச் சேர்மங்கள் இதில் அடங்குகின்றன; இவற்றின் இட-வலபுரி சமநிலையாதலுக்காகத் தெரிவிக்கப்படும் வினைவழி முறை எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்தின் வகையைப் பொருத்து காணப்படுகிறது.

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பல ஈரிணைய (secondary ஆல்கஹால்களை சோடியம் ஆல்காக்சைடுடன் சேர்த்துச் சூடு செய்வதன் மூலம் அவற்றை இட-வலபுரி சமநிலையாதலுக்கு உட்படுத்த முடிகிறது. இதற்கு மீளும் ஹைட்ரஜன் நீக்க முறையில் விளக்கம் தரப்பட்டுள்ளது.



எனினும் இட-வலபுரி சமநிலையாதலுக்கு உட்படும் வேறொரு வகைச் சேர்மம் α-குளோரோஈத்தைல் பென்சீன். இதன் (+) அல்லது (—) வடிவத்தை திரவ சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடில் கரைத்ததும், தானாக இட-வலபுரி சமநிலையாதல் நடைபெறுகிறது. மூலக்கூறு ஒரு கார்போனியம் அயனியாக அயனிக்கிறது என்ற அடிப்படையில் இதற்கு விளக்கம் தரப்பட்டுள்ளது.

$$\underset{(+)}{C_6H_5CHClCH_3} \rightleftharpoons C_6H_5\overset{(+)}{C}HCH_3 + Cl^- \rightleftharpoons \underset{(-)}{C_6H_5CHClCH_3}$$

கார்போனியம் அயனி தள அமைப்பு உடையது; எனவே, சீர்மைத் தன்மை உடையது; எனவே, இது குளோரின் அயனியுடன் கூடும்போது, (+) மற்றும் (—) வடிவங்கள் சம அளவில் உண்டாகுமாறு சமமாகக் கூடுகிறது; சுழிமாய் கலவை கிடைக்கிறது. இவ்வினைவழி முறைக்கு அடிப்படையாக இருப்பது அல்கைல் ஹாலைடுகள் திரவ சல்ஃபர் டை ஆக்ஸைடில் மின்கடத்தும் திறனைக் காட்டுவதேயாகும். இருப்பினும், ஹூஹே, இன்கோல்டு மற்றும் அவர்களைச் சார்ந்தவர்கள் தூய α-குளோரோஈத்தைல் பென்சீன் தூய திரவ சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடில் மின் கடத்துவதில்லை எனக் கண்டறிந்தனர்; ஆனால், மின்கடத்தல் நடைபெறும்போது ஸ்டைரீனும், ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் உள்ளன என்றும் அறிந்தனர். தூய நிலையில் இத்துடன் புரோமினைச் சேர்த்தால் ஸ்டைரீன் டைபுரோமைடு கிடைக்கிறது என்பதையும் கண்டறிந்தனர்.

பொலானி, α-குளோரோஈத்தைல் பென்சீன் திரவ சல்ஃபர் டைஆக்ஸைடில் இட-வலபுரி சமநிலையாகும் வேக வீதம் அத்துடன் சேர்க்கப்படும் குளோரைடு அயனிகளால் பாதிக்கப்படுவதில்லை எனக் காட்டினார். ஹூஹே மற்றும் இன்கோல்டு, இட-வலபுரி சமநிலையாதலின் வேக வீதத்திற்கு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு உண்டாகும் வேக வீதத்தைக் காரணம் காட்டலாம் எனத் தெரிவித்தனர்; எனவே,

$$C_6H_5CHClCH_3 \xrightarrow{\text{மெதுவாக}} C_6H_5\overset{(+)}{C}HCH_3 + Cl^-$$

$$C_6H_5\overset{(+)}{C}HCH_3 \xrightarrow{\text{வேகமாக}} C_6H_5CH{=}CH_2 + H^+$$

ஸ்டைரீனும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் கூடுவதால்தான் சுழிமாய் கலவை உண்டாகிறது. இதனை பின்வருமாறு காட்டலாம் :

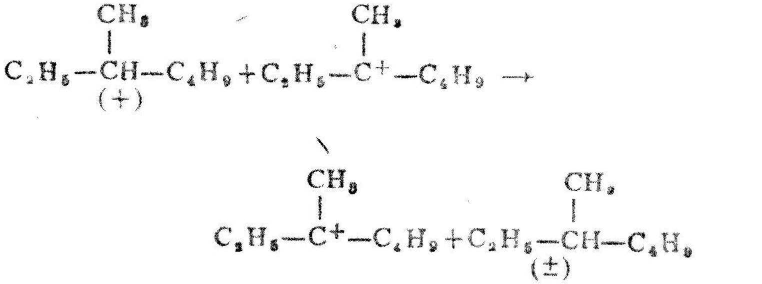
$$\underset{(+)}{C_6H_5CHClCH_3} \rightleftharpoons C_6H_5CH{=}CH_2 + HCl \rightleftharpoons \underset{(-)}{C_6H_5CHClCH_3}$$

ஒரு மூவிணைய (tertiary) ஹைட்ரஜன் அணுவைப் பெற்றுள்ள ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் இட-வலபுரி சமநிலையாதல் மிகவும் குறிப்பிடத்தக்கதாகும். இதுபோன்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள், அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் கரைக்கப் படும்போது ஹைட்ரஜன் பரிமாற்ற வினையைக் காட்டுகின்றன என நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது; இதற்கான வினைவழி முறை கார்போனியம் அயனி வழியாக நடைபெறுகிறது எனக் கருதப் படுகிறது.

$$R_3CH + 2H_2SO_4 \rightarrow R_3C^+ + HSO_4^- + SO_2 + 2H_2O$$

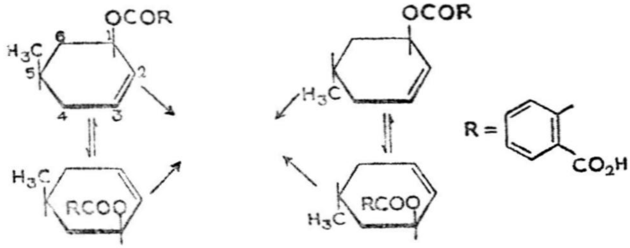
$$R_3C^+ + R_3CH \rightarrow R_3CH + R_3C^+ \text{ மற்றும் } \ldots$$

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஹைட்ரோகார்பன்களை இட-வலபுரி சமநிலையடையச் செய்வதற்கு இவ்வினை மிகவும் பயனுடையதாக உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, பர்வெல் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் ஒளி சுழற்றும் 3-மீத்தைல் ஹெப்டேனை அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் இட-வலபுரி சமநிலையை அடையும் படிச் செய்தனர்.



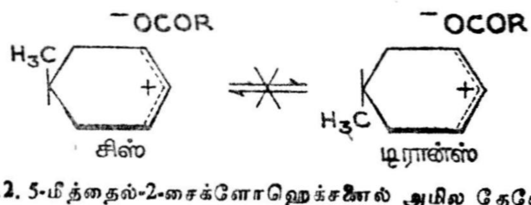
(4) வேதியியல் இடமாற்ற முறை (By chemical transformation): சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள எந்த ஒரு பிணைப்பையும் முறிக்காமலேயே, ஒரு சீர்மையற்ற மூலக்கூறை அதன் எதிர்வடிவமாக மாற்ற முடிகிறது. இதுபோன்ற மாற்றத்தை மீளும் வகையில் நிகழும்படிச் செய்தால் இட-வலபுரி சமநிலையாதல் எய்தப்படுகிறது. 5-மீத்தைல்-2-சைக்ளோஹெக்சனோல் அமில தேலேட் அசிட்டோன் நீர்க் கரைசலில் 100° வெப்பநிலையில் இட-வலபுரி சமநிலையடைதல் இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்.

இரண்டு வினைகள் ஒரே சமயத்தில் நிகழ்கின்றன; ஒன்று கரைப்பானுல் பகுத்தல் (5-மீத்தைதல்1-,3-சைக்ளோஹெக்



படம் 11. இட-வலபுரி சமநிலையாதல் (Racemization by rearrangement)

சாடையின், தேலிக் அமிலம் மற்றும் 5-மீத்தைதல்-2-சைக்ளோ ஹெக்சனுல்கள் உண்டாகின்றன); மற்றொன்று தேலேட் தொகுதி 1-லிருந்து மூன்ருவது இடத்திற்கு($C_1 \rightarrow C_3$) இடமாற்றம் பெறுவது. இந்த இடமாற்றம் எந்தளவிற்கு மூலக்கூறை அதன் ஆடி உருவ மாக மாற்றுகிறதோ அந்தளவிற்கு, இட-வலபுரி சமநிலையாதலை நிகழ்த்துகிறது (கண்டறியக்கூடிய வேறு எவ்வித மாற்றமும் இல்லாமல்) (—)-சிஸ்-தேலேட் (±)-சிஸ் தேலேட்டாகவும் (—)-டிரான்ஸ் தேலேட் (±)-டிரான்ஸ் தேலேட்டாகவும் மாற்றப் படுகின்றன. தவிர, சிஸ் டிரான்ஸாகவோ அல்லது டிரான்ஸ் சிஸ் ஆகவோ மாற்றம் அடைவது இல்லை. இட-வலபுரி சமநிலையாகும் இவ்விடமாற்றத்தில் ஓர் அயனி ஜோடி பங்கு பெறுகிறது; இதில் தேலேட் நேர் அயனி மூலக்கூறின் ஏதேனும் ஓர் அல்லது மற்றொரு முகத்துடன் தொடர்புடையதாக உள்ளது (படத்தைக் காண்க).



படம் 12. 5-மீத்தைதல்-2-சைக்ளோஹெக்சனோல் அமில தேலேட் இட மாற்றத்தில் பங்கு பெறும் அயனி ஜோடிகள் (In pairs involved in 5-methyl 2-cyclohexanol acid phtholate rearrangement)

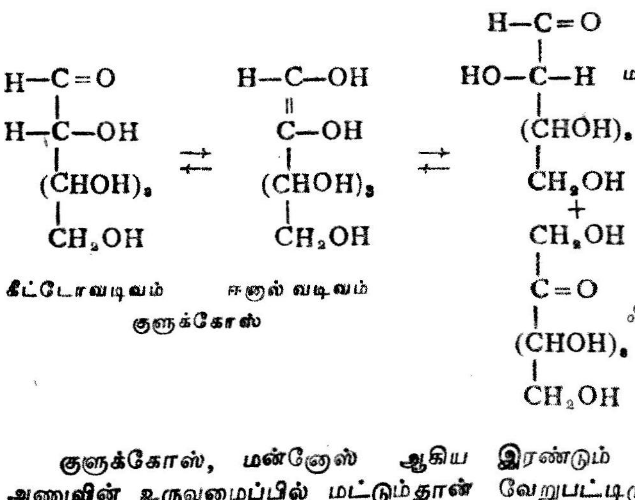
கார்பன் எண் 5-ல் உருவமைப்பில் மாற்றம் உண்டாவதால் தான் (இக் கார்பனில் எந்தப் பிணைப்பும் முறிவு அடையாமல் இருந்தபோதும்) இட-வலபுரி சமநிலையாதல் உண்டாகிறது என்பது

தெளிவு. மேலும், புதியதாக உண்டாக்கப்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் C_3-யில் உள்ள உருவமைப்பு எடுத்துக்கொண்ட பொருளில் கார்பன் C_1-ல் இருப்பதற்கு நேர்மாறானது ஆகும்.

(5) எப்பிமெர் ஆக்கல், புரிமாற்றம் மற்றும் சீர்மையின்மை மாற்றம் (Epimerisation, Mutarotation and Asymmetric Transformation) : எப்பிமெர் ஆக்கல், புரிமாற்றம், சீர்மையின்மை மாற்றம் ஆகியன இட-வலபுரி சமநிலை ஆக்கலை உண்டாக்குவதில்லை எனினும், இவை அத்துடன் நெருங்கிய தொடர்பைப் பெற்றுள்ளன; எனவே, இவற்றைப் பற்றி இப்பிரிவில் காண்பது சிறப்பாகும்.

(i) எப்பிமெர் ஆக்கல் : ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற அணுக்களைக் கொண்ட ஒரு சேர்மத்தின் ஒரு சீர்மையற்ற அணுவில் மட்டும் உருவமைப்பில் (தொகுதிகளின் அமைப்பு முறையில்) உண்டாகும் மாற்றத்தை எப்பிமெர் ஆக்கல் என்கிறோம்.

குளுக்கோஸ் கரைசலை மிக நீர்த்த, காரக் கரைசலுடன் வினைபடுத்தினால், குளுக்கோஸ் மூலக்கூறில் இடமாற்றம் நிகழ்ந்து மன்னோஸ், ஃப்ருக்டோஸ் ஆகிய இரண்டு சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன.



கீட்டோவடிவம் ஈனூல் வடிவம் (குளுக்கோஸ்); மன்னோஸ்; ஃப்ருக்டோஸ்

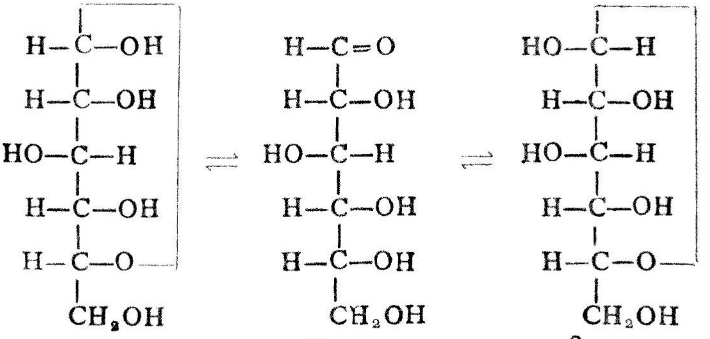
குளுக்கோஸ், மன்னோஸ் ஆகிய இரண்டும் α-கார்பன் அணுவின் உருவமைப்பில் மட்டும்தான் வேறுபட்டிருக்கின்றன; மற்றபடி இரண்டும் ஒத்தவையே. இதுபோன்று ஒரே ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவில் மட்டும் உருவமைப்பில் வேறுபடும் டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களை எப்பிமெர்கள் (epimers) என்றும்

இதுபோன்ற ஐசோமெரிச மாற்றத்தை எப்பிமெராக்கல் என்றும் கூறுகிறோம். எனவே, எப்பிமெராக்கல் நிகழும்போது டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களில் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறுகிறது என அறிகிறோம். இங்கு குளுக்கோஸ், மன்னோஸ் ஆகிய இரண்டும் எப்பிமெர்கள். α-கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணு கார்பனைல் தொகுதியின் ஆக்ஸிஜன் அணுவிற்கு இடம்பெயர்வதன் வாயிலாக இங்கு எப்பிமெராக்கல் செயல்படுத்தப்படுகிறது; இதனால் ஈனால் வடிவம் தோன்றுகிறது. இந்த இடைநிலை ஈனால் வடிவம் இருவித கீட்டோ வடிவங்களை (மன்னோஸ் மற்றும் ஃபுருக்டோஸ்) கொண்ட ஒரு கலவையாக மாற்றப்படலாம்.

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஒரு சேர்மத்தின் எப்பிமெராக்கல் வினையின்போது பொதுவாக இட-வலபுரி சமநிலையாதல் நடைபெறுவதில்லை (அரிதான சூழ்நிலைகளில் தவிர); ஏனெனில், பல சீர்மையற்ற அணுக்களில் ஒன்று மட்டும் தான் பாதிக்கப்படுகிறது.

(ii) புரிமாற்றம் : புதியதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட குளுக்கோஸ் கரைசலின் உரிமை சுழற்சி எண் $+161 1^{\circ}$ ஆகும். இதன் உரிமை சுழற்சி எண் நேரம் செல்லச் செல்ல படிப்படியாகக் குறைந்து கொண்டே வந்து ஒரு சமநிலை மதிப்பை 52.5°-ஐ அடைகிறது. உரிமை சுழற்சி எண்ணில் உண்டாகும். இது போன்ற மாற்றத்தை புரிமாற்றம் என்கிறோம். இதனை முதன் முதலில் கண்டறிந்தவர் டப்ரான்ஃபாட் (1846) ஆவர்.

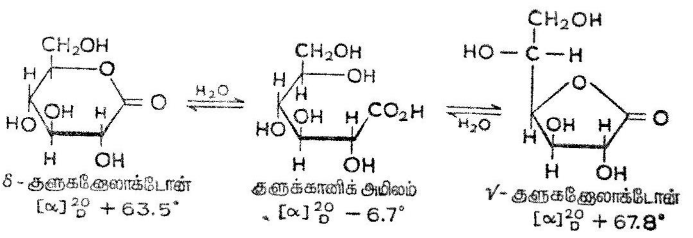
தானாகவே எப்பிமெராக்கல் அல்லது அமைப்பிலே மாற்றம் நடைபெறுவதன் காரணமாகப் புரிமாற்றம் நிகழலாம். (+)-குளுக்கோஸை எடுத்துக்கொண்டால் அதன் கார்பன் எண் 1-ல் உருவமைப்பில் நிகழும் மாற்றம் அதன் புரிமாற்றத்திற்குக் காரணமாக உள்ளது; சர்க்கரையின் ஹெமிஅசிட்டால் (*al*) வளையம் உண்டாகும்போது வேறொரு புதிய சீர்மையற்ற கார்பன் உண்டாகிறது; இது இருவித உருவமைப்புகளில் நிலவியிருக்க முடியும். ஒன்று α-வடிவம்; மற்றொன்று β-வடிவம். இடைநிலை திறந்த-சங்கிலி ஆல்டிஹைடு வடிவம், புறக்கணிக்கத்தக்க அடர்வில் காணப்படும். சமநிலை மதிப்பு இரு வடிவங்களின் சராசரி மதிப்பாக இல்லாமல் இருப்பதால், சமநிலையில் இரு வடிவங்களும் சம அளவுகளில் இருக்காது என்பது தெளிவு; சமநிலையில் 38% α-வடிவமும், 62% β-வடிவமும் கலந்துள்ளன.



α-வடிவம் $[\alpha]_D^{20} + 111°$ | சமநிலை கலவை $[\alpha]_D^{20} + 52{\cdot}5°$ | β-வடிவம் $[\alpha]_D^{20} + 19{\cdot}2°$

(+)-குளுக்கோஸின் புரிமாற்றம்

இனி, அமைப்பிலே உண்டாகும் மாற்றத்தின் காரணமாகப் புரிமாற்றம் நிகழ்வதைக் காண்போம். குளுகனோலாக்டோன்களில் புரிமாற்றம் நிகழ்வதற்குக் காரணம், அவை நீர்க் கரைசலில் பகுதியளவில் நீராற்பகுப்புக்கு உட்பட்டு, குளுக்கானிக் அமிலத்தை உண்டாக்குவதேயாகும்.



படம் 13. சமநிலை கலவை; குளுகனோலாக்டோன்களின் புரிமாற்றம்

பொதுவாக, புரிமாற்றம் வெப்பநிலை, கரைப்பான் மற்றும் வினைவேக மாற்றி ஆகியவற்றைச் சார்ந்து காணப்படுகிறது. குளுக்கோஸின் புரிமாற்றம் அமில-கார வினைவேக மாற்றி பங்கு கொண்டதாகும். வெப்பநிலை மற்றும் கரைப்பான் சமநிலையையும் பாதிக்கின்றன.

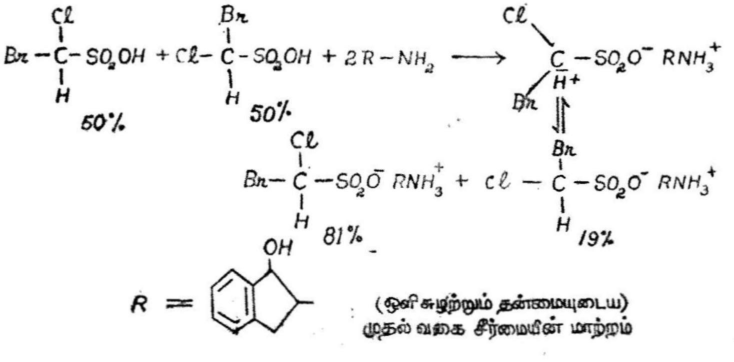
(iii) சீர்மையின்மை மாற்றம் : *சீர்மையின்மை மாற்றம்* முதல் வகை மற்றும் இரண்டாவது வகை என இரண்டு வகைப்படும். முதல் வகை சீர்மையின்மை மாற்றம் புரிமாற்றத்துடன் மிக நெருங்கிய தொடர்பைப் பெற்றுள்ளது. இருப்பினும், புரிமாற்றத்திற்கு அதன் இயற்பாட்டின் வழிப்படி வரைவிலக்கணம்

கூறும்போது, முதல் வகை சீர்மையின்மை மாற்றத்திற்கு, கரைசலில் தானுகவே நிகழும் எப்பிமெராக்கல் என அதன் தோற்றவழிப்படி வரைவிலக்கணம் கூறப்படுகிறது. எனவே, உருவமைப்பு மாற்றங்களினுல் (அமைப்பு மாற்றங்களைவிட) உண்டாகும் எல்லா புரிமாற்றங்களுமே முதல் வகை சீர்மை யின்மை மாற்றங்களைப் பெற்றிருக்கும் என அறிகிறோம்.

பல எடுத்துக்காட்டுகளில், சீர்மையின்மை மாற்றத்தின்போது ஒரு தனிப்பட்ட தூய டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர் கரைவதோடு மட்டும் அல்லாமல், கரைசலில் டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் ஒரு கலவை உண்டாவதும் மாற்றம் அடைவதும் நிகழ்கின்றன. ஒரு சுழிமாய் அமிலத்தை (±)-A கரைசலில் ஒரு ஒளி சுழற்றும் காரத்துடன், (—)-B சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம். A-யில் எப்பிமெராதலக்கு உட்படும் ஒரு ஒளி சுழற்றும் மையம் இருப்பின், இரண்டையும் கலந்த உடனேயே முதல் வகை சீர்மையின்மை காரணமாகக் கரைசலில் புரிமாற்றத்தைக் கண்டறிய முடியும். இம்முறையின் பொது அடிப்படைக் கருத்தும் இதற்கான ஒரு எடுத்துக்காட்டும் கீழே தரப்பட்டுள்ளன. நீர்த்த அசிட்டோன் கரைசலில், (±) குளோரோ புரோமோமீத்தேன் ஸல்ஃபோனிக் அமிலத்தை அதன் சமான அளவு ஒளி சுழற்றும் 1-ஹைட்ராக்சி-2-அமினே ஹைடிரின்டேனுடன் வினைப்படுத்தியபோது உண்டான கரைசல் புரிமாற்றத்தைக் காட்டிற்று. சமநிலையில் காணப்படும் ஒளி சுழற்சியிலிருந்து

$$2(\pm)\text{-A} + 2(-)\text{-B} \rightarrow \underset{50\%}{(+)\text{-A}.(-)\text{-B}} + \underset{50\%}{(-)\text{-A}.(-)\text{-B}} \rightarrow$$

$$\underset{(50+x)\%}{(+)\text{-A}.(-)\text{-B}} + \underset{(50-x)\%}{(-)\text{-A}.(-)\text{-B}}$$



(ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய)
முதல் வகை சீர்மையின் மாற்றம்

கரைசலில் அமிலத்தின் ஒரு எதிர் வடிவத்தின் உப்பு 81%-ம், மற்றொன்றின் உப்பு 19%-ம் உள்ளன என அறியப்படுகிறது. அமிலம் வெகு எளிதில் அதன் ஈனுலேட் வடிவமாக மாறக் கூடியதாக இருப்பதால் (α-H மிகவும் வீரியத் தன்மையது) டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசத் தொடர்பு கொண்ட இரண்டு உப்புகளும் எப்பிமெராதலில் பங்கு பெறுகின்றன.

ஜேம்சன் மற்றும் டர்னர் ஆகியோரின் கொள்கையின்படி, கரைசலில் நிகழும் மாற்றங்கள் முதல் வகை சீர்மையின்மை மாற்றங்களையும், கரைசலினின்று ஒரு டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர் படிகங்களாக வெளிப்படும் வகையில் நிகழும் மாற்றங்கள் இரண்டாம் வகை சீர்மையின்மை மாற்றங்களையும் குறிக்கும்; பின்னதில் இரண்டு டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களும் கரைசலில் உண்மையாக நிலவியிருக்க வேண்டும் என்ற அவசியம் இல்லை.

சுழிமாய் வடிவங்களின் பண்புகள்

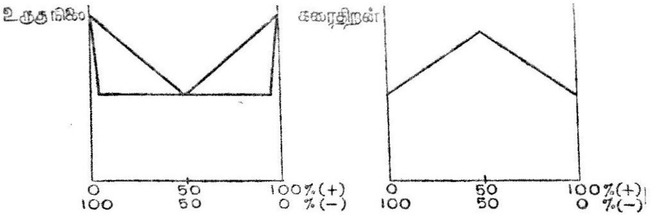
வாயு அல்லது திரவநிலை மற்றும் கரைசலில், ஒரு சுழிமாய் வடிவம் பொதுவாக, சம எண்ணிக்கையில் எதிர் வடிவ மூலக்கூறு களைக் கொண்ட ஒரு சீர்மை கலவையாக (ideal mixture) உள்ளது. எதிர் வடிவங்களின் இயற்புப் பண்புகள் ஒத்திருப்பதால் அவை சுழிமாய் வடிவத்தின் பண்புகளுடனும் ஒத்திருக்கின்றன. சான்றாக, சுழிமாய் வடிவங்களின் கொதிநிலைகள் தூய எதிர் வடிவங்களுக்குரியதை ஒத்துள்ளன; இவை, திரவநிலையில் ஒத்த ஒளி விலகல் எண் மற்றும் அடர்த்தியைப் பெற்றுள்ளன; திரவநிலை யில் அல்லது கரைசலில் ஒத்த புறச்சிவப்பு நிறநிரலைக் காட்டு கின்றன. இவ் வொற்றுமையைத் திண்ம நிலையில் காண முடிவதில்லை.

திண்ம நிலையில், சுழிமாய் வடிவம் மூன்று வெவ்வேறு வடிவங் களில் காணப்படலாம். அவை சுழிமாய் கலவை, சுழிமாய் சேர்மம் மற்றும் சுழிமாய் திண்மக் கரைசல் என்பனவாகும்.

(i) **சுழிமாய் கலவை:** இது (+) மற்றும் (—) ஆகிய இரு எதிர் வடிவங்களினுடைய படிகங்களின் கலவையாகும். இதில் இரண்டு நிலைமைகள் (phases) உள்ளன. இக் கலவையை (±) படிகக் கலவை (conglomerate) என்றும் கூறுவதுண்டு.

சுழிமாய் கலவை (+) மற்றும் (—) வடிவங்களினுடைய படி கங்களின் கலவையாக இருப்பதால், இதன் பண்புகள் பெரும் பாலானவற்றில் தூய எதிர் வடிவங்களுடன் ஒத்து காணப்படு கின்றன. முக்கியமாக, இது X-கதிர்தூள் வரைபடம் மற்றும் திண்ம நிலையில் புறச்சிவப்பு நிறநிரல் ஆகியவற்றிற்குப் பொருந்து

கிறது. இருப்பினும், ஒரு சுழிமாய் கலவை அதன் தூய எதிர் வடிவங்களுக்குரியதைவிடக் குறைந்த உருகு நிலையையும் அதிகக் கரைதிறனையும் பெற்றுள்ளது. சுழிமாய் கலவை மற்றும் அதன் இரண்டு தூய எதிர் வடிவங்களினுடைய உருகு நிலை மற்றும் கரை திறன் வரைபடங்கள் இங்கு தரப்பட்டுள்ளன.



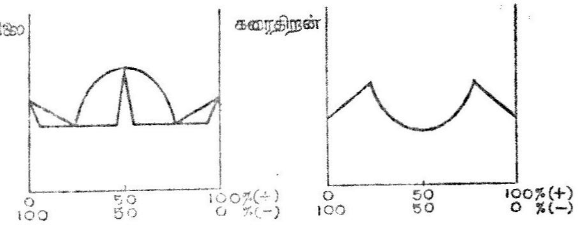
படம் 14. சுழிமாய் கலவைகளின் உருகு நிலை, கரைதிறன் வரைபடங்கள்
(Melting point and solubility diagrams of racemic mixtures)

இங்கு, சுழிமாய் கலவை ஒரு நல்லுருகுக் கலவையை (eutectic mixture) ஒத்துள்ளது; நல்லுருகுக் கலவை 50-50 விழுக்காட்டு இயைபைக் குறிக்கும் இடத்தில் உண்டாகிறது. (±)-சோடியம் அம்மோனியம் டார்டரேட்டை சுழிமாய் கலவைக்கு ஒரு எடுத்துக்காட்டாகக் கூறலாம் (உப்பு நீரிலிருந்து 27°C-க்கும் குறைவான வெப்பநிலையில் படிகமாக்கப் பட்டிருப்பின்).

(ii) சுழிமாய் சேர்மம் : இதில் ஒரு ஜோடி எதிர் வடிவங்கள் ஒரு மூலக்கூறு சேர்மத்தைப்போல சேர்ந்த நிலையில் காணப் படுகின்றன. இதன் படிகத்தின் அலகுக் கூட்டில் (unit cell) (+) மற்றும் (—) மூலக்கூறுகள் சம எண்ணிக்கையில் உள்ளன. இதன் எந்த ஒரு பெரிய படிகத்தையும் சிறிது சிறிதாக பிரித்துக் கொண்டே சென்றால் (அலகுக் கூடு அளவிற்குச் சிறிதாக ஆகும் வரை) கிடைக்கும் துண்டுகள் இரு எதிர் வடிவங்களின் மூலக்கூறுகளையும் சம எண்ணிக்கையில் பெற்றிருப்பதை அறியலாம். இங்கு ஒரே ஒரு திண்ம நிலைமை மட்டும்தான் உள்ளது. இது ஒரு உண்மையான சேர்மம் போன்று இருப்பதால்தான் இதனை சுழிமாய் சேர்மம் என்கிறோம்.

இவை உண்மையான சேர்மங்களாக இருப்பதால், இவை எதிர் வடிவங்களினின்று பெரும்பாலான இயற்புப் பண்புகளில் வேறுபட்டு காணப்படுகின்றன; எடுத்துக்காட்டாக, இவை திண்ம நிலையில் வெவ்வேறு புறச்சிவப்பு நிறநிரல், வெவ்வேறு

X-கதிர் தூள் வரைபடங்கள், வெவ்வேறு உருகு நிலைகள் மற்றும் வெவ்வேறு கரைதிறன்களைப் பெற்றுள்ளன. சுழிமாய் கலவை மற்றும் அதன் இரண்டு எதிர் வடிவங்களினுடைய உருகு நிலை மற்றும் கரைதிறன் வரைபடங்கள் இங்கு தரப்பட்டுள்ளன. சுழிமாய் சேர்மத்தின் உருகு நிலை வளைகோட்டின் உச்ச நிலையில் உள்ளது; இது சில சேர்மங்களுக்குத் தூய எதிர் வடிவங்களுக்கு உரியதைவிட அதிகமாகவும் சில சேர்மங்களுக்குக் குறைவாகவும் இருக்கக்கூடும் (படத்தில் அதிகமாக இருப்பதுதான் காட்டப் பட்டுள்ளது).



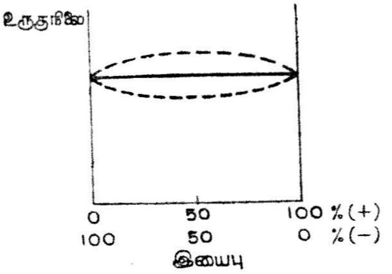
படம் 15. சுழிமாய் சேர்மங்களின் உருகு நிலை, கரைதிறன் வரைபடங்கள்
(Melting point and solubility diagrams of racemic compounds)

ஒரே சுழிமாய் வடிவம் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைக்குக் குறைவான வெப்பநிலையில் கலவையையும் உயர்ந்த வெப்பநிலையில் சேர்மத்தையும் (அல்லது தலைகீழாக) உண்டாக்கக் கூடியதாக உள்ளது. இதற்கான எடுத்துக்காட்டுகள் பல உள்ளன. சோடியம் அம்மோனியம் டார்டரேட் 27°C-க்குக் குறைந்த வெப்பநிலையில் கலவையையும் அதற்கு மேலான வெப்பநிலையில் படிகமாக்கும் போது சுழிமாய் சேர்மத்தையும் உண்டாக்குகிறது. ருபீடியம் டார்டரேட் 40°-க்கும் அதிகமான வெப்பநிலையில் கலவையையும் அதற்கும் குறைந்த வெப்பநிலையில் சேர்மத்தையும் தருகிறது.

(iii) சுழிமாய் திண்மக் கரைசல்: இது எதிர் வடிவங்கள், ஒத்த வடிவுடைமைக் காரணமாக படிகமாக்கலின்போது ஒன்றாகவே வெளிப்படுவதால் உண்டாகும் திண்மக் கரைசல் அல்லது கலந்த படிகமாகும் (mixed crystal). இங்கு திண்மத்தில் மூலக்கூறுகளின் அமைப்பு முறை ஒழுங்கற்றதாக இருக்கும். இதுவும் ஒரு நிலைமை அமைப்பே. இதனைப் போலி (pseudo) சுழிமாய் சேர்மம் என்றும் கூறுவதுண்டு.

இது போன்ற சுழிமாய் திண்மக் கரைசல்கள் எல்லா வகைகளிலும் எதிர் வடிவங்களுடன் ஒத்துள்ளன; சுழிமாய் திண்மக்

கரைசலின் உருகுநிலை மற்றும் கரைதிறன்கூட எதிர் வடிவங்களுக்குரியதுடன் ஒத்துள்ளன; அல்லது மிகச் சிறிய அளவிலேயே வேறுபடுகின்றன. ஒரு சுழிமாய் திண்மக் கரைசலின் உருகு நிலை வரைபடம் இங்கு தரப்பட்டுள்ளது.



படம் 16. சுழிமாய் திண்மக் கரைசலின் உருகு நிலை வரைபடம்.
(Melting point diagram of racemic solid solution)

தடித்த, கிடைமட்டக் கோடு ஒரு சீர்மை எடுத்துக்காட்டிற்கு உரியதாகும். நடைமுறையில், இக்கோடு மேலே அல்லது கீழே பார்த்தபடி வளைவாக (புள்ளிகளால் காட்டப்பட்டுள்ள கோடுகள்) காணப்படும். (±)-காம்ஃபர் ஆக்சைம்-ஐ 130°C-க்கு அதிகமான வெப்பநிலையில் படிகமாக்கினால் சுழிமாய் திண்மக் கரைசல் உண்டாகிறது; இதற்கும் குறைந்த வெப்பநிலையில் சுழிமாய் சேர்மம்தான் கிடைக்கிறது.

சுழிமாய் வடிவத்தின் தன்மையை நிர்ணயிக்கும் முறைகள் [மூன்று சுழிமாய் வடிவங்களையும் வேறுபடுத்திக் காணல்]

(1) ஒரு சுழிமாய் சேர்மத்தை சுழிமாய் கலவை அல்லது திண்மக் கரைசலிலிருந்து வேறுபடுத்திக் காண அதன் திண்மநிலை புறச்சிவப்பு நிறநிரலைத் தூய எதிர் வடிவங்களுக்கு உரியதோடு ஒப்பிட்டுப் பார்க்கலாம். சேர்மம் மட்டும்தான் வேறுபட்ட நிறநிரலைக் காட்டுகிறது.

(2) எதிர் வடிவங்கள் மற்றும் சுழிமாய் வடிவத்தின் அடர்த்திகளை அளந்தறிவது; இவை வேறுபட்டிருப்பின் எடுத்துக்கொண்ட சுழிமாய் வடிவம் சுழிமாய் சேர்மமாகும்.

(3) உருகு நிலை அல்லது கரைதிறன் வரைபடங்களைப் பயன்படுத்தியும் சுழிமாய் வடிவத்தின் தன்மையைக் கண்டறியலாம். ஏதேனும் ஒரு தூய எதிர் வடிவத்தை சுழிமாய் கலவையுடன்

கலப்பது உருகு நிலையை அதிகரிக்கச் செய்கிறது; ஆனால் சுழிமாய் சேர்மத்துடன் இவ்வாறு கலந்தால் உருகு நிலை தாழ்வு அடைகிறது. திண்மக் கரைசலை எடுத்துக் கொண்டால் அதிக மாற்றம் உண்டாவதில்லை.

கரைதிறன் வளைகோடுகளைப் பயன்படுத்தி இதற்கு விளக்கம் கூறுவது கடினம்; எனவே, நடைமுறையில் பயன்படுத்தப்படும் எளிய முறை பின்வருமாறு: சுழிமாய் வடிவத்தின் பூரித கரைசலுடன் ஏதேனும் ஒரு எதிர் வடிவத்தின் சில படிகங்களைச் சேர்த்து, கிடைக்கும் கரைசலை போலாரிமீட்டர் கொண்டு ஆய்ந்தறிய வேண்டும். கரைசல் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைக் காட்டினால், எடுத்துக்கொண்ட சுழிமாய் வடிவம் சேர்மமாகும். கரைசலின் ஒளி சுழற்றும் தன்மை பூஜ்ஜியமாக இருப்பின் சுழிமாய் வடிவம் ஒரு கலவையாகவோ அல்லது திண்மக் கரைசலாகவோ இருக்கும். இச் செயலுக்கான காரணங்கள் பின்வருமாறு: ஒரு சுழிமாய் கலவை அல்லது திண்மக் கரைசலின் பூரித கரைசல் இரண்டு எதிர் வடிவங்களையுமே பூரித நிலையில் பெற்றிருக்கும்; எனவே, இவை சேர்க்கப்படும் எதிர் வடிவத்தைக் கரைப்பது கிடையாது. ஆனால் சுழிமாய் சேர்மத்தின் பூரித கரைசல் சேர்மத்தைப் பொருத்த மட்டும்தான் பூரித நிலையில் உள்ளது. எதிர் வடிவங்களைப் பொருத்தவரை பூரித நிலையில் இல்லை. எனவே, சேர்க்கப்படும் ஏதேனும் ஒரு எதிர் வடிவம் இதில் கரைகிறது; ஒளி சுழற்சி காட்டப்படுகிறது.

(4) சுழிமாய் வடிவங்களை வேறுபடுத்திக் காண்பதற்கு X-கதிர் படிக வரையி (crystallography) வாயிலாக அலகுக் கூடு ஆயந்தறியப் படுகிறது. சேர்மத்தினுடைய அலகுக் கூடு சம எண்ணிக்கையில் எதிர் வடிவ மூலக்கூறுகளைப் பெற்றுள்ளது; ஆனால் சுழிமாய் கலவை அல்லது திண்மக் கரைசலில் அலகுக் கூடு ஏதேனும் ஒரு எதிர் வடிவத்தின் மூலக்கூறுகளை மட்டும்தான் பெற்றிருக்கிறது.

சுழிமாய் வடிவங்களைப் பிரித்தல் (Resolution of racemic modifications)

ஒரு பொருளின் சுழிமாய் வடிவத்திலிருந்து அதன் எதிர் வடிவங்களைத் தனித்தனியாகப் பிரித்தெடுக்கப் பயன்படுத்தப் படும் முறையை சுழிமாய் வடிவத்தைப் பிரித்தல் என்கிறோம். இம்முறை நடைமுறை முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாக உள்ளது; ஏனெனில், தொகுப்பு முறையில் ஒளி சுழற்றும் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கும்போது பொதுவாக சுழிமாய் வடிவங்களே கிடைக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ப்புரப்பியோனிக் அமிலத்தை

புரோமினேற்றம் அடையச் செய்தால் *dl*-α-புரோமோ ப்புரப்பியோனிக் அமிலம்தான் கிடைக்கிறது. சுழிமாய் வடிவத் திலுள்ள எதிர் வடிவங்கள் ஒத்த இயற்புப் பண்புகளைப் பெற்றிருப்பதால், அவற்றை பின்ன காய்ச்சி வடித்தல், பின்ன படிகமாக்கல் போன்ற சாதாரண முறைகளினுல் தனித்தனியாகப் பிரிக்க முடிவதில்லை. எனவே, சில சிறப்பான முறைகள் கையாளப்படுகின்றன.

(1) படிகங்களை கைகொண்டு பிரித்தல் முறை (Mechanical separation of crystals): எடுத்துக்கொண்ட சுழிமாய் வடிவம் கலவையாக இருப்பின் அது (+) மற்றும் (—) வடிவங்களின் படிகங்களைப் பெற்றிருக்கும். படிகங்கள் பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்புடன் காணப்படும். இவ்விரு வகைப் படிகங்களை உருப் பெருக்கியின் துணைகொண்டு இடுக்கியால் தனித்தனியாகப் பிரித்து விடலாம். இம்முறையில் முதன் முதலாக சுழிமாய் கலவையைப் பிரித்தவர் லூயி பாஸ்டர் (1848) ஆவர். பாஸ்டர் (+)-(—)-டார்டாரிக் அமிலங்களை இம் முறையில்தான் பிரித்தார். இவர், டார்டாரிக் அமில சுழிமாய் கலவையிலிருந்து சோடியம் அம்மோனியம் டார்டரேட் கரைசலைத் தயாரித்து, பின் அக்கரைசலைப் படிகமாக்கலுக்கு உட்படுத்தி, சோடியம் அம்மோனியம் டார்டரேட்டின் (+) மற்றும் (—) வடிவங்கள் கலந் துள்ள இரண்டு வகையான ஹெமிஹெட்ரல் படிகங்களைத் தயாரித்தார். பின் படிக் கலவையிலிருந்து சோடியம் அம்மோனியம் டார்டரேட்டின் இரு வகையானப் படிகங்களை இடுக்கியின் உதவியால் தனித்தனியாகப் பிரித்து அவற்றை கரையாத பேரியம் உப்புகளாக மாற்றினுர். பின்னர் பேரியம் உப்புகளுடன் அமிலத்தைச் சேர்த்து, டார்டாரிக் அமிலத்தின் இரண்டு எதிர் வடிவங்களையும் தனித்தனியாகப் பெற்ருர்.

இம்முறையை நடைமுறையில் கையாளுவது பின்வரும் காரணங்களினுல் சிரமமாக உள்ளது: (i) இம்முறையை சுழிமாய் சேர்மங்கள் அல்லது சுழிமாய் திண்மக் கரைசல்களுக்குப் பயன் படுத்த முடியாது; (ii) கலவையிலுள்ள எதிர் வடிவங்களின் படி கங்கள் வேறுபடுத்தி அறியக்கூடிய அளவிற்குத் தெளிவாக, கண்ணுக்குப் புலனுகக் கூடியவைகளாக இருக்க வேண்டும்; (iii) கலவையின் இடைநிலை வெப்பநிலைக்குக் குறைவான வெப்ப நிலையில் படிகமாக்குதலை நடத்துவது அவசியம். எடுத்துக்காட் டாக, சோடியம் அம்மோனியம் டார்டரேட் சுழிமாய் கலவையின் இடைநிலை வெப்பநிலை 27° ஆகும். இதற்கு அதிகமான வெப்ப

நிலையில் சுழிமாய் சேர்மம்தான் படிகங்களாக வெளிப்படும். இச் சேர்மத்திலிருந்து இம்முறையில் எதிர் வடிவங்களைப் பிரித்தெடுப்பது என்பது முடியாத காரியமாகும்.

(2) ஒருவகை படிகமாதலை தூண்டும் முறை (Preferential crystallisation by inoculation): ஒரு சுழிமாய் கலவையின் அதிபூரித கரைசலுடன் ஏதேனும் ஒரு எதிர் வடிவத்தின் தூய ஒரு படிகத்தைச் சேர்த்தால், படிகம் பெரிதாக வளர்ந்து அந்த எதிர் வடிவம் கலவையினின்று தனியாகப் பிரிந்து விடுகிறது. படிகமாதலைத் தூண்டுவதற்கு, இரண்டு எதிர் வடிவங்களில் ஒன்று கூட கிடைக்கவில்லை என்ருல் அப்போது வேறொரு ஒளி சுழற்றும் பொருளின் படிகத்தையும் பயன்படுத்த முடிகிறது. எடுத்துக் காட்டாக, (+)-சோடியம் அம்மோனியம் டார்டரேட் வடிவத்தை சுழிமாய் வடிவக் கரைசலிலிருந்து படிகமாகும்படிச் செய்வதற்கு (+) உப்பின் ஒரு படிகத்தைப் பயன்படுத்தமுடிவதோடு, (—)-அஸ்பாரஜின், $H_2NCOCH_2CH(NH_2)COOH$, என்ற பொருளையும் பயனுக்க முடிகிறது.

(3) உயிர்வேதியியல் முறை (Biochemical method): இம்முறையில், சுழிமாய் வடிவத்திலிருந்து ஒளி சுழற்றும் வடிவங்களைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு பாக்டீரியா, ஈஸ்டு, பூஞ்சக் காளான் (moulds) போன்ற நுண்ணிய அங்கக உயிரினங்கள் தேவைப்படுகின்றன. இவை ஒரு பொருளின் எதிர் வடிவங்களில் ஒன்றை மட்டும் சிறப்பாக அழிக்கக்கூடிய தன்மையைப் பெற்றுள்ளன. இம்முறையைக் கண்டறிந்தவர் பாஸ்டர். இவர் பென்சிலியம் கிளாக்கம் (pencillium glaucum) காளானை சுழிமாய் அம்மோனியம் டார்டரேட்டில் வளரவிட்டபோது, *d*-அம்மோனியம் டார்டரேட் மட்டும் அழிந்து விடுகிறது என்பதைக் கண்டறிந்தார். இது போன்றே, (—)-க்ளுக்கோஸ் இருக்கும் நிலையில் (+)-க்ளுக்கோஸை மட்டும் கொதிக்கச் செய்ய ஈஸ்ட் பயன்படுகிறது என்பதை ஃபிஸ்ஷர் கண்டறிந்தார். இரண்டு விதமான பூஞ்சக் காளான்களை தனித்தனியான கரைசலில் சேர்த்து (+) மற்றும் (—) ஆகிய இரண்டு ஐசோமெர்களையும் தனித்தனியாகப் பெறலாம். எடுத்துக்காட்டாக, (±)-மாண்டலிக் அமிலத்தின் உப்புக் கரைசலில் பென்சிலியம் கிளாக்கம் காளானைச் சேர்த்தால் அது (—) எதிர் வடிவத்தை மட்டும் அழித்து விட்டு (+) எதிர் வடிவத்தை விட்டு விடுகிறது; தனியாக அதே கரைசலில் சேக்ரோமைஸெஸ் எலிப்சோடியஸ் (sacharomyces ellipsodieus) என்ற வேறொரு காளானைச் சேர்த்தால், அது (+) எதிர் வடிவத்தை அழித்துவிட்டு (—) எதிர் வடிவத்தை விட்டுவிடுகிறது.

இம்முறைக்கு உயிர்வேதியியல் முறை என்ற தலைப்பைக் கொடுத்து, சுழிமாய் வடிவத்தைப் பிரிக்கக் கையாளப்படும் பிற முறைகளிலிருந்து இதனை வேறுபடுத்தியிருப்பது சிறப்பாகத் தோன்றவில்லை. ஒரு வகையில் நோக்கினால், பெரும்பாலும் எல்லா முறைகளுமே உயிர்வேதியியல் முறைகளே ஆகும். ஏனெனில், சுழிமாய் வடிவத்தைப் பிரிக்கக் கையாளப்படும் முறைகளில் பயன்படுத்தப்படும் பொருள்களில் பெரும்பாலானவை இயற்கை வழியில் வந்தவையே. கைகொண்டு பிரித்தல் முறையில் மட்டும்தான் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய எவ்விதக் கரணியும் தேவைப்படுவதில்லை ; ஆனால் இம்முறைக்கும், எல்லா உயிர்வேதியியல் அமைப்புகளையும்விட மிகவும் அதிகமாக வளர்ந்த அமைப்பான மனிதனின் உதவி தேவைப்படுகிறது !

உயிர்வேதியியல் முறையில் பிரித்தல் சில தீமைகளைப் பெற்றுள்ளது :

(i) நீர்த்த கரைசல்களைப் பயன்படுத்தியாக வேண்டும்; எனவே, கிடைக்கும் பொருளின் அளவுகள் மிகவும் குறைவாக இருக்கும்.

(ii) இரண்டு எதிர் வடிவங்களில் ஒன்று அழிக்கப்படுகிறது; ஒரு வடிவத்தை அழித்துதான் வேறொரு வடிவத்தைப் பெற முடிகிறது.

(iii) எந்த உயிர்ப் பொருள் நமக்கு வேண்டாத ஐசோமெரை அழிக்கக் கூடியதாக இருக்கும் என்பதனைக் கண்டறிய வேண்டியுள்ளது.

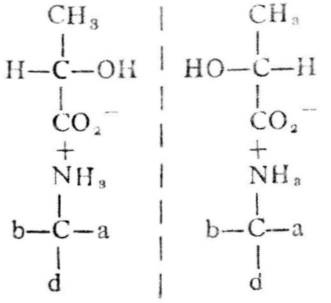
(4) டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களாக மாற்றும் முறை : இம்முறை சுழிமாய் வடிவத்திலுள்ள ஒளியியல் ஐசோமெர்களை டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களாக மாற்றுவதை அடிப்படையாகக் கொண்டு அமைந்துள்ளது. ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஒரு காரத்தை (பிரிக்க உதவும் கரணி) ஒரு சுழிமாய் அமிலத்துடன் சேர்த்தால், இரண்டு டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெரிச உப்புகள் உண்டாகின்றன :

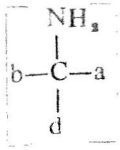
$$\left.\begin{array}{l}(+)\text{ அமிலம்}\\(-)\text{ அமிலம்}\end{array}\right\} + (+)\text{காரம்} \longrightarrow \begin{array}{c}(+)\text{அமிலம் }(+)\text{ காரம் I}\\+\\(-)\text{ அமிலம் }(+)\text{ காரம் II}\end{array}$$

சுழிமாய் கலவை

உப்புக்கள் I-ம், II-ம் எதிர் வடிவங்கள் அல்ல ; இவை பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைப் பெற்றிருப்பதில்லை. இதனை

விளக்குவதற்கென்று கீழே தரப்பட்டுள்ள எடுத்துக்காட்டினை நோக்குக.





= (—) அமீனைக் குறிக்கும்

(—)-லாக்டிக் அமிலத்தின் (—)-அமீன் உப்பு
A

(+)-லாக்டிக் அமிலத்தின் (—)-அமீன் உப்பு
B

அமைப்புகள் *A*-மற்றும் *B*-யை நோக்கினால், ஒரு அமைப்பின் மேற்பகுதியும் மற்றொரு அமைப்பின் மேற்பகுதியும்தான் பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைக் கொண்டுள்ளன ; கீழ்ப்பகுதிகளில் இத் தொடர்பு இல்லை (படத்தைக் கவனிக்க). எனவே, இவ்விரண்டு டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களும், டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் பண்புகளில் வேறுபட்டுள்ளன என அறிவோம்; எனவே, பண்புகளில் காணப்படும் வேற்றுமையைப் பயன்படுத்தி அவற்றைப் பிரிக்கலாம். டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களைப் பிரிப்பதற்கு காய்ச்சி வடித்தல், வண்ணப் படிவுப்பிரிகை (chromatography) போன்ற முறைகள் பயன்பட்ட போதிலும், பின்ன படிகமாக்கல் முறையே மிகவும் சிறந்ததாக உள்ளது.

டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களை பின்ன படிகமாக்கல் முறையில் பிரித்த பிறகு, அவற்றை கனிம அமிலங்களுடன் வினைப்படுத்தி, (பிரிக்கப்பட வேண்டியது சுழிமாய் அமிலமாக இல்லாமல் காரமாக இருப்பின் கனிம காரங்களுடன் வினைப் படுத்த வேண்டும்), ஒளியியல் ஐசோமெர்களைப் பெறலாம். இனி, ஒரு கரிம காரத்தின் சுழிமாய் கலவையைப் பிரிப்பதற்காக, (+)-அல்லது (—)-டார்டாரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தும் முறையைக் காண்போம்.

(+) காரம்
(—) காரம் } + (+)-டார்டாரிக் அமிலம்

→ (+) (+)-டார்டரேட்
\+
சுழிமாய் கலவை (—) (+)-டார்டரேட் } — பின்ன படிகமாக்கல் முறையில் பிரித்தல்

(+) (+)-டார்டரேட் ↓ NaOH → (+) காரம் + சோடியம் டார்டரேட்

(—) (+)-டார்டரேட் ↓ NaOH → (—) காரம் + சோடியம் டார்டரேட்

சுழிமாய் கலவையைப் பிரிக்க உதவும் பிரிக்கும் கரணி (resolving agent) சிறந்ததாக இருக்க வேண்டுமானால் அது பின்கண்ட நிபந்தனைகளை நிறைவேற்றக் கூடியதாக இருக்க வேண்டும்.

(1) பிரிக்கும் கரணியும் பிரிக்கப்பட வேண்டிய பொருளும் கூடுவதால் உண்டாகும் சேர்மம் எளிதின் உண்டாகக் கூடியதாகவும் அதே சமயத்தில் எளிதில் முறியக் கூடியதாகவும் இருக்க வேண்டும்.

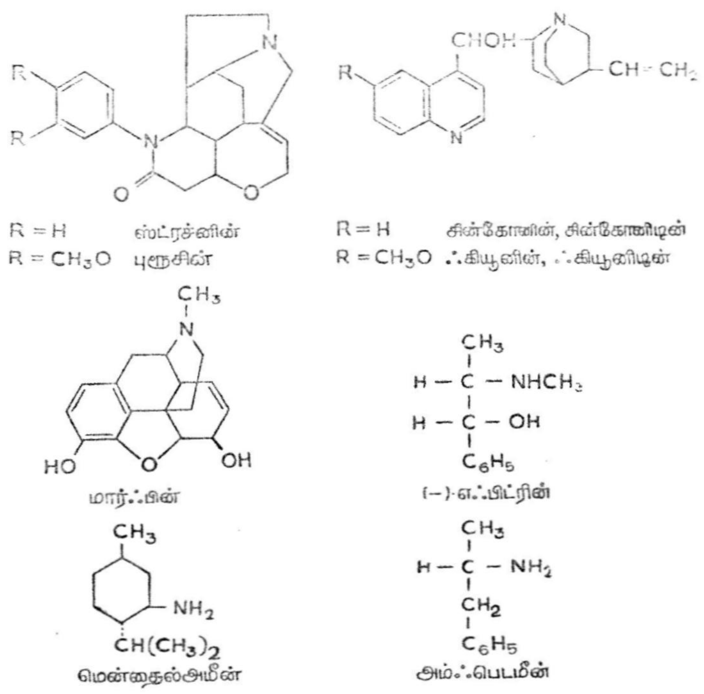
(2) பிரிக்கும் கரணிக்கும் பிரிக்கப்பட வேண்டிய பொருளுக்கும் இடையேயான சேர்மம் நன்கு படிக வடிவுடையதாக இருக்க வேண்டும்; மேலும், உண்டாகும் இரு டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களும் கரைதிறனில் போதுமான அளவிற்கு வேறுபட்டிருக்க வேண்டும்.

(3) பிரிக்கும் கரணி எளிதின் தயாரிக்கப்படக் கூடியதாகவோ அல்லது மலிவானதாகவோ அல்லது பிரித்தல் முடிந்த பிறகு எளிதின் மீட்கப்படக் கூடியதாகவோ இருக்க வேண்டும்.

(4) (மிகவும் இன்றியமையாததாக இல்லா விட்டாலும்) பிரிக்கும் கரணி ஒளி சுழற்றும் இயல்பில் தூயதாக இருக்க வேண்டும்.

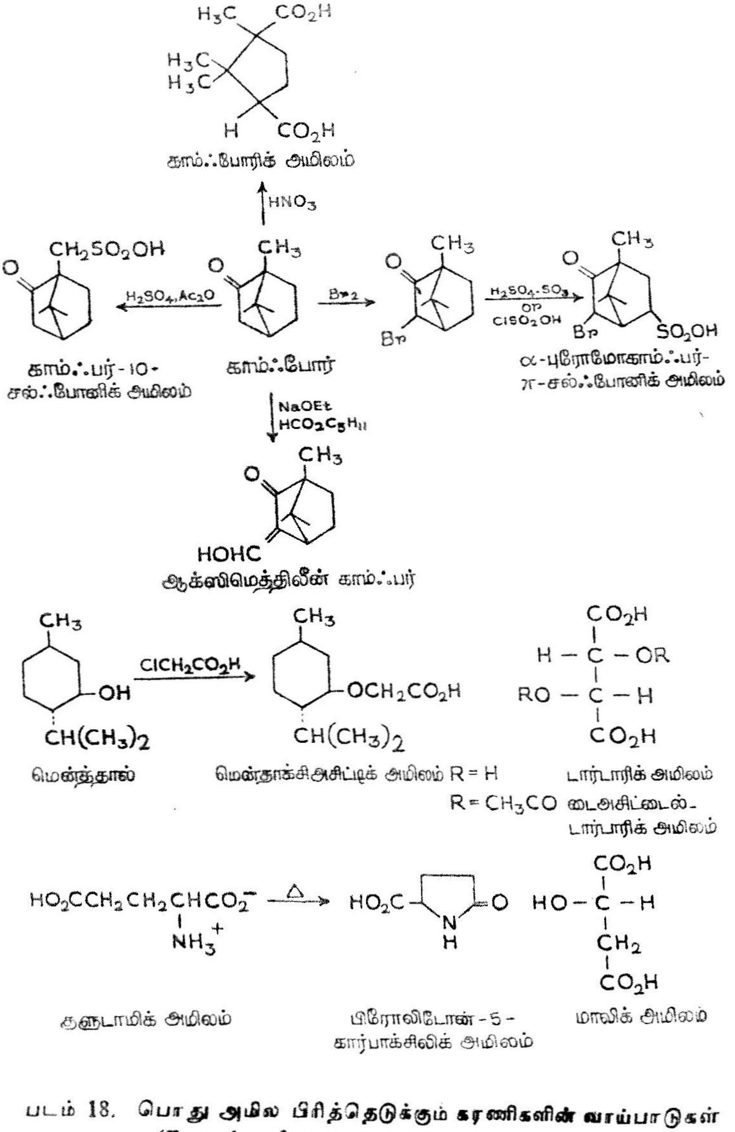
இனி, பின்வரும் பத்திகளில் கரிமச் சேர்மங்களின் சில குறிப்பிட்ட வகைகளைப் பிரித்தெடுப்பது எவ்வாறு என்று கவனிப்போம்.

(i) அமிலங்கள்: அமில சுழிமாய் கலவைகளைப் பிரிப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் ஒளி சுழற்றும் காரங்கள் முக்கியமாக அல்கலாய்டுகளாக உள்ளன. அவை: ப்ரூசின் (brucine), ஸ்ட்ரச்சனின் (strychnine), சின்கோனின் (cinchonine), க்யுனின் (quinine), க்யுனிடின் (quinidine), சின்கோனிடின் (cinchonidine), மார்ஃபின் (morphine) மற்றும் எஃபிட்ரின் (ephedrine). இங்கு காட்டப்பட்டுள்ள இவற்றின் வாய்பாடுகளைக் காண்க.



படம் 17. பொது கார பிரித்தெடுக்கும் கரணிகளின் வாய்பாடுகள்
(Formulas of common basic resolving agents)

(ii) காரங்கள்: கார சுழிமாய் கலவைகளைப் பிரித்தெடுக்க பல ஒளி சுழற்றும் அமிலங்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டு: டார்டாரிக் அமிலம், காம்ஃபர்-10-சல்ஃபோனிக் அமிலம் மற்றும் முக்கியமாக α-புரோமோ காம்ஃபர்-π-சல்ஃபோனிக் அமிலம். இவ்வகை அமிலப் பிரிப்பு கரணிகளின் வாய்பாடுகள் சில காட்டப்பட்டுள்ளன.



படம் 18. பொது அமில பிரித்தெடுக்கும் கரணிகளின் வாய்பாடுகள்
(Formulas of common acid resolving agents)

(iii) ஆல்கஹால்கள் : சக்சினிக் அல்லது தாலிக் நீரிலியைப் பயன்படுத்தி ஆல்கஹால்கள் அமில எஸ்டர் பெறுதிகளாக

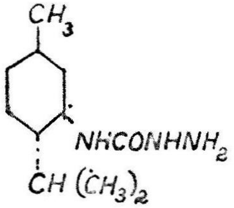
மாற்றப்படுகின்றன. இனி, (+) மற்றும் (—) வடிவங்களை சம மூலக்கூறு அளவுகளில் பெற்றிருக்கும் அமில எஸ்டர், அமிலங்களுக்குக் கையாண்ட முறையிலேயே பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

சுழிமாய் ஆல்கஹால்களை, டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர் உண்டாதல் முறையில், ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய, அசைல் குளோரைடுகளுடன் வினைப்படுத்தி எஸ்டர்களை உண்டாக்கி அல்லது ஐசோசயனேட்டுகளுடன் வினைப்படுத்தி யூரீத்தேன்களை உண்டாக்கியும், பிரித்தெடுக்கலாம்.

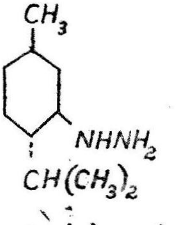
$$ROCH_2COCl + R'OH \longrightarrow ROCH_2COOR' + HCl$$
$$RNCO + R'OH \longrightarrow RNHCOOR'$$

இங்கு R என்பது (—)-மென்த்தைல் உறுப்பைக் குறிக்கும்.

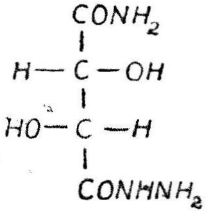
(iv) **ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள்:** கார்பனைல் தொகுதியைக் கொண்ட இச் சேர்மங்களைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஹைட்ரஸின்கள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டு: (—)-மென்த்தைல் ஹைட்ரஸின்.



மென்த்தைல் செமிகார்பஸைடு



மென்த்தைல்-ஹைட்ரஸின்



டார்ட்ராமிடிக் அமில ஹைட்ரஸைடு

மென்த்தைல் செமிகார்பஸைடு, டார்ட்ராமிடிக் அமில ஹைட்ரஸைடு ஆகிய சேர்மங்களையும் பயன்படுத்தலாம். இவை கார்பனைல் சேர்மங்களுடன் வினைபுரிந்து உண்டாக்கும் சேர்மங்கள் எல்லாம் ஹைட்ரஸோன் வகையைச் சேர்ந்தவை.

(v) **அமினோ அமிலங்கள்:** இரு முனையி பண்பு காரணமாக, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய அமிலங்கள் அல்லது காரங்களைப் பிரிக்கும் கரணிகளாகப் பயன்படுத்தி, அமினோ அமிலங்களைப் பிரிக்க முடிவதில்லை. சில விதி விலக்குகள் உள; எடுத்துக், காட்டாக, காம்ஃபர்-10-சல்ஃபோனிக் அமிலத்தைப் (மிக வீரிய அமிலம்) பயனாக்கி ஃபீனைல்கிளைசின், $C_6H_5CH(NH_2)COOH$. பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளது. இருப்பினும், பொதுவாக, அமினோ

அமிலங்கள் அவற்றின் அசைல் பெறுதிகளாக மாற்றப்பட்டு பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, எமில் ஃபிஸ்ஷர் அலனின் சேர்மத்தை அதன் பென்சாயில் பெறுதி வடிவில் பிரித்தெடுத்தார். புரூசின் உப்பைப் படிகமாக்கியபோது (—)-அலனி

$$\underset{\text{N-பென்சாயல் அலனின்}}{C_6H_5CONHCH(CH_3)COOH} \qquad \underset{\text{N-ஃபார்மைல் அலனின்}}{HCONHCH(CH_3)COOH}$$

னுடைய பென்சாயல் பெறுதியும், ஸ்ட்ரிச்னின் உப்பைப் படிகமாக்கியபோது (+)-அலனினுடைய பெறுதியும் கிடைத்தன. பிரித்தெடுக்கப்பட்ட பெறுதியிலிருந்து பென்சாயல் தொகுதியை அமில நீராற் பகுப்பு முறையில் நீக்கியபோது, சுழிமாய்தல் ஓரளவிற்கு நிகழ்ந்தது. (சீர்மையற்ற கார்பனுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அடுத்துள்ள கார்பனைல் தொகுதியினால் கிளர்வு பெறுவதை நோக்குக.) ஃபார்மைல் பெறுதியைப் பிரித்தெடுக்கப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் இச்சிரமம் போக்கப்பட்டது. ஃபார்மைல் தொகுதியை நீக்குவது மிகவும் மென்மையான சூழ்நிலைகளில் நிகழ்த்தப்படுகிறது; இவ்விதம் செய்வதால் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட பொருள் சுழிமாய் செயலுக்கு உட்படுத்தப் படுவதில்லை.

(vi) பரப்புக் கவர்ச்சி முறை (Chromatography method): இம்முறையில், ஒரு சுழிமாய் கலவையைப் $(\pm)$-X பிரிப்பதற்கு, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஒரு பரப்புக் கவர்ச்சிப் பொருளைப் (—)-A (adsorbant) பயன்படுத்தினால் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே ஊன்றுகை நிகழ்ந்து (—)-A.(—)-X, (—)-A.(+)-X ஆகிய டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் உண்டாகின்றன; இவை சம அளவில் நிலையானவை அல்ல; அதாவது ஓர் எதிர் வடிவம் (குறைந்த வலுவுடன் ஊன்றும் தன்மையுடையது) மற்றொன்றை விட வேகமாகக் கவர்ச்சி பத்தியினூடே (column) ஊடுருவிச் செல்கிறது. இவ்வாறு செய்வதன் மூலம் பகுதியளவிற்கு சுழிமாய் கலவைபிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ஹேண்டாஸ லாக்டோஸை பரப்புக் கவர்ச்சிப் பொருளாகக் கொண்டு காம்ஃபர் பெறுதியின் சுழிமாய் கலவையைப் பிரித்துக் காட்டினார்.

ஜேமிசன் மற்றும் டர்னர் என்பவர்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பொருளை பரப்புக் கவர்ச்சிப் பொருளாகப் பயன்படுத்தாமலேயே பரப்புக் கவர்ச்சிப் பிரிப்பு முறையை நிகழ்த்தி காட்டினர். இவர்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற அலுமினா

பத்தியை பரப்புக் கவர்ச்சிப் பொருளாகக் கொண்டு, (—)-மென்த்தைல் (±)-மாண்டலேட்டின் டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களைத் தேர்ந்து கவரும் முறையில் பகுதியளவில் பிரித்தனர். இம்முறையை மேற்கூறிய முறையினின்று வேறு படுத்திக் காணவேண்டும்.

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஒரு பரப்புக் கவர்ச்சிப் பொருளை பயன்படுத்துவதைவிட, ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற ஒரு பரப்புக் கவர்ச்சிப் பொருளை ஓர் ஒளி சுழற்றும் சேர்மத்துடன் வினைப்படுத்தி, இரண்டு எதிர் வடிவங்களில் ஒன்றை மட்டும் தேர்ந்து கவரும் திறனை அதன் பரப்பு பெறுமாறு செய்து அதனை பத்தியாகப் பயன்படுத்தவும் செய்யலாம். எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் சிலிக்கேட்டை (+)-காம்ஃபர் சல்ஃபோனிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்து பெறப்பட்ட சிலிக்கா ஜெல் பத்தி, (—)-காம்ஃபர் சல்ஃபோனிக் அமிலத்தைவிட (+)-காம்ஃபர் சல்ஃபோனிக் அமிலத்தையே தேர்ந்து அதன் பரப்பில் ஊன்றிக் கொள்கிறது. இதுபோன்ற பத்தியினூடே (±)-காம்ஃபர் சல்ஃபோனிக் அமிலத்தைச் செலுத்தினால் தப்பி வரும் முதல் கரைசலில் (first eluate) (—) வடிவம் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது.

பத்தி பரப்புக் கவர்ச்சி முறையை ஒத்த காகித பரப்புக் கவர்ச்சி (paper chromatography) முறையில் எண் 4 வாட்மேன் வடிதாளைப் பயன்படுத்தி (±)-2-, 3-டைஹைட்ராக்சி-β-ஃபீனைல் அலனீன்,

$$2\text{-}, 3\text{-}(OH)_2C_6H_3CH_2CH(NH_2)COOH$$

இருவகை தெளிவான புள்ளிகளாகப் (spots) பிரித்தெடுக்கப் பட்டுள்ளது.

வினாக்கள்

1. சுழிமாய் வடிவம் என்பது என்ன?
2. சுழிமாய் வடிவங்களை உண்டாக்கும் முறைகள் யாவை? ஒவ்வொன்றையும் ஓர் எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்கு.
3. குறிப்பு எழுதுக :—
   (i) இட-வலபுரி சமநிலையாக்கல் ;
   (ii) எப்பிமெராக்கல் ;
   (iii) புரிமாற்றம் ;
   (iv) சீர்மையின்மை மாற்றம்.

4. சுழிமாய் வடிவம் பெற்றுள்ள மூன்று வெவ்வேறு வடிவங்கள் யாவை? ஒவ்வொன்றினுடைய பண்பையும் விவரி.

5. மூன்று சுழிமாய் வடிவங்களையும் எவ்வாறு வேறுபடுத்திக் காண்பாய்?

6. சுழிமாய் வடிவங்களைப் பிரித்தெடுக்கப் பயன்படுத்தும் முறைகளை விவரி.

7. ப்புரொப்பியோனிக் அமிலத்தை புரோமினேற்றம் பெறச் செய்தால் சுழிமாய் α-புரோமோ ப்புரொப்பியோனிக் அமிலம் தான் கிடைக்கிறது. இதனைக் காரணத்துடன் விளக்கு.

8. அட்ரோலாக்டிக் அமிலம் இட-வலபுரி சமநிலையாதலுக்கு உட்படுவதில்லை; இதற்கான காரணம் யாது?

5. சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தல் (Asymmetric Synthesis)

பகுதியளவில் சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தல் (Partial asymmetric synthesis)

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய சேர்மங்களை, சீர்மைத் தன்மை கொண்ட சேர்மங்களிலிருந்து சாதாரண சோதனைச்சாலை தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்க முற்படும்போது, பொதுவாக சுழிமாய் கலவைகளே கிடைக்கின்றன. அசெட்டால்டிஹைடி லிருந்து லாக்டிக் அமிலத்தைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கும் போது, (+), (—) ஆகிய இரண்டு லாக்டிக் அமிலங்களும் சம அளவில் உண்டாகின்றன என்பதை மூன்ருவது அத்தியாயத்திலேயே கண்டோம் (ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைக் கொண்ட சேர்மங்கள் பகுதி). இருப்பினும், சில நிபந்தனைகளைக் கொண்டு, சீர்மைத் தன்மையுடைய ஒரு சேர்மத்திலிருந்து, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய (சீர்மையற்ற) ஒரு சேர்மத்தைத் தயாரிக்க முடிகிறது; இதற்கு ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஒரு பொருள் தேவைப்படுகிறது. இவ்வாறு, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஒரு சேர்மத்தைக் கொண்டு, ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிராத ஒரு சேர்மத்திலிருந்து, ஒளி சுழற்றும் தன்மையையுடைய ஒரு சேர்மத்தைத் தயாரிக்கும் முறையைச் சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தல் என்கிறோம். இனி, இதற்கான சில எடுத்துக் காட்டுகளைக் காண்போம்.

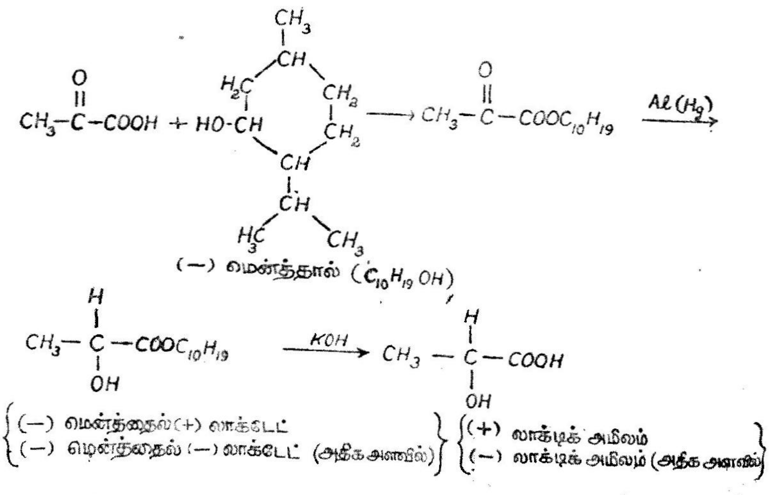
ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற பைருவிக் அமிலத்திலிருந்து ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய லாக்டிக் அமிலத்தைப் பெறலாம். பைருவிக் அமிலத்தைச் சாதாரண நிலையில் ஒடுக்கம் பெறச் செய்தால் லாக்டிக் அமிலத்தின் சுழிமாய் கலவைதான் கிடைக்

கிறது. பைருவிக் அமிலத்தின்

$$CH_3-\overset{\overset{\large O}{|}}{C}-COOH \xrightarrow{2[H]} CH_3-\underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}}-COOH + CH_3-\underset{\underset{\large OH}{|}}{\overset{\overset{\large H}{|}}{C}}-COOH$$

லாக்டிக் அமில சுழிமாய் கலவை

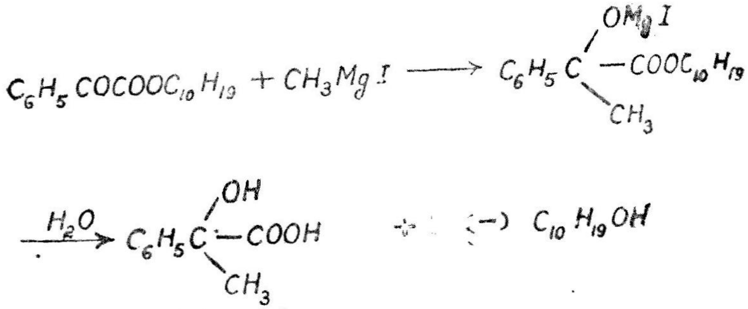
கார்பனைல் தொகுதி ஒடுக்கம் அடையும்போது, சம அளவில் எதிர் எதிரான கொள்ளிடத் திசைகளில் (opposite steric directions) ஒடுக்கம் பெற்று லாக்டிக் அமிலத்தின் சுழிமாய் கலவையை உண்டாக்குகிறது. ஆனால், பைருவிக் அமிலத்தை ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய (—)-மென்த்தாலுடன் வினைபுரியச் செய்து எஸ்டரைத் தயாரித்து, அதை ஒடுக்கம் பெறச் செய்தால், மேலே குறிப்பிட்டபடி சமமான அளவில் எதிர் எதிரான கொள்ளிடத் திசைகளில் ஒடுக்கம் நிகழ்வதில்லை; மாறாக, (—)-லாக்டிக் அமிலத்தின் எஸ்டரை அதிகமாகக் கொண்ட ஒரு கலவை உண்டாகிறது. அக்கலவையை KOH கரைசலைக் கொண்டு நீராற் பகுத்து (—)-மென்த்தாலை நீக்கி, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய கலவையைப் பெறலாம். இதில் (+)-லாக்டிக் அமிலத்தைவிட (—)-லாக்டிக் அமிலம் அதிகம் கலந்து காணப்படுகிறது. எனவே, கார்பனைல் தொகுதியில் ஒடுக்கம் நிகழ்வது ஒரு கொள்ளிடத் திசையில் மட்டும் அதிகமாக நடந்திருக்க வேண்டும் என அறிகிறோம்.



பென்சாயல் ஃபார்மிக் அமிலத்திலிருந்து, C_6H_5—CO—COOH, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய மாண்டலிக் அமிலத்தைப்

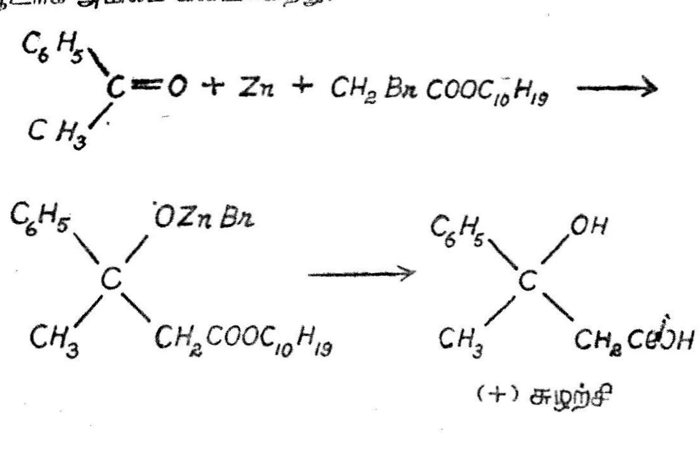
பெறுவது சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தலுக்கு மற்றொரு எடுத்துக்காட்டாகும். இங்கும் (—)-மென்த்தால் பயன்படுத்தப் படுகிறது. பென்சாயல் ஃபார்மிக் அமிலத்தைச் சாதாரணமாக ஒடுக்கம் அடையச் செய்தால் கிடைப்பது மாண்டலிக் அமிலத்தின் சுழிமாய் கலவையே; ஆனால், மேலே கண்டவாறு அமிலத்தை (—)-மென்த்தால் கொண்டு எஸ்டராக்கி பின் ஒடுக்கம் பெறச் செய்து நீராற் பகுத்தால் ஒளியைச் சிறிதளவு இடப்பக்கமாகச் சுழற்றும் மாண்டலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

பென்சாயல் ஃபார்மிக் அமிலத்தின் (—)-மென்த்தைல் எஸ்ட்டரை மீத்தைல் மக்னீசியம் அயோடைடுடன் (கிரிக்னார்டு கரணி) வினைபுரியச் செய்தால் ஒளியைச் சிறிது இடப்பக்கமாகச் சுழற்றும் அட்ரோலாக்டிக் அமிலம் உண்டாகிறது.



(—) சுழற்சி

அசிட்டோஃபினோன் சேர்மத்தை (—)-மென்த்தைல் புரோமோ அசிட்டேட் மற்றும் துத்தநாகத்துடன் சேர்த்து வினைபுரியச் செய்தால் (ரிஃபர்மட்ஸ்கி வினை) (+)-β-ஹைட்ராக்சி-β-ஃபீனைல் புயூட்ரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



(+) சுழற்சி

பென்சால்டிஹைடு,[1] C_6H_5CHO, மற்றும் ஹைட்ரஜன் சயனைடை ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய (—)-க்குனிடின் (quinidine) முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்து ஒளியைச் சிறிது வலப்பக்கமாகச் சுழற்றும் மாண்டலிக் அமிலத்தைப் பெறுவது சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தலுக்கு மற்றுமொரு எடுத்துக்காட்டாகும்.

$$C_6H_5\text{—}CHO + HCN \rightarrow C_6H_5CHOH\text{—}CN \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CHOHCOOH$$

(+)-மாண்டலிக் அமிலம்

இதுவரை எல்லா எடுத்துக்காட்டுகளிலும் சீர்மையற்ற சேர்மங்களைத் தொகுப்பிப்பதற்கு ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய கரணிகள் தேவைப்படுவதைக் கவனிக்க.

சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பிக்கும் தனிமுறை (Absolute asymmetric synthesis)

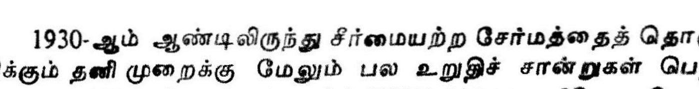
தாவரங்களிலும் விலங்குகளிலும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பல பொருள்கள் காணப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, புரோட்டீன்கள், ஆல்கலாய்டுகள், கார்போஹைட்ரேட்டுகள், மற்றும் டெர்பீன்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றுள்ளன. ஆல்கலாய்டுகளில் பெரும்பாலானவை இடஞ்சுழற்றிகள்; பெரும்பாலான கார்போஹைட்ரேட்டுகள் வலஞ்சுழற்றிகள்; புரோட்டீன்களில் பெரும்பாலானவை இடஞ்சுழற்றிகள்; சில முக்கிய எண்ணெய் வகைகளும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் காணப்படுகின்றன; ஏனெனில், இவை (+)-மற்றும் (—)-பைனசன், (—)-மென்த்தால் மற்றும் (+)-காம்ஃபர் ஆகியவற்றைக் கொண்டுள்ளன. சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பிக்க, அதாவது ஒளி சுழற்றும் சேர்மத்தைப் பெறுவதற்கு ஓர் ஒளி சுழற்றும் பொருள் தேவை எனப் பார்த்தோம். எனவே, தாவரங்களிலும் விலங்குகளிலும்கூட சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பிக்க ஓர் ஒளி சுழற்றும் பொருள் இருக்க வேண்டும். தாவரங்களில் ஒளி சுழற்றும் பொருள்கள் உண்டாவதற்கு ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய நொதிகளே காரணம் என்ற கருத்து தெரிவிக்கப்பட்டது. இது உண்மையாக இருப்பின், ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய நொதிகள் எவ்வாறு உண்டாயிற்று? இதற்கு விளக்கம் கண்ட பெருமை குன் (Kuhn), பைக்கேல் ஆகியோரைச் சேரும். ஒளி சுழற்றும் முதல் இயற்கைச் சேர்மங்கள் சுழற்றிய (circularly) தளவிளைவுற்ற ஒளியினால் உண்டாக்கப்பட்டிருக்க வேண்டும் என

அறியப்படுகிறது. கடல் பரப்பினுல் பிரதிபலிக்கப்படும் ஒளி சிறிது சுழற்றிய தளவிளைவுற்ற தன்மையைப் பெற்றிருப்பதால், பூமியின் மேற்பரப்பில் மேற்கண்ட தொகுப்பு முறையை ஒத்த சீர்மையற்ற தொகுப்பு முறை நடந்திருக்க வேண்டும்.

சுழற்றிய தளவிளைவுற்ற ஒளியின் செயலினுல், முதன் முதலில் ஒளி சுழற்றும் இயற்கைச் சேர்மங்கள் உண்டாகி இருக்கவேண்டும் என்ற கொள்கையை வலுப்படுத்த, சுழிமாய் வடிவங்களை, சுற்றிய தளவிளைவுற்ற ஒளியைக் கொண்டு தாக்கி அவற்றிலிருந்து ஏதேனும் ஓர் எதிர் வடிவத்தைப் பெறுவதற்கான முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன. W. குன் மற்றும் பிரான் (1929) ஈத்தைல் α-புரோமோபுரொப்பயோனேட் சேர்மத்தின் சுழிமாய் வடிவத்தை, வலது மற்றும் இடது பக்கமாகச் சுற்றிய தளவிளைவுற்ற ஒளியைக் (2800A அலைநீளம் உடைய) கொண்டு தாக்கி முறையே (+)-அல்லது (—)-0.05° சுழற்சியையுடைய விளைபொருளை உண்டாக்கினர். இவ்வாறு, ஒளி சுழற்றும் காரணிகளின் இடையீடு ஏதும் இன்றியே ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற பொருள்களிலிருந்து ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பொருள்களை உண்டாக்கும் முறையைச் சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பிக்கும் தனிமுறை என்கிறோம்.

1930-ஆம் ஆண்டிலிருந்து சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பிக்கும் தனி முறைக்கு மேலும் பல உறுதிச் சான்றுகள் பெறப்பட்டன. W. குன் மற்றும் நாஃப் (1930) (±)-α-அஸிடோபுரொப்பயோனிக் டைமீத்தைல் அமைடை, $CH_3CHN_3CON(CH_3)_2$, வலப்புறமாகச் சுற்றிய தளவிளைவுற்ற ஒளியைக் கொண்டு தாக்கிய போது +0.78° சுழற்சியுடைய விளைபொருள் கிடைத்தது; இடப்புறமாகச் சுற்றிய தளவிளைவுற்ற ஒளியைப் பயன்படுத்தியபோது கிடைத்த விளைபொருள் —1.04° சுழற்சியைப் பெற்றிருந்தது.

டேவி மற்றும் ஹெக்கி (1935), வலப்புறமாகச் சுற்றிய தளவிளைவுற்ற ஒளிக் கற்றையின் முன்னிலையில் 2:4:6-டிரைநைட்ரோஸ்டில்பீன் சேர்மத்துடன் புரோமின் கூடும்போது, ஒளியை வலப்பக்கமாகச் சுழற்றும் ஒரு விளைபொருள் உண்டாகிறது என்பதைக் கண்டறிந்தனர்.



+ சுழற்சி

வினாக்கள்

1. சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தல் என்றால் என்ன? இதனை ஓர் எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்கு.

2. பென்சாயல் ஃபார்மிக் அமிலத்திலிருந்து ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய மாண்டலிக் அமிலத்தை எவ்வாறு பெறுவாய்?

3. குறிப்பு எழுதுக:—

   (i) சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பிக்கும் தனிமுறை;

   (ii) பகுதியளவில் சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தல்.

6. உருவமைப்பு
(Configuration)

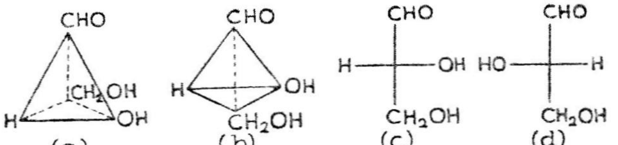
ஒளியியல் ஐசோமெர்களை தெரிவிப்பதற்கு (+) மற்றும் (—) குறியீடுகள் மட்டும் பயன்படுத்தப்பட்டு வந்தன; இவை ஐசோமெர்களின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை விளக்குவனவாக இருந்தன. ஆனால் இம்முறை சிறிது குழப்பத்தை உண்டாக்கிற்று. எடுத்துக் கட்டாக, வலஞ்சுழற்றி லாக்டிக் அமிலத்தின் மீத்தைல் எஸ்டர் இடஞ்சுழற்றியாக உள்ளது; மற்றும் இதனை நீராற் பகுத்தால் வலஞ்சுழற்றி லாக்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இவ்விரு சேர்மங்களும் வெவ்வேறு திசைகளில் ஒளியைச் சுழற்றுகின்றன; ஆனால், ஒத்த புறவெளி உருவமைப்பைப் பெற்றுள்ளன. எனவே, ஒளி சுழற்றும் திசை மற்றும் சுழல் கோணத்தின் மதிப்பு ஆகியன, சீர்மையற்ற மையத்துடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளின் தன்மையைச் சார்ந்து காணப்படுகின்றன என அறிகிறோம். ஆகவே, ஒளியியல் ஐசோமெர்களைத் தெரிவிப்பதற்கு, அவற்றின் ஒளி சுழற்றும் திசை மற்றும் உருவமைப்புத் தொடர்பு ஆகிய இரண்டையும் தெரிவிக்கும் குறியீடுகளைப் பயன்படுத்துவது சிறப்பாகும். 1891-ல் எமில் ஃபிஸ்ஷர் ஒளியியல் ஐசோமெர்களைப் பெயரிடுவதற்கு ஒரு புதிய முறையை உண்டாக்கினர். இது 1906-ல் ராசனுஃப் என்பவராலும், 1949-ல் ஹட்சன் என்பவராலும் மாற்றத்திற்கு உட்பட்டது. இம்முறையைப் பற்றி விரிவாகப் பார்ப்பதற்கு முன்பு முதலில் உருவமைப்பு (configuration), சுழற்சி (rotation) ஆகிய இரு சொற்களையும் தெளிவாக வேறுபடுத்தித் தெரிந்து கொள்வது அவசியமாகும்.

உருவமைப்பு என்பது மூலக்கூறில் சீர்மையற்ற கார்பனைச் சுற்றியவாறு அமைந்துள்ள அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகளின் புறவெளி அமைப்பு முறையைக் குறிக்கும். லாக்டிக் அமிலத்தின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையின் அடிப்படையில் அதனை (+)-லாக்டிக்

அமிலம் என்றும் (—)-லாக்டிக் அமிலம் என்றும் குறிப்பிடுகிறோம். லாக்டிக் அமிலங்களை வேறுபடுத்திக் காண "சுழற்சி" என்ற குறியீட்டு முறை [(+) மற்றும் (—)] பயன்படுத்தப்பட்டு வரும் போது ஏன் "உருவமைப்பு" என்றதொரு புதியக் கருத்தை நாட வேண்டும் என்ற கேள்வி எழக்கூடும். இது, n-பென்டேனையும், நியோ-பென்டேனையும் வேறுபடுத்திக் காட்ட அவற்றின் கொதி நிலை மதிப்புகள் இருக்கும்போது ஏன் அவற்றிற்கு இரண்டு அமைப்பு வாய்பாடுகள் (structural formulas) தேவைப்படுகிறது என்று கேட்பது போலாகும். சுழற்சி என்பது சோதனைமூலம் போலாரிமீட்டரில் கண்டறியப்படும் ஓர் ஆய்வுப் பண்பாகும் (experimental property); ஆனால், உருவமைப்பு என்பது ஒரு வாய் பாட்டின் (முப்பரிமாண அல்லது நீட்ட வாய்பாட்டின்) வாயிலாகத் தெரிவிக்கப்படும் மூலக்கூறு கட்டமைப்புடன் தொடர்புடைய ஓர் அறிமுறைக் (theoretical concept) கொள்கை யாகும். உருவமைப்பு, சுழற்சியைக் காட்டிலும் குறைந்த அளவே தெளிவுபடக் கூடியதாக இருப்பினும் மிகவும் அடிப்படைத் தன்மை கொண்டதாகும். சான்றாக, (+)-லாக்டிக் அமிலத்தை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலில் கரைக்கும்போது கிடைக்கும் சோடியம் லாக்டேட்டின் கரைசல் இடஞ்சுழற்றி யாக உள்ளது; எனவே, இதனை (—)-சோடியம் லாக்டேட் என்றழைக்க வேண்டும். இருந்தபோதிலும், அயனியாகும் ஹைட்ரஜனை பிரித்தெடுத்ததன் காரணமாக, சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைச் சுற்றியவாறு உள்ள தொகுதிகளின் அமைப்பு முறையில் எவ்வித மாற்றமும் உண்டாகவில்லை; அதாவது சோடியம் லாக்டேட் இப்போதும் கூட லாக்டிக் அமிலத்தின் அதே மூலக்கூறு கட்டமைப்பையே (COOH-க்குப் பதிலாக CO_2^--வுடன் கூடிய) பெற்றுள்ளது. [(+)-லாக்டிக் அமிலத்தின் உருவமைப்பை அத்தியாயம் 3-ல் காண்க.] இங்கு சுழற்சியில் மாற்றம் நிகழ்ந்தபோதும் உருவமைப்பில் மாற்றம் நிகழவில்லை என்பதைக் கவனிக்க வேண்டும். இனி, எமில் ஃபிஸ்ஷரால் புகுத்தப்பட்டுப் பின் மாற்றங்களுக்கு உட்பட்ட ஒளியியல் ஐசோமெர்களுக்கான பெயரிடும் முறையைக் காண்போம்.

ஒரு சேர்மத்தை ஒப்பிடு சேர்மமாக எடுத்துக்கொண்டு அதன் உருவமைப்பைக் கற்பனை செய்து கொண்டால், பின் அச்சேர்மத் திலிருந்து உண்டாகும் மற்ற சேர்மங்களின் உருவமைப்புகளை ஒப்பிடு முறையில் அறிந்து கொள்ளலாம். எமில் ஃபிஸ்ஷர், (+)-கிளிசெரால்டிஹைடை ஒப்பிடு சேர்மமாக எடுத்துக் கொண்டு, அதன் உருவமைப்பில் படத்தில் காட்டியிருப்பது போன்ற ஹைட்ராஜன் அணு இடது பக்கமாகவும், ஹைட்ராக்சில்

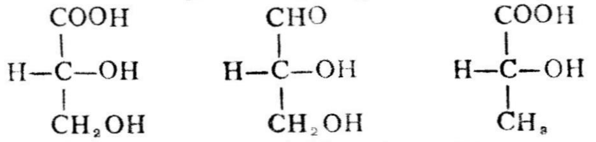
தொகுதி வலது பக்கமாகவும், ஆல்டிஹைடு தொகுதி மேல் மூலையிலும் இருப்பதாக அனுமானம் செய்து கொண்டு அதனை D-(+)-கிளிசெரால்டிஹைடு எனக் குறிப்பிட்டார். இங்கு D என்பது



(a) (b) (c) (d)

கிளிசெரால்டிஹைடின் உருவமைப்பையும் (H-ஐ இடமாகவும் OH-ஐ வலமாகவும் கொண்ட உருவமைப்பு), (+) அதன் ஒளி சுழற்றும் திசையையும் குறிக்கின்றன. இப்போது படம் (b)-யில் காட்டிய அமைப்பைப் பெறும்வரை, H-ஐயும் OH-ஐயும் இணைக்கும் கிடைமட்டக் கோட்டைச் சார்ந்தவாறு நான்முகியை சுற்றுவதாகக் கற்பனை செய்து கொள். இதுவே நான்முகிக்கான வழக்கமான இட அமைப்பாகும் (conventional position). இதில், கிடைமட்ட முழுக் கோடுகளினால் இணைக்கப்பட்டுள்ள தொகுதிகள் காகிதத் தளத்திற்கு மேலேயும் செங்குத்துக் கோடிட்ட கோட்டினால் இணைக்கப்பட்டுள்ள தொகுதிகள் காகிதத் தளத்திற்கு கீழேயும் உள்ளன. இதிலிருந்து வழக்க முறையான தள வரை படம் பெறப்படுகிறது; இதற்காக, கிடைமட்ட முழு மற்றும் செங்குத்துக் கோடிட்ட கோடுகளை முழுக் கோடுகளாக வரைந்து கொண்டு தொகுதிகள் படம் (b)-யில் உள்ளது போலவே அமைத்துக் கொள்ளப்படுகிறது; இரு கோடுகளும் சந்திக்கும் இடத்தில் சீர்மையற்ற கார்பன் உள்ளது. படம் (c) தள வரை படமாக இருப்பினும், கிடைமட்டக் கோடுகள் தளத்திற்கு மேலே உள்ள தொகுதிகளையும் செங்குத்துக் கோடுகள் தளத்திற்குக் கீழே உள்ள தொகுதிகளையும் குறிக்கின்றன என்பதை மனதில் நிறுத்திக் கொள்வது மிகவும் முக்கியமாகும். படம் (d) D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடின் உருவமைப்பிற்கு எதிரான உருவமைப்பைக் கொண்ட L(—)-கிளிசெரால்டிஹைடைக் குறிக்கும்; இங்கு ஹைட்ரஜன் அணு வலமாகவும், ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இடமாகவும் உள்ளன. இவ்வாறு, D-கிளிசெரால்டிஹைடின் உருவமைப்பைக் கொண்ட சேர்மங்களையெல்லாம் D-உறவு வரிசையைச் சார்ந்தவை என்றும், L-கிளிசெரால்டிஹைடின் உருவமைப்பைக் கொண்ட சேர்மங்களையெல்லாம் L-உறவு வரிசையைச் சார்ந்தவை என்றும் கூறுகிறோம். எடுத்துக்காட்டாக, D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடை ஏற்றம் அடையச் செய்தால், ஒளியை இடப்பக்கமாகச் சுழற்றும்

கிளிசெரிக் அமிலம் உண்டாகிறது; எனவே, இதனை D(—)-கிளிசெரிக் அமிலம் என்று பெயரிடுகிறோம்.



D(—)-கிளிசெரிக் அமிலம் D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடு D(—)-லாக்டிக் அமிலம்

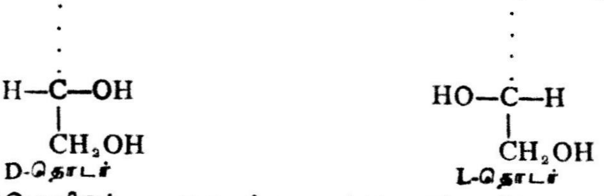
D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடிலிருந்து பெறப்படும் லாக்டிக் அமிலம் ஒளியை இடது பக்கமாகச் சுழற்றுவதால் அதனை D(—)-லாக்டிக் அமிலம் எனக் குறிப்பிடலாம்.

(+)-லாக்டிக் அமிலம் L-கிளிசெரால்டிஹைடின் உருவமைப்பைப் பெற்றிருப்பதால், அதனை L(+)-லாக்டிக் அமிலம் என்கிறோம்.

L(—)-கிளிசெரால்டிஹைடு L(+)-லாக்டிக் அமிலம்

(+)-லாக்டிக் அமிலத்தின் மீத்தைல் எஸ்டர் ஒளியை இடப் பக்கமாகச் சுழற்றுகிறது என முன்பே பார்த்தோம். மேற்கண்டபடி பெயரிடும் முறையில், (+)-லாக்டிக் அமிலம், அதன் மீத்தைல் எஸ்டர் ஆகிய இரண்டும் ஒரே வகை உறவு வரிசையை, அதாவது L-வரிசையைச் சேர்ந்தவைகளாகும்; L(+)-லாக்டிக் அமிலத்தை எஸ்டராக்கும் போது L(—)-எஸ்டர் கிடைக்கிறது.

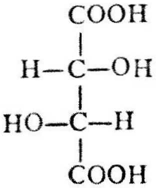
ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட ஒளியியல் ஐசோமெர்களின் அமைப்பில் கீழே காட்டிய படி கீழ்ப் பகுதியானது D-உருவமைப்பைப் பெற்றிருந்தால் அவற்றை D-வரிசைச் சேர்மங்கள் என்றும் L-உருவமைப்பைப் பெற்றிருந்தால் L-வரிசைச் சேர்மங்கள் என்றும் அழைக்கிறோம்.



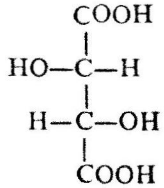
D-தொடர் L-தொடர்

இப்பெயரிடும் முறைப்படி (+)-டார்டாரிக் அமிலம் L-வரிசையையும், (—)-டார்டாரிக் அமிலம் D-வரிசையையும் சார்ந்திருக்கின்றன; அதாவது டார்டாரிக் அமிலத்தின் இருவித

உருவமைப்புகளில் D உருவமைப்பை உடைய அமிலம் ஒளியை



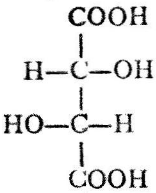
L(+)-டார்டாரிக் அமிலம்



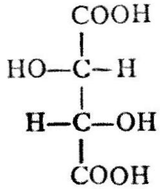
D(—)-டார்டாரிக் அமிலம்

இடப்புறமாகச் சுழற்றுகிறது என்றும், L-உருவமைப்பை உடைய அமிலம் வலப்புறமாகச் சுழற்றுகிறது என்றும் அறிகிறோம்.

இதுவரை D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடை ஒப்பிடு நியம சேர்மமாகக் கொண்டு சார்பு உருவமைப்புகளை வகைப்படுத்தும் முறையினைக் கண்டோம். இம்முறையில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களை உடைய உருவமைப்புகளை நியம சேர்மத்துடன் ஒப்பிட்டுப் பார்ப்பதில் குழப்பம் உண்டாக வாய்ப்பு உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, டார்டாரிக் அமிலத்தின் உருவமைப்புகளைக் கவனிப்போம்.

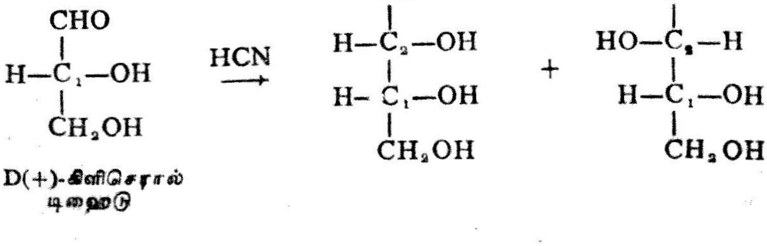


I

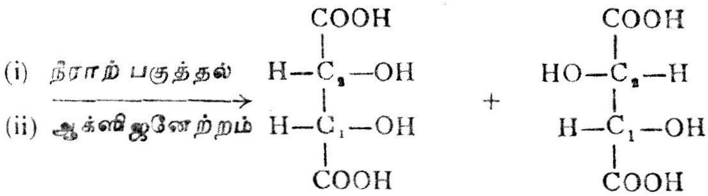


II

இயற்கையில் கிடைக்கும் (+)-டார்டாரிக் அமிலத்தின் உருவமைப்பை I-ல் காட்டியபடி ஃபிஸ்ஷர் குறிப்பிட்டார். இவ்வுருவமைப்பின் கீழ்ப் பகுதியை கிளிசெரால்டிஹைடுடன் ஒப்பிடும் வழக்க முறையைப் பயன்படுத்தினால் உருவமைப்பு I-ஐ L(+)-டார்டாரிக் அமிலம் என்றும், உருவமைப்பு II-ஐ D(—)-டார்டாரிக் அமிலம் என்றும் அழைக்க வேண்டும். D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடிலிருந்து (—)-டார்டாரிக் அமிலத்தை கிளியானி வினை (Kiliani reaction) வழியாகப் பெற முடிவது கிளிசெரால் டிஹைடுடனான இத்தொடர்பை உறுதிப்படுத்துகிறது. எனவே,

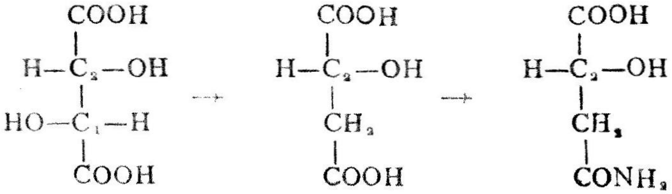


D(+)-கிளிசெரால் டிஹைடு

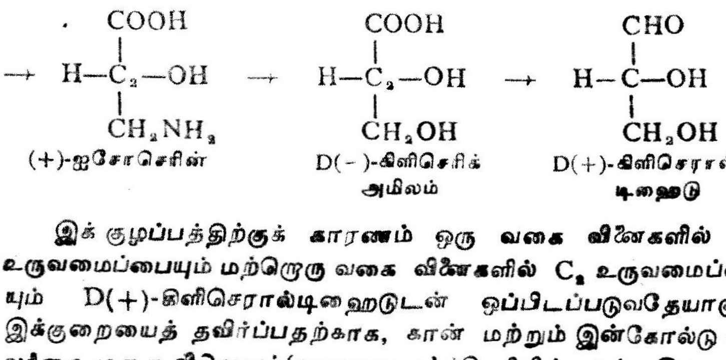


மீசோடார்டாரிக் அமிலம்   (—)-டார்டாரிக் அமிலம்

(—)-டார்டாரிக் அமிலத்தை D(—)-டார்டாரிக் அமிலம் II என அழைக்க வேண்டும். மாறாக, (+)-டார்டாரிக் அமிலத்தை D(—)-கிளிசெரிக் அமிலமாக மாற்ற முடிகிறது. எனவே, (+)-டார்டாரிக் அமிலத்தை D(+)-டார்டாரிக் அமிலம் I என முன்பு குறிப்பிட்டதற்கு மாறாகக் குறிப்பிடவேண்டும்.



I   (+)-மாலிக் அமிலம்   (+)-β-மாலிக் அமிலம்



(+)-ஐசோசெரின்   D(−)-கிளிசெரிக் அமிலம்   D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடு

இக் குழப்பத்திற்குக் காரணம் ஒரு வகை வினைகளில் C_1 உருவமைப்பையும் மற்றொரு வகை வினைகளில் C_2 உருவமைப்பையும் D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடுடன் ஒப்பிடப்படுவதேயாகும். இக்குறையைத் தவிர்ப்பதற்காக, கான் மற்றும் இன்கோல்டு ஒரு வரிசை முறை விதியைத்(sequence rule)தெரிவித்தனர். இம்முறை பெயரிடப்பட வேண்டிய சேர்மத்தின் உண்மையான முப்பரிமாண வாய்பாட்டின் அடிப்படையில் அமைந்ததாகும். நீட்ட வாய்பாடுகளின் அடிப்படையில் அமைந்த முறைகளுடன் குழப்பம் அடையாமல் இருக்க இங்கு R, S என்ற வேறுபட்டக் குறியீடுகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. கான் மற்றும் இன்கோல்டின் வரிசை முறை விதியின்படி, ஒரு சேர்மத்திற்குப் பெயரிட வேண்டுமானால், சீர்மையற்ற அணுவைச் சுற்றியுள்ள தொகுதிகள், ஒரு குறிப்பிட்ட முதன்மை வரிசையில் (priority sequence), அதாவது அத்தொகுதி

களில் எவ்வெவ் வணுக்கள் சீர்மையற்ற அணுவுடன் நேரிடையாக இணைக்கப்பட்டுள்ளனவோ, அவற்றின் அணு எண்களின் இறங்கு வரிசையில் அமைக்கப்படவேண்டும். பொதுவான சில தொகுதி களின் முதன்மை வரிசை பின்வருமாறு: I, Br, Cl, SO_2R, SOR, SR, SH, F, OCOR, OR, OH, NO_2, NHCOR, NR_2, NHR, NH_2, CCl_3, COCl, CO_2R, COOH, $CONH_2$, COR, CHO, CR_2OH, CHOHR, CH_2OH, C_6H_5, CR_3, CHR_2, CH_2R, CH_3, D, H.

சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கு (அல்லது H-அணுவுடன் ஒப்பிடப்பட்ட தொகுதி) எதிர் திசையிலிருந்து நோக்கும்போது, தொகுதிகளின் வரிசை வலஞ்சுழியாக இருப்பின், உருவமைப்பு R எனப்படும்; இடஞ்சுழி யாக இருப்பின் உருவமைப்பு S எனப்படும்.

D - கிளிசெரால்டிஹைடு

இவ்வாறு ஒவ்வொரு தனிப்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவையும் R(+)-கிளிசெரால்டிஹைடுடன் வரிசை முறை விதியின்படி ஒப்பிடுவதன் மூலம் டார்டாரிக் அமில உருவமைப்பில் காணப்பட்ட குழப்பத்தை கான் மற்றும் இங்கோல்டுதவிர்த்தனர். இதன் அடிப்படையில் இயற்கையில் காணப்படும் (+)-டார்டாரிக் அமிலத்தை (+)-αR:α′ R-டார்டாரிக் அமிலம் I என்கிறோம்.

கிளிசெரால்டிஹைடின் அமைப்பு தொடர்பைப் பெற்றிராத ஆல்கலாய்டுகள் போன்ற சேர்மங்களின் ஐசோமெர்களைப் பெயரிட (+), (—) குறிகள் மட்டுமே பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

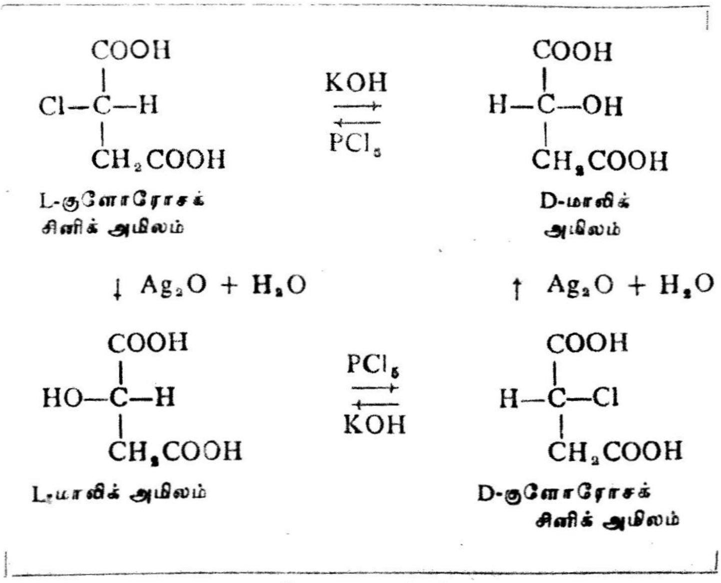
ஒரு மூலக்கூறின் தனி உருவமைப்பை, அதாவது உண்மையான புறவெளி அமைப்பை நிர்ணயிப்பது என்பது கடினமான செயலாக இருந்து வந்தது. 1951-ல் தான் இதற்கொரு வழி கண்டறியப் பட்டது. தனி உருவமைப்பை நிர்ணயிப்பதற்கு இயற்பு முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. X-கதிர் பகுப்பு முறையினால் (+)-கிளிசெரால்டிஹைடு சேர்மத்திற்குக் கண்டறியப்பட்ட உருவமைப்பானது, எமில் ஃபிஸ்ஷரால் அனுமானம் செய்யப்பட்ட உருவமைப்புடன் ஒத்திருக்கிறது என நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. அதாவது (+)-கிளிசெரால்டிஹைடு உண்மையில் எமில் ஃபிஸ்ஷர் வழங்கிய D-உருவமைப்பையே பெற்றிருக்கிறது எனக் கண்டறியப் பட்டுள்ளது.

வால்டன் இட-வல மாற்றம் (Walden Inversion)

ஒரு சேர்மத்தின் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவுடன் இணைந்திருக்கும் ஒரு தொகுதியை வேறொரு அணு அல்லது தொகுதியினால் இடப்பெயர்ச்சியடையச் செய்யும்போது, சில சமயங்களில் அச் சேர்மத்தினுடைய மூலக்கூறின் உருவமைப்பில் இட-வல மாற்றம் நிகழ்கிறது என்பதை 1896-ல் வால்டன் கண்டறிந்தார். இம் மாற்றத்தினால் உண்டான பொருளின் உருவமைப்பு எடுத்துக் கொண்ட பொருளின் உருவமைப்புக்கு எதிராக உள்ளது. இவ்வாறு, ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஒரு பொருள், அதற்கு எதிரான உருவமைப்பைக் கொண்ட வேறொரு பொருளாக மாற்றம் அடைவதை வால்டன் இட-வல மாற்றம் என்கிறோம்.

L-குளோரோசக்சினிக் அமிலம் D-மாலிக் அமிலமாகவும், D-மாலிக் அமிலம் L-குளோரோசக்சினிக் அமிலமாகவும் மாற்றம் பெறுவது வால்டன் இட-வலமாற்றத்திற்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகும். இங்கு குறிப்பிட்ட, சேர்மங்களின் உருவமைப்புகளைத் தெரிவிப்பதற்கு கிளிசெரால்டிஹைடை ஒப்பிடு சேர்மமாக எடுத்துக் கொள்ளலாம். இவற்றினிடையே நிகழும் மாற்றங்கள் பின்வருமாறு :

இட-வல மாற்றம்



இட-வல மாற்றம்

L-குளோரோசக்சினிக் அமிலத்தை KOH-ஐக் கொண்டு நீராற்பகுத்தால், எதிர் உருவமைப்பைக் கொண்ட D-மாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. D-மாலிக் அமிலம் PCl_5-யுடன் வினைபுரியும்போது எதிர் உருவமைப்புடைய L-குளோரோசக்சினிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இவ்விரு வினைகளிலும் வால்டன் இடவல மாற்றம் நிகழ்கிறது என்பதற்கான சான்றுகள் உள. மாருக, L-குளோரோசக்சினிக் அமிலம் Ag_2O-வுடன் வினைபுரியும்போது உருவமைப்பிலே மாற்றம் பெருமல் L-மாலிக் அமிலமாக மாற்றம் பெறுகிறது; இதுபோன்ற D-குளோரோசக்சினிக் அமிலமும் D-மாலிக் அமிலமாக மாற்றம் பெறுகிறது. ஆகவே, மேற்கண்டவற்றிலிருந்து, KOH-ம் PCl_5-ம் வால்டன் இடவல மாற்றத்தை உண்டாக்குகின்றன என்றும், சில்வர் ஆக்ஸைடு குளோரோசக்சினிக் அமிலத்தை மாலிக் அமிலமாக மாற்றினாலும் அதன் உருவமைப்பில் எவ்வித மாற்றத்தையும் உண்டாக்குவதில்லை என்றும் அறிகிறோம்.

வால்டன் இடவல மாற்றத்தைப் பாதிக்கும் காரணக் கூறுகள்

வால்டன் இடவல மாற்றம் பற்றிய பெருமளவு ஆய்வின் விளைவாக, மூலக்கூறின் உருவமைப்பு, தக்க வைத்துக் கொள்ளப்படுவது அல்லது இடவல மாற்றம் பெறுவது, தாக்கும் வினைப்பொருள், கரைப்பான் மற்றும் எடுத்துக்கொண்ட பொருளின் தன்மை ஆகியவற்றைப் பொறுத்து நடைபெறுவதாக அறியப்பட்டுள்ளது.

(i) **தாக்கும் வினைப்பொருளின் தன்மை:** பயன்படுத்தப்படும் கரணி சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடாக இருப்பின், ஹாலஜனை ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இடப்பெயர்ச்சி செய்யும்போது பொதுவாக இடவல மாற்றம் நிகழ்கிறது; மாருக, சில்வர் ஹைட்ராக்சைடை (ஈரமான சில்வர் ஆக்ஸைடு) பயன்படுத்தும்போது பொதுவாக உருவமைப்பு தக்க வைத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. பயன்படுத்தப்படும் கரணிகள் பாஸ்பரஸ் டிரை-மற்றும் பென்டா-குளோரைடு, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மற்றும் தயோனைல் குளோரைடாக இருப்பின், ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை ஹாலஜன் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும்போது, பொதுவாக இடவல மாற்றம் நடைபெறுகிறது.

(ii) **கரைப்பானின் தன்மை:** கரைப்பானின் தன்மை இடவல மாற்ற வினையினைப் பாதிக்கிறது என்பதை விளக்கப் பல எடுத்துக்காட்டுகள் உள்ளன; அவற்றுள் ஒன்று L(α-புரோமோ)-ஃபீனைல் அசெட்டிக் அமிலம் (α-அமினோ) ஃபீனைல் அசெட்டிக் அமிலமாக மாறுவதாகும்.

$$L\text{-}C_6H_5CHBrCOOH \xrightarrow{NH_3\ \text{நீர்க் கரைசல்}} D\text{-}C_6H_5CH(NH_2)COOH$$

$$L\text{-}C_6H_5CHBrCOOH \xrightarrow{NH_3\ \text{எத்தனால்}} D\text{-}C_6H_5CH(NH_2)COOH$$

$$L\text{-}C_6H_5CHBrCOOH \xrightarrow{NH_3\ \text{திரவம்}} L\text{-}C_6H_5CH(NH_2)COOH$$

அம்மோனியா நீர்க் கரைசல் மற்றும் அம்மோனியா எத்தனாலில் உருவமைப்பில் மாற்றம் (L→D) நிகழ்ந்திருப்பதைக் காண்க.

(iii) எடுத்துக்கொண்ட பொருளின் தன்மை : L-ஆஸ்பார்டிக் அமிலத்தை நைட்ரோசைல் புரோமைடுடன், NOBr, வினைபுரியச் செய்தால், உருவமைப்பில் மாற்றம் அடையாமல் L-புரோமோ சக்சினிக் அமிலம் உண்டாகிறது. மாறாக, L-ஆஸ்பார்டிக் ஈத்தைல் எஸ்டரை அதே வினைப்பொருளுடன் வினைபுரியச் செய்தால் வால்டன் இடவல மாற்றம் நிகழ்ந்து D-புரோமோசக்சினிக் எஸ்டர் கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{c} NH_2CHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} \xrightarrow{NOBr} \begin{array}{c} CHBrCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

L-ஆஸ்பார்டிக் அமிலம் → L-புரோமோசக்சினிக் அமிலம்

$$\begin{array}{c} NH_2CHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NOBr} \begin{array}{c} CHBrCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

L-ஆஸ்பார்டிக் எஸ்டர் → D-புரோமோசக்சினிக் எஸ்டர்

இது எடுத்துக்கொண்ட பொருளிலுள்ள தொகுதிகளைப் பொருத்து உருவமைப்பில் மாற்றம் நடைபெறுகிறது என்பதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்.

வால்டன் இடவல மாற்றத்தின் வினைவழி முறை (Mechanism of the Walden Inversion)

வால்டன் இடவல மாற்றத்தின் வினைவழி முறையை விளக்குவதற்குப் பல கொள்கைகள் உருவாக்கப்பட்டன. இவற்றுள் தற்போது பொதுவாக ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்டுள்ளவைகளைப் பற்றி காண்போம். இக் கொள்கைகளின் பொதுவானக் கருத்தாக இருப்பது வினையின்போது இடை நிலை (transition state) தோன்றுவதாகும். தாக்கும் தொகுதி இடப்பெயர்ச்சி அடையும் தொகுதியின் நேர் எதிர்ப் பக்கத்திலிருந்து தாக்கினால் இடவல மாற்றம் நிகழக் கூடும். தாக்குதல் இடப்பெயர்ச்சி அடையும் தொகுதியின் அதே பக்கத்தில் இருக்குமானால், இடவல மாற்றம் நடை-

பெறுது. இனி, தாக்கும் திசையை நிர்ணயிக்கும் விசைகள் யாவை என அறிவது அவசியமாகும். இதற்கென, ·

$$RX + OH^- \rightarrow ROH + X^-$$

என்ற வினையைக் கவனிப்போம். தாக்குதல் X-க்கு மறுபுறம் உள்ள திசையிலிருந்து நடைபெறுமாயின் இடவல மாற்றம் நிகழும்; மாறாக, X இருக்கும் அதே திசையில் நடைபெறுமாயின் இடவல மாற்றம் நிகழாது.

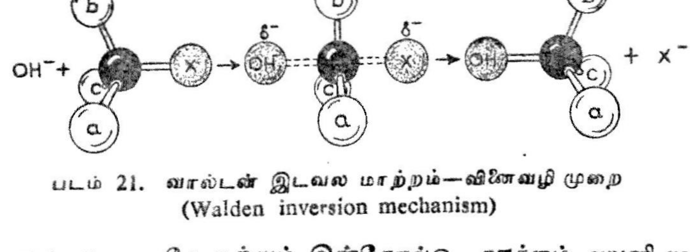
இடவல மாற்றம்: $HO^- + R-X \longrightarrow HO\cdots R\cdots X \longrightarrow HO-R + X^-$

தக்கவைத்தல்: $R-X + OH^- \longrightarrow R\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot\cdot X}{\cdot\cdot OH} \longrightarrow R-OH + X^-$

இவ்வினைகளில் R என்பது ஒரு சீர்மையற்ற உறுப்பாகும். இதில்

$$R— = —Cabc$$

சீர்மையற்ற கார்பனுடன் X இணைக்கப்பட்டுள்ளது. பொலானி மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் (1932) C—X முனைவு பிணைப்பு (polar bond), தாக்க வரும் எதிர்மின் அயனியை (OH^- போன்றவற்றை) X-லிருந்து தொலைவான திசையில் RX மூலக்கூறை நெருங்கும்படிச் செய்கிறது என்று தெரிவித்தனர். அதாவது தாக்க வரும் தொகுதி RX மூலக்கூறை X-லிருந்து தொலைவான திசையில் தாக்குவதற்குக் காரணமாக இருப்பவை நிலைமின் எதிர் விசைகளாகும் (electrostatic repulsions). இப்போது படத்தில் காட்டியிருப்பது போன்று இடை நிலை தோன்றுகிறது.



படம் 21. வால்டன் இடவல மாற்றம்—வினைவழி முறை (Walden inversion mechanism)

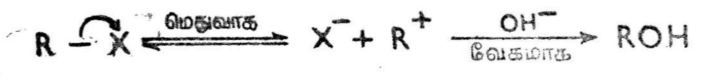
மாறாக, ஹாகே மற்றும் இன்கோல்டு, தாக்கும் அயனி மூலக்கூறை எத்திசையில் நெருங்கினால் இடவல மாற்றம் உண்டாகுமோ அத்திசையில் நெருங்கினால்தான் தேவைப்படும் கிளர்வுறு ஆற்றல் (energy of activation) குறைவாக இருக்கும் என்ற கருத்தைக்

குவான்டம் இயந்திரவியல் கொள்கையின் அடிப்படையில் தெரிவித்தனர். மேலும் நிலைமின் எதிர்விசைகளைவிட குவான்டம் இயந்திரவியல் விசைகளே அதிகச் சக்தி வாய்ந்தவை என்பது இவர்களது நம்பிக்கையாகும். கரு கவர் பதிலீட்டு வினைகள் கீழ்க்கண்ட ஏதேனும் ஒரு வினைவழி முறையில் நிகழலாம் என்பது ஹூகோ-இன்கோல்டு கொள்கையின் அனுமானம் ஆகும்.

(i) கிளர்வுற்ற இடைநிலை உண்டாதலைக் கொண்ட SN^2 வினைவழி முறை,

[SN^2 வினைவழி முறை: இரண்டு மூலக்கூறுகள் ஒரே சமயத்தில் சகபிணைப்பு மாற்றத்திற்கு உட்படும் ஒரு படி வினை முறையை இரு மூலக்கூறு வினைவழி முறை (bimolecular mechanism) என்கிறோம். இதனை SN^2 என்று குறிப்பிடுகிறோம்.]

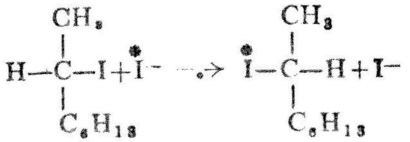
(ii) கார்போனியம் அயனி உண்டாதலைக் கொண்ட SN^1 வினைவழி முறை,



[SN^1 வினைவழிமுறை: இது ஒரு கார்போனியம் அயனி உண்டாகும்படி மெதுவாக நிகழும் சேர்மத்தின் சமமற்ற பிளவைக் கொண்ட முதல்படியையும் பின் கார்போனியம் அயனி, தாக்க வரும் கரணியுடன் வேகமாகக் கூடுகின்ற இரண்டாவது படியையும் கொண்ட ஓர் இருபடி வினைவழி முறையாகும். இவ் வினையில் வேகவீதத்தை நிர்ணயிக்கும் படி முதல் படியாகும்; இப்படியில் ஒரே ஒரு மூலக்கூறு மட்டும் சகபிணைப்பு மாற்றம் பெறுவதால் இவ்வினைவழி முறையை ஒரு மூலக்கூறு வினைவழி முறை என்கிறோம். இதனைக் குறிப்பிட SN^1 என்று குறிப்பிடுகிறோம்.]

ஹூகே மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் ஒத்த சூழ்நிலைகளில் (a) (+)-2-அயோடோ-ஆக்டேன் சேர்மம் கதிரியக்க அயோடினுடன் (NaI*) பரிமாற்றம் அடையும் வினையையும் (b) (+)-2-அயோடோ ஆக்டேன் சாதாரண NaI-யுடன் வினைப்பட்டு அதன் சுழிமாய் கலவையாக மாற்றம் அடையும் வினையையும் ஆராய்ந்து பார்த்தனர். அதன் பயனாக, ஹாலைடு-ஹாலைடு இடப்பெயர்ச்சி வினைகளின் போது உருவமைப்பில் மாற்றம் உண்டாகிறது என்றும்

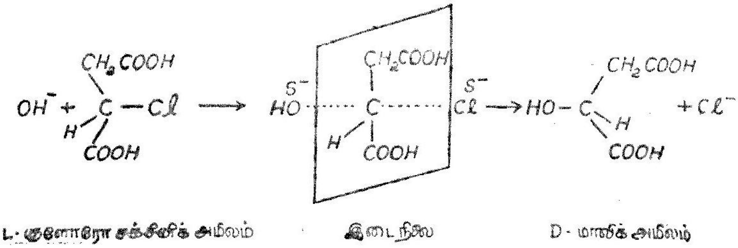
வினை SN^2 வினைவழி முறையில் நடைபெறுகிறது என்றும் அறியப்



ஒளி சுழற்றும் 2-அயோடோ ஆக்டேன் கதிரியக்க I^--யுடன் வினைபுரிதல்
—∘→ = இடவல மாற்றம்

பட்டது. எனவே, ஒரு வினை SN^2 வினைவழி முறையில் நடைபெறுமாயின் அவ்வினையின்போது சேர்மத்தின் உருவமைப்பில் இடவல மாற்றம் உண்டாகும் எனக் கருதப்படுகிறது. இக் கருத்து வேறு பல சோதனைச் சான்றுகள் வாயிலாகவும் சரியானது என வலியுறுத்தப்படுகிறது.

இனி, ஹ்யூகே-இன்கோல்டு கொள்கையின் அடிப்படையில் SN^2 வினைவழி முறையில் L-குளோரோசக்சினிக் அமிலம் D-மாலிக் அமிலமாக மாறும்போது நிகழும் இடவல மாற்றத்தைக் காண்போம். தாக்கும் ஹைட்ராக்சில் அயனியானது இடப்பெயர்ச்சி அடையும் குளோரினின் நேர் எதிர்ப் பக்கத்திலிருந்து (தொலைவான திசையிலிருந்து) சீர்மையற்ற கார்பனை நெருங்குகிறது.

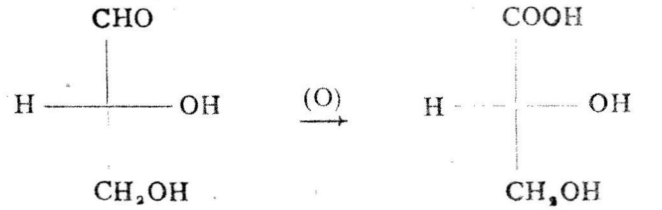


L-குளோரோ சக்சினிக் அமிலம் இடைநிலை D-மாலிக் அமிலம்

இப்போது மேலே காட்டியபடி இடைநிலை தோன்றுகிறது. இடை நிலையில் (OH), Cl ஆகியவைகள் கார்பனின் எதிர் எதிர்ப் பக்கங்களில் ஒரே நேர்க் கோட்டிலும் $(\overset{\delta-}{HO}\ldots C\ldots \overset{\delta-}{Cl})$ மற்ற தொகுதிகளாகிய —COOH, —CH_2COOH, —H ஆகியன இந்த நேர்க் கோட்டிற்குச் செங்குத்தாக உள்ள ஒரே தளத்திலும் காணப்படுகின்றன. OH^- அயனி தன் எதிர்மின் சுமையில் சிறிதளவைக் குளோரினுக்கு வழங்குகிறது. இவ்விரு தொகுதிகளில் ஒன்றுகூட கார்பனுடன் முழுமையாக இணைந்தோ அல்லது முழுமையாகப் பிரிந்தோ காணப்படுவதில்லை. கார்பனின் ஒரு பக்கத்திலிருந்து

குளோரின் Cl^- அயனியாக விடுபடும் அதே சமயத்தில் OH தொகுதி அதன் மறு பக்கத்தில் ஒரு சக பிணைப்பு மூலம் இணைந்து விடுகிறது. இப்போது இடவல மாற்றம் நிகழ்ந்து, எடுத்துக் கொண்ட குளோரோசக்சினிக் அமிலத்தின் உருவமைப்பிற்கு நேர் எதிரான உருவமைப்பைக் கொண்ட மாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இந்த இடவல மாற்றத்தைப் பலத்த காற்றில் குடையின் உட்புறம் வெளிப் பக்கமாக திரும்புவதுடன் ஒப்பிடலாம்.

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டில் வால்டன் இடவல மாற்றம் நிகழும்போது, உருவமைப்பு, ஒளி சுழற்றும் திசை ஆகிய இரண்டிலும் மாற்றம் உண்டாகிறது. L(—)-குளோரோசக்சினிக் அமிலம் D(+)-மாலிக் அமிலமாக மாறுகிறது. ஆனால் D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடை ஏற்றம் அடையச்செய்தால் D(—)-கிளிசெரிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இம்மாற்றத்தில் ஒளி சுழற்றும் திசை மாறிய



D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடு D(—)-கிளிசெரிக் அமிலம்

போதிலும், உருவமைப்பில் எவ்வித மாற்றமும் நிகழவில்லை. எனவே, இதிலிருந்து ஒளி சுழற்றும் திசையில் மாற்றம் நிகழும் போது உருவமைப்பிலும் மாற்றம் நிகழ வேண்டும் என்ற அவசியம் இல்லை என அறியப்படுகிறது. D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடு ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து கிளிசெரிக் அமிலமாக மாறும்போது, அதன் சேர்மையற்ற கார்பன் பாதிக்கப்படாமல் இருப்பதால்தான் இங்கு உருவமைப்பில் மாற்றம் உண்டாவது இல்லை.

வினாக்கள்

1. உருவமைப்பு, சுழற்சி ஆகிய இருவித சொற்களின் பொருள்களுக்கு இடையே உள்ள வேற்றுமை என்ன ?

2. D(+)-கிளிசெரால்டிஹைடை ஒப்பிடு நியம சேர்மமாக வைத்துக்கொண்டு பிற சேர்மங்களின் உருவமைப்புகளை அறியும் முறையினை விவரி.

3. வரிசை முறை விதி என்றால் என்ன? அதன் பயன் யாது?

4. வால்டன் இடவல மாற்றம் என்றால் என்ன? அதற்கான வினைவழி முறையை விவரி.

5. "ஒளி சுழற்றும் திசையில் மாற்றம் நிகழும்போது உருவமைப்பிலும் மாற்றம் நிகழ வேண்டும் என்ற அவசியம் இல்லை". இக் கூற்றை ஓர் எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்கு.

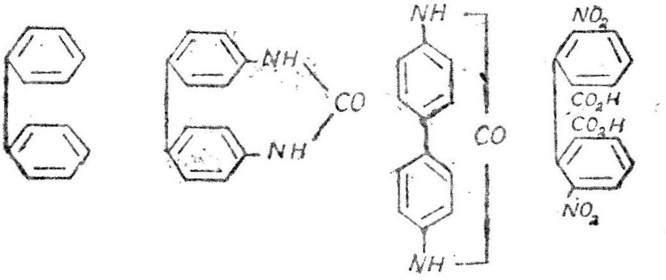
7. டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல்
(Stereochemistry of Diphenyl Compounds)

இதற்கு முன் அத்தியாயங்களில், பொருள்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் இருக்க வேண்டுமானால், அவை குறைந்தது ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவையாவது பெற்றிருக்க வேண்டும் எனப் பார்த்தோம். ஆனால் சீர்மையற்ற கார்பனைப் பெற்றிராத சில மூலக்கூறுகளும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றுள்ளன. எனவே, ஒரு மூலக்கூறு ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதற்குத் தேவையான நிபந்தனை, அது சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைப் பெற்றிராது இருப்பினும், அதன் மூலக்கூறு முழுவதுமாகச் சீர்மையற்றதாக இருக்க வேண்டும் என்பதாகும்; அதாவது மூலக்கூறில் சீர்மைத் தன்மை எதுவும் இருக்கக் கூடாது. சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றில்லாமல் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைக் கொண்டச் சேர்மங்களுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளாக, டைஃபீனைல் சேர்மங்கள், அல்லீன்கள் (allenes), ஸ்பைரேன்கள் (spiranes) ஆகியவற்றை கூறலாம். இங்கு டைஃபீனைல் சேர்மங்களைப்பற்றி மட்டும் காண்போம்.

டைஃபீனைல் மூலக்கூறின் உருவமைப்பு (Configuration of the diphenyl molecule)

டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப்பற்றித் தெரிந்துகொள்வதற்கு முன், முதலில் டைஃபீனைல் மூலக்கூறின் உருவமைப்பைத் தெரிந்துகொள்ள முற்படுவோம். பென்சீன் வளையம் தள அமைப்புடையது எனக் கருதினால், பின் டைஃபீனைல் மூலக்கூறு இரண்டு தள வளையங்களைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்; ஆனால் இதனைப்பற்றி மேலும் விரிவான கருத்துக்களைத் தெரிந்துகொள்ளாமல், இதில் இரண்டு

வளையங்களும் எவ்வித புறவெளி அமைப்பைப் பெற்றிருக்கக் கூடும் எனக் கூற முடியாது. பல்வேறு டைஃபீனைல் பெறுதிகளின் வேதியியல் செயல்களை விளக்கும் வகையில், காஃப்ளர் (Kaufler) இம் மூலக்கூறுக்கு பட்டுப் பூச்சி (butterfly) வாய்பாட்டை, I, வழங்கினர் (1907). சான்றாக, மைக்லெர், சிம்மர்மேன் ஆகியோர் (1881) பென்சிடின் சேர்மத்தை கார்பனைல் குளோரைடுடன் வினைப் படுத்திப் பெறப்பட்ட வினைப்பொருளுக்கு காஃப்ளர் அமைப்பு II-ஐ

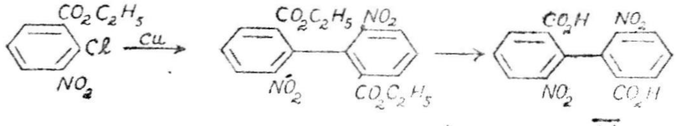


I II III IV

வழங்கினர். காஃப்ளர் கருத்துப்படி ஓர் அச்சுவழி (co-axial) அமைப்பு, III, இருக்க முடியாது; ஏனெனில், இவ்வமைப்பில் இரண்டு அமினோ தொகுதிகளும் ஒரே சமயத்தில் கார்பனைல் குளோரைடுடன் வினைபுரியாத அளவிற்கு மிகவும் தூரத்தில் இருக்கின்றன; மூலக்கூறின் இரு முனைகளிலும் வினை ஒரே சமயத்தில் நடைபெற வேண்டும் என காஃப்ளர் அனுமானம் செய்துக் கொண்டார். காஃப்ளர் கருத்துப்படி மடிக்கப்பட்ட அமைப்பில், II, வினை ஒரே சமயத்தில் நிகழ்வது சாத்தியமாகும்.

1880-ல் ஸ்கூலிட்ச், டைஃபீனிக் அமிலத்தை நைட்ரோ ஏற்றம் (nitration) செய்து டைநைட்ரோடைஃபீனிக் அமிலத்தைத் தயாரித்தார். ஷிமிட் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் இவ்வமிலத்தை ஆய்ந்து இது 6, 6′-டைநைட்ரோடைஃபீனிக் அமிலமாகக், IV, கருதினர். இவர்கள் இவ்வமிலத்தைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கவில்லை என்பது கவனிக்கத் தக்கது. ஆனால் 1921-ல் கென்னர் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள், 2-குளோரோ-3-நைட்ரோபென்சாயிக் அமிலத்தின் ஈத்தைல் எஸ்டரை உல்மேன் (Ulmann) வினைக்கு உட்படுத்தி, கிடைத்தப் பொருளை நீராற் பகுத்து 6, 6′-டைநைட்ரோடைஃபீனிக் அமிலத்தைத் தொகுப்பித்தனர். இவ்வமிலம், V (இரு பென்சீன் வளையங்களும் ஓர் அச்சுவழியில் அமைந்த), ஸ்கூலிட்ச் அமிலத்தின்

உருகுநிலையுடன் ஒத்திருக்கவில்லை; எனவே, கென்னர்

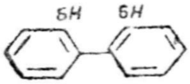


V

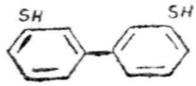
அவருடைய அமிலம், ஸ்கூலிட்ச் ஆமிலம் ஆகிய இரண்டும் 6, 6'- டைநைட்ரோடைஃபீனிக் அமிலமாக இருக்க வேண்டும் என வைத்துக்கொண்டு, அவையிரண்டும் ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களாக இருக்க வேண்டும் என்ற கருத்தைத் தெரிவித்தார். பின்னர், கிரிஸ்டி மற்றும் கென்னர், கென்னரின் அமிலம் பிரித்தெடுக்கப் படக் கூடியதாக (resolvable) உள்ளது என்றும், இதனை காஃப்ளர் வாய்பாடு, IV, கொண்டு விளக்கலாம் என்றும் தெவித்தனர். ஏனெனில், இவ்வமைப்பு, IV, எவ்வித சீர்மைத் தன்மையையும் பெற்றிருக்கவில்லை. இருப்பினும், இவர்கள் இரண்டு பென்சீன் வளையங்களும் ஒரே தளத்தில் இல்லாமல் இருப்பின், இச் சேர்மத் தின் ஒளி சுழற்றும் பண்பை ஓர் அச்சுவழி அமைப்பைக், V, கொண்டும் விளக்கலாம் எனக் குறிப்பிட்டனர்.

காஃப்ளரின் வாய்பாடு, முன்னர் குறிப்பிட்டபடி, பென்சிடினில் உள்ள இரு அமினோ தொகுதிகளும் பல்வேறு கரணிகளுடன் ஒரே சமயத்தில் வினை புரிகின்றன என்ற அனுமானத்தின் அடிப்படையில் அமைந்ததாகும். இவ்வினைகளைத் திரும்ப ஆய்ந்து பார்த்தபோது இக்கருத்து தவறு எனத் தெரியவந்தது. எடுத்துக் காட்டாக, டர்னர் மற்றும் லீ ஃபெவ்வர் (1929), பென்சிடின் கார்பனைல் குளோரைடுடன் வினைபுரிந்து உண்டாக்கும் சேர்மம் முன்பு தெரிவிக்கப்பட்ட வாய்பாடுகளைப் (பார்க்க II (அ) III) பெற்றிருக்கவில்லை எனக் கண்டறிந்தனர்; உண்டான சேர்மம் $[NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH]_2CO$. இதில் ஒரு தனி அமினோ தொகுதி இருத்தலைக் கவனிக்க. எனவே, காஃப்ளர், அவரது பட்டுப் பூச்சி வாய்பாட்டிற்காக வழங்கிய காரணம் தவறு என அறியப்பட்டது; டர்னரின் கண்டுபிடிப்பு, இவ்வாய்பாடு கட்டாயமாகத் தவறாக இருக்க வேண்டும் எனத் தெரிவிப்பதாக இல்லையெனினும், அது காஃப்ளரின் கருத்தை வலுவிழக்கச் செய்தது. காஃப்ளரின் வாய்பாட்டைத் தவறு என விட்டுவிடுவதற்கான உறுதியான வேதியியல் சான்று, பார்பர், ஸ்மைல்ஸ் (1928) ஆகியோரால் வழங்கப் பட்டது. இவர்கள் மூன்று டைமெர்காப்டோடைஃபீனைல்களைத், VI, VII, VIII, தயாரித்து, ஒவ்வொன்றையும் ஆக்ஸிஜனேற்றம்

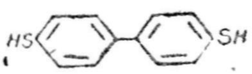
பெறச்செய்தனர். இவற்றுள் 2,2′-பெறுதி, VI, மட்டும்தான்



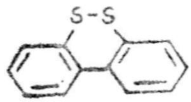
VI



VII



VIII



IX

மூலக்கூறு உட்சார்ந்த (intramolecular) டைசல்ஃபைடை, IX, வழங்கிற்று. காஃப்ளர் வாய்பாட்டின் அடிப்படையில், எல்லா மூன்று டைதயால்களும் மூலக்கூறு உட்சார்ந்த டைசல்ஃபைடுகளை வழங்கவேண்டும் என எதிர்பார்க்கலாம்; ஏனெனில், மூன்று சேர்மங்களிலுமே தயால் தொகுதிகள் சமதூரத்திலேயே உள்ளன.

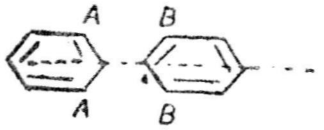
டைஃபீனேல் மூலக்கூறின் உருவமைப்பை நிர்ணயிக்க இயற்பு-வேதியியல் முறைகளும் பயன்படுத்தப்பட்டன; சான்றாக, 4,4′-டைஃபீனேல் பெறுதிகளின் படிக அமைப்பு அதில் ஒரு மையச்சீர்மை இருக்க வேண்டும் எனத் தெரிவிக்கிறது; வாய்பாடு ஓர் அச்சுவழி அமைந்ததாக இருந்தால்தான் இது சாத்தியமாகும். இருமுனைத் திருப்புத்திறன் அளவீடுகளும் இவ்வுருவமைப்பையே உறுதிப்படுத்துகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, 4,4′-டைகுளோரோ டைஃபீனேல் சேர்மத்தின் இருமுனைத் திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியமாகும். எனவே, இரு பென்சீன் வளையங்களும் ஓர் அச்சுவழிப்பட்டதாக இருந்தால்தான் இதுவும் சாத்தியமாகும்.

டைஃபீனேல் சேர்மங்களின் ஒளி சுழற்றும் தன்மை

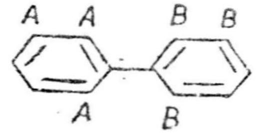
கிறிஸ்டி மற்றும் கென்னர் 1922-ல் 6,6′-டைநைட்ரோ டைஃபீனிக் அமிலத்தின் இரண்டு ஒளியியல் ஐசோமெர்களைப் பிரித்தெடுத்தனர். இச்சேர்மத்தில் மூலக்கூறில் சீர்மையற்ற கார்பன் இல்லாமல் இருந்தும், இது ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதால், இதன் மூலக்கூறு முழுமையாக, சீர்மையற்று இருக்கவேண்டும் என அறிகிறோம். சில குறிப்பிட்ட டைஃபீனேல் சேர்மங்களில் காணப்படும் இந்த இயற்பாட்டை விளக்கும் பொருட்டு, டர்னர், மில்ஸ், பெல் ஆகியோர் தங்கள் கருத்துக்களை

வெளியிட்டனர். டைஃபீனைல் சேர்மங்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்க இரண்டு நிபந்தனைகள் அவசியமாகிறது. அவையாவன :

(1) பென்சீன் வளையங்களில் ஒன்றுகூட செங்குத்துத் தளச் சீர்மையைப் (vertical plane of symmetry) பெற்றிருக்கக் கூடாது. எடுத்துக்காட்டாக, I-ஐப் பிரித்தெடுக்க முடிவதில்லை; ஆனால் II-ஐப் பிரித்தெடுக்க முடிகிறது.



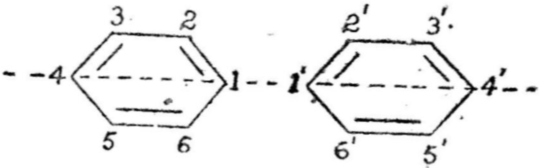
I



II

(2) பென்சீன் வளையங்களின் ஆர்த்தோ இடங்களிலுள்ள தொகுதிகள் மிக்கப் பருமனுடையவைகளாக இருக்க வேண்டும். ஆர்த்தோ இடங்களில் மூன்று தொகுதிகளாவது இருந்தாக வேண்டும் எனக் கருதப்பட்டது.

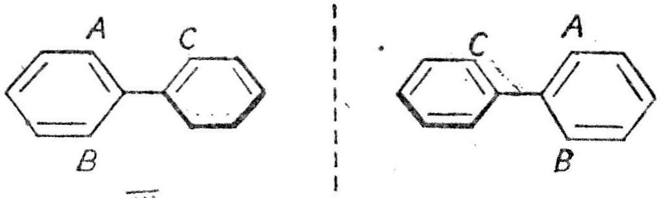
டைஃபீனைல் சேர்மத்தை எடுத்துக்கொண்டால் அதில் இரண்டு பென்சீன் வளையங்களும் ஓர் அச்சுவழியாக அமைந்து காணப்படுகின்றன. இவ்விரண்டு பென்சீன் வளையங்களும் பொது அச்சில் தடையின்றி சுழலக் கூடியவைகளாக உள்ளன. மாறாக, இரண்டு பென்சீன் வளையங்களிலும் ஆர்த்தோ இடங்களில் மிக்கப்



டைஃபீனைல்

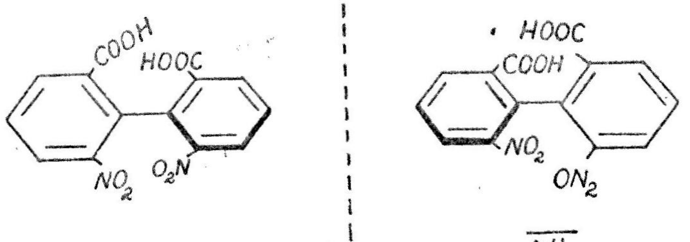
பருமனுடையத் தொகுதிகள் இருப்பின், அவைகளின் கொள்ளிடத் தடையினால் (steric hindrance) இரண்டு பென்சீன் வளையங்களும் ஒரே தளத்தில் (coplanar) இருக்க முடியாமல் போய்விடுகிறது. இக்கொள்ளிடத் தடையினால், இரண்டு வளையங்களும் ஏறக்குறைய ஒன்றிற்கு ஒன்று செங்குத்தாக உள்ள நிலையினைப் பெறுகின்றன. மேலும் இரண்டையும் இணைக்கும் C—C ஒற்றைப்

பிணைப்பில் தடையற்ற சுழற்சியும் நிகழ வாய்ப்பில்லாமல் போய் விடுகிறது. இவ்வாறு தடைப்பட்ட சுழற்சியின் காரணமாக மூலக்கூறு ஒருதள அமைப்பை இழப்பதால், அது சீர்மையற்ற தன்மையைப் பெறுகிறது.



III ஆடி IV

எனவே, ஆர்த்தோ இடங்களில் காணப்படும் A, B, C ஆகிய தொகுதிகளின் பருமன், C—C பிணைப்பில் சுழற்சியைத் தடுக்கும் அளவிற்குப் போதுமானதாக இருப்பின், சேர்மம் பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்புடைய இரண்டு ஐசோமெர்களைப் பெற்றிருக்கும் (படத்தைக் காண்க). இனி, சில சிறப்பான எடுத்துக்காட்டுகளைக் காண்போம். 6,6′-டைநைட்ரோடைஃபீனிக் அமிலத்தை முதலில் எடுத்துக்கொள்வோம்.



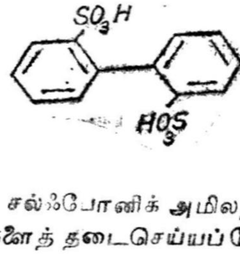
V ஆடி VI

இங்குக் காட்டப்பட்டுள்ள அமைப்பில், ஒரு பென்சீன் வளையம் தாளின் தளத்தில் உள்ளது; மற்றொன்று தாளின் தளத்திற்குச் செங்குத்தாக உள்ளது. இரண்டு பென்சீன் வளையங்களும் ஒரே தளத்தில் இல்லாமல் இருப்பதற்கு, ஆர்த்தோ இடங்களில் உள்ள NO_2, COOH தொகுதிகளின் கொள்ளிடத் தடையே காரணமாகும். இதனால் இரண்டு வளையங்களின் சுழற்சியும் தடைப்பட்டு விடுகிறது. ஆகவே, 6, 6′-டைநைட்ரோடைஃபீனிக் அமிலம் சீர்மையற்றதாகவும், அதன் காரணமாக ஒளி

சுழற்றும் தன்மையுடையதாகவும் இருக்கிறது. அமைப்பு V அமைப்பு VI-உடன் மேற்பொருந்துவதில்லை. எனவே, இவை யிரண்டும் எதிர் வடிவங்களாகும்.

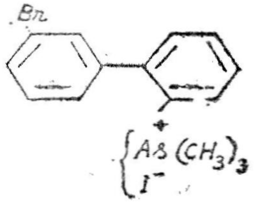
டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் ஒளி சுழற்றும் தன்மை, அவற்றின் பென்சீன் வளையங்களின் ஆர்த்தோ இடங்களில் காணப்படும் தொகுதிகளின் பருமனைப் பொருத்துள்ளது எனப் பார்த்தோம். ஆர்த்தோ இடங்களில் F, NH_2 போன்ற சிறிய தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கும் டைஃபீனைல் சேர்மங்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதில்லை. மாறாக, இத்தொகுதிகளைவிட அதிகப் பருமனைக் கொண்ட அயோடின் அணுக்களை O, O′ இடங்களில் (6, 6′ இடங்களில்) பெற்றிருக்கும், டெட்ரா அயோடோ டைஃபீனைல் பெறுதி ஒளி சுழற்றும் தன்மையைக் காட்டுகிறது. ஆர்த்தோ இடங்களிலுள்ள அயோடின் அணுக்கள் பென்சீன் வளையங்களின் சுழற்சியில் தடையை உண்டாக்கும் அளவிற்குப் போதுமான பருமனைப் பெற்றிருப்பதே இதற்குக் காரணமாகும்.

பின்னர் செய்யப்பட்ட ஆய்வின் வாயிலாக, தொகுதிகள் போதுமான அளவிற்கு அதிகப் பருமனுடையவைகளாக இருப்பின், O,O′ இடங்களில் இரண்டே தொகுதிகள் தடைப்பட்டச் சுழற்சியை உண்டாக்கும் எனக் கண்டறியப்பட்டது. சான்றாக, லெசினி மற்றும் டர்னர், 2, 2′-டைசல்ஃபோனிக் அமிலம் போன்ற இரண்டே தொகுதிகளை O, O′-இடங்களில் பெற்றுள்ள டைஃபீனைல் பெறுதிகளைப் பிரித்தெடுத்தனர்.



இம் மூலக்கூறில் சல்ஃபோனிக் அமிலத் தொகுதி ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜன் அணுக்களைத் தடைசெய்யப் போதுமான அளவிற்குப் பருமனுடையதாக உள்ளது. எனவே, தொகுதிகளின் பருமன் பெரிதாக இருப்பின், இரண்டு தொகுதிகளே, O,O′ இடங்களில் பென்சீன் வளையங்களின் சுழற்சியைத் தடை செய்வதற்குப் போதுமானதாகும் என அறியப்பட்டது. பின்னர், லெசிலி, டர்னர் ஆகியோர் ஆர்த்தோ இடத்தில் ஓர் ஆர்சோனியம் தொகுதியைக் கொண்ட சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதைக் கண்டறிந்தனர்; இங்கும், டிரைமீத்தைல் ஆர்சோனியம் தொகுதி

ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் கொள்ளிடத் தடையை உண்டாக்கக்கூடிய அளவிற்குப் போதுமான அளவு பெரிதாக

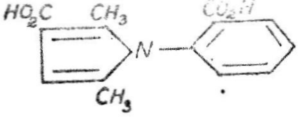


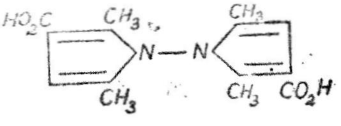
உள்ளது. (மெட்டா இடத்தில் உள்ள புரோமின் அணு, அதன் வளையத்திற்கு சீர்மையற்ற தன்மையைத் தருகிறது.) இச் சேர்மம் தனித்தன்மை வாய்ந்ததாகும் ; ஏனெனில், இதுவரை கண்டறியப் பட்ட ஒளி சுழற்றும் டைஃபீனைல் சேர்மங்களில் இதுவே ஒரு பதிலீட்டுத் தொகுதியைக் கொண்ட சேர்மமாகும்.

தடைப்பட்ட சுழற்சிக்கான பிற எடுத்துக்காட்டுகள்

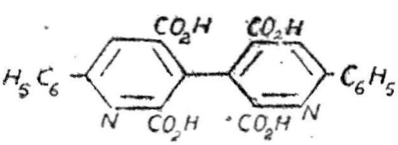
டைஃபீனைல் சேர்மங்களில் காணப்படுவதுபோல, தடைப் பட்ட சுழற்சியின் காரணமாக ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றுள்ள சேர்மங்கள் பல உள்ளன. அவற்றுள் சில பின்வருமாறு:

(i) ஆடம்ஸ் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் N-ஃபீனைல் பிரோல், N, N'-டைபிரைல் சேர்மங்களைப் பிரித்தெடுத்தனர்.

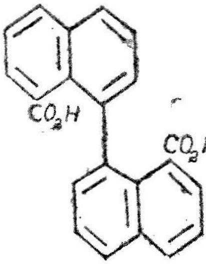




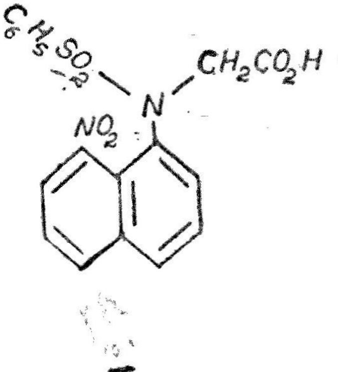
மேற் குறிப்பிட்டவர்கள் 3,3'-டைபிரிடைல் சேர்மத்தையும் பிரித்தெடுத்தனர்.



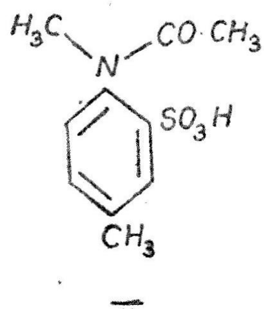
(ii) ஸ்டேன்லி (1931), 1, 1′-டைநாஃப்த்தைல்-8, 8′-டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை ஒளி சுழற்றும் வடிவங்களில் பிரித்தெடுத்தார்.



(iii) மில்ஸ், எலியட் (1928) ஆகியோர், N-பென்சீன் சல்ஃபினைல்-8-நைட்ரோ-1-நாஃப்தைல்கிளைசின் சேர்மத்தை, I, ஒளி சுழற்றும் வடிவங்களில் பிரித்தெடுத்தனர். மில்ஸ் மற்றும் கெல்ஹாம் (1937) N-அசிட்டைல்-N-மீத்தைல்-p-டொலுடின்-3-சல்ஃபோனிக் அமிலத்தைப், II, பிரித்தெடுத்தனர்.



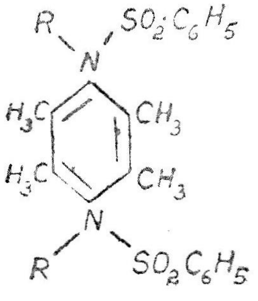
I



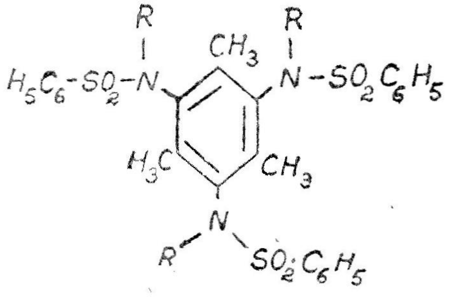
II

இவ்விரு சேர்மங்களிலும், C—N பிணைப்பைச் சார்ந்த தடைப்பட்ட சுழற்சியின் காரணமாக ஒளி சுழற்றும் தன்மை தோன்றுகிறது (இங்கு C என்பது வளையத்திலுள்ள கார்பன். இத்துடன் நைட்ரஜன் இணைந்துள்ளது). ஆடம்ஸ் மற்றும் அவரைச்சார்ந்தவர்கள், III மற்றும் IV வகையைச் சேர்ந்த சேர்மங்களின் வடிவ ஐசோமெர்களின் இணைகளைப் பிரித்தெடுத்தனர் (1950) என்பது இங்குக் குறிப்பிடத்தக்கதாகும்; இங்கு C—N பிணைப்புகளைச்

சார்ந்த தடைப்பட்ட சுழற்சி காரணமாக வடிவ ஐசோமெரிசம் தோன்ற முடிகிறது.

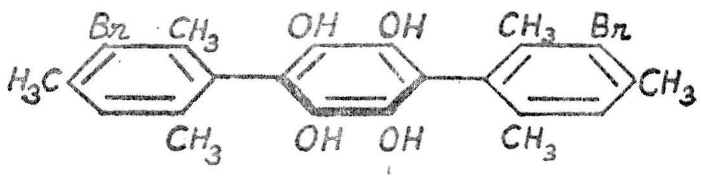


III

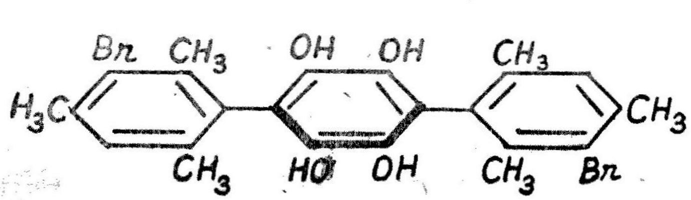


IV

(iv) ஒற்றைப் பிணைப்புகளைச் சார்ந்து காணப்படும் தடையற்ற சுழற்சியைத் தடுக்கும் அளவிற்குப் போதுமான பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் இருப்பின், டெர்ஃபீனைல் சேர்மங்கள் வடிவ, ஒளியியல் ஆகிய இரண்டு ஐசோமெரிசத்தையும் காட்டக் கூடியவைகளாக இருக்கும்; சான்றாக, ஷில்ட்நெக் மற்றும் ஆடம்ஸ் (1931) பின்கண்ட சேர்மத்தை சிஸ் மற்றும் டிரான்ஸ்-வடிவங்களில் பெற்றனர்.

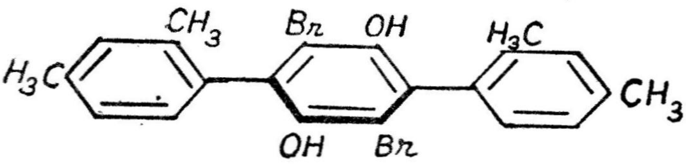


சிஸ்

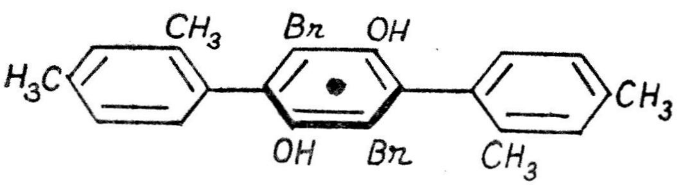


டிரான்ஸ்

ஆர்த்தோ இடங்களில் உள்ள மீத்தைல் மற்றும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளின் இடையீடு தடையற்ற சுழற்சியைத் தடுத்து, வெளிப் பக்கங்களிலுள்ள இரண்டு வளையங்களையும் மைய வளையத்துடன் செங்குத்தாக இருக்கச் செய்கிறது. இவ்வாய்பாடுகளை ஆய்ந்து பார்த்தால், மைய வளையம் செங்குத்துத் தளச் சீர்மையைப் பெற்றில்லாமல் இருப்பின், ஒளி சுழற்றும் தன்மை தோன்ற வழி உண்டாகிறது. சான்றாக, பிரௌனிங் மற்றும் ஆடம்ஸ் (1930) பின்வரும் சிஸ்- மற்றும் டிரான்ஸ்-வடிவங்களைத் தயாரித்தனர். இவற்றுள் சிஸ் ஐசோமெரை மட்டும் பிரித்



சிஸ்



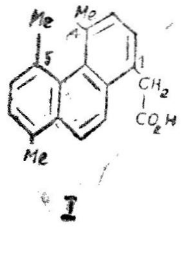
டிரான்ஸ்

தெடுத்தனர்; டிரான்ஸ் ஐசோமெரை பிரித்தெடுக்க முடியவில்லை; ஏனெனில், அது ஒரு மையச் சீர்மையைப் பெற்றிருக்கிறது.

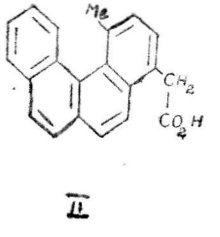
மூலக்கூறு நெருக்கம் (Molecular overcrowding)

இதுவரைப் பார்த்த எல்லா எடுத்துக்காட்டுகளிலும் சீர்மையற்ற தன்மைக்குக் காரணமாக இருப்பது ஒற்றைப் பிணைப்பைச் சார்ந்த, தடைப்பட்ட சுழற்சியேயாகும். வேறு வகையான கொள்ளிட விளைவுகளும் (steric factors) மூலக்கூறு சீர்மையின்மையைத் தோற்றுவிக்கின்றன என்பதை இங்கு குறிப்பிடுவது சிறப்பாகும். பொதுவாக, பிணைப்பில் பங்கு பெறாத கார்பன் அணுக்கள் சுமார் 3.0A அளவிற்குத்தான் நெருங்கிக் காணப்பட

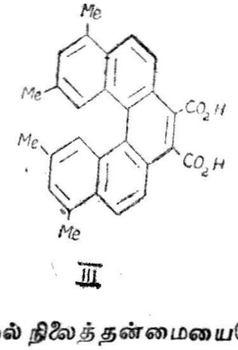
முடியும் என அறியப்பட்டுள்ளது. எனவே, மூலக்கூறின் வடிவம் ''மூலக்கூறு உட்சார்ந்த நெருக்கத்தை'' (intramolecular overcrowding) உண்டாக்கக் கூடியதாக இருப்பின், மூலக்கூறு திரிபு நிலையைப் பெறும். 4, 5, 8-டிரைமீத்தைல்-1-ஃபினான்த்ரைல்-அசிட்டிக் அமிலத்தை, I, இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகக் குறிப்பிடலாம். ஃபினான்த்திரீன் தள அமைப்புடையது; பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் இத்தளத்தில் அமைந்திருக்கும். இருப்பினும் 4, 5 ஆகிய இடங்களில் ஓரளவிற்குப் பெரியத் தொகுதிகள் இருப்பின், ஃபினான்த்திரீன் தளத்திலேயே அத் தொகுதிகளையும் ஏற்றுக் கொண்டிருக்க முடியாது. இதன் காரணமாக உண்டாகும் மூலக்கூறு உட்சார்ந்த நெருக்க மிகுதியால், மூலக்கூறு திரிபு நிலையைப் பெறும்; இத்திரிபு, பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் தளத்தை விட்டு வெளியே வளைவதாலோ அல்லது அரோமேட்டிக் வளையங்கள் வளைவதாலோ (buckling) அல்லது இரண்டும் நிகழ்வதாலோ நீக்கப்படலாம். இவற்றுள் எது நடைபெறினும் மூலக்கூறு ஒரு தள அமைப்பை இழக்கக் கூடும். மூலக்கூறு ஒரு தள அமைப்பைப் பெற்றில்லாமல் இருப்பின், சீர்மையற்றதாக இருக்கும்; எனவே, அது பிரித்தெடுக்கப்படக் கூடியதாக இருக்கும். நியூமன் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் உண்மையில் இச் சேர்மத்தைப் பகுதியளவில் (partially) பிரித்தெடுத்தனர். இவர்கள், சேர்மங்கள் II, III ஆகியவற்றையும் இதுபோன்றே பிரித்தெடுத்தனர். இவையும் சேர்மம் I-ஐப் போலவே தளத்திற்கு வெளிப்பட்ட திரிபுகளைப் பெற்றுள்ளன.



I



II



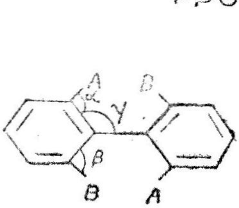
III

இச்சேர்மங்கள் எல்லாம் குறைந்த ஒளி சுழல் நிலைத்தன்மையையே (optical stability) பெற்றுள்ளன. ஆனால் டர்னர் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் (1955), இவற்றைவிட நிலையாகக் காணப்படும் 9, 10-டைஹைட்ரோ-3, 4, 5, 6-டைபென்சோ ஃபினான்த்திரீன் சேர்மத்தின், IV, ஒளியியல் ஐசோமெர்களைத் தயாரித்தனர்.

நியூமனும் அவரைச் சார்ந்தவர்களும் (1955, 1956) V, VI ஆகிய சேர்மங்களைத் தயாரித்தனர். இதுவரை அறியப்பட்டவைகளில் மூலக்கூறு உட்சார்ந்த நெருங்க வகைச் சேர்மங்களில் மிகவும் நிலையான ஒளியியல் தன்மையைக் கொண்டவை இவையேயாகும். சேர்மங்கள் IV மற்றும் VI-ல் தளத்திற்கு வெளிப்பட்ட திரிபு நிகழ்வது மூலக்கூறு வளைவதன் மூலமாகத்தான் முடியும் என்பது கவனிக்கத் தக்கது.

டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் இட-வலம்புரி சமநிலையாதல்

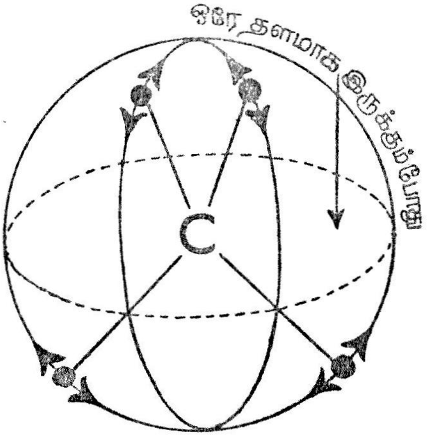
டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் ஒளி சுழற்றும் தன்மை தடைப் பட்ட சுழற்சியின் காரணமாகத் தோன்றுவதால், இச் சேர்மங்கள் இட-வலம்புரி சமநிலையாதலுக்கு உட்படுவது இயலாத காரியம் என எதிர்பார்க்கக் கூடும். ஆனால், நடைமுறையில், பல ஒளி சுழற்றும் டைஃபீனைல் சேர்மங்களை, கரைசலில் கொதிக்க வைத்தல் போன்ற உகந்த சூழ்நிலைகளில் இட-வலம்புரி சமநிலையாகும்படி செய்யப்பட்டுள்ளது. இங்ஙனம் இட-வலம்புரி சமநிலையாதலை விளக்குவதெற்கென்று வழங்கப்பட்டுள்ள பொதுக் கொள்கை பின்வருமாறு: சூடு செய்தல், 2 : 2′ : 6 : 6′-இடங்களிலுள்ள பதிலீட்டுத் தொகுதிகளினுடைய அதிர்வுகளின் வீச்சு (amplitude) மற்றும் ஒன்றை ஒன்று சார்ந்தவாறு நிகழும் இரு பென்சீன் வளையங்களினுடைய அதிர்வின் வீச்சு ஆகியவற்றை அதிகரிக்கச் செய்கிறது; இது, பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் ஒன்றை ஒன்று தழுவி, நழுவுவதற்கு ஏதுவாகிறது. இதன் காரணமாக மூலக்கூறின் கரு அமைப்பு ஒரு பொதுவான தளத்தின் வழியே கடக்க நேரிடு கிறது; எனவே, முடிவு விளைபொருள், சம மூலக்கூறு அளவில் (+)- மற்றும் (—)-வடிவங்களைப் பெற்றிருக்கக் கூடிய வாய்ப்பு உண்டாகிறது.



வெஸ்ட்ஹெய்மர் (1946-'50) மேற்கண்ட பிணைப்பு-நீட்சி களோடு மட்டும் அல்லாமல், α, β, γ ஆகிய கோணங்கள் மற்றும் பென்சீன் வளையங்களும், இட-வலம்புரி சமநிலையாதலின்போது திரிபு அடைகின்றன எனவும் கருதினர்.

மேற்கண்ட இட-வலம்புரி சமநிலையாதல் கொள்கை, ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைப் பெற்றுள்ள சேர்மங்கள்

இட-வலம்புரி சமநிலையாதலை விளக்கும் பொருட்டு வெர்னரால் வழங்கப்பட்ட கொள்கையுடன் ஒத்துள்ளது. வெர்னரின் கருத்துப்படி, வெப்பத்தின் செயலினால் Cabde என்ற சேர்மத்தி லுள்ள தொகுதிகள் அதிர்வு அடையத் தொடங்குகின்றன; மேலும், அதிர்வின் வீச்சு போதுமான அளவிற்கு அதிகமாகும் போது ஒரு சமயத்தில் எல்லா நான்கு தொகுதிகளும் படத்தில் காட்டியிருப்பதுபோல் ஒரே தளத்தில் அமைந்து காணப்படும். இத்தள அமைப்பு சீர்மைத் தன்மையுடையது. இந்நிலையிலிருந்து மூலக்கூறு வெளிப்படும்போது, (+) மற்றும் (—) ஆகிய இரு உருவமைப்புகளிலும் மீளுவதற்குச் சம வாய்ப்பு உண்டாகிறது; அதாவது மூலக்கூறில் இட-வலம்புரி சமநிலையாதல் நடைபெறு கிறது. Cabde வகைச் சேர்மங்களில் காணப்படும் இவ்வினைவழி முறைக்கு முரணான கருத்துக்களும் நிலவுகின்றன. சான்றாக நிறநிரல் ஆய்விலிருந்து, ஒரு தள உருவமைப்பை எய்துவதற்குப்,



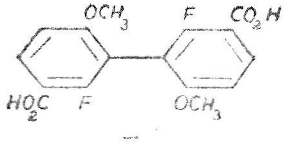
படம் 22.

போதுமான அளவு அதிர்வுகள் உண்டாவதற்கு முன்பே பிணைப்பு கள் முறிந்துவிடக் கூடும் என அறியப்படுகிறது. மேலும், கின்னய்டு, ஹென்றிகியூஸ் (1940) ஆகியோர், மூலக்கூறுகள் இட-வல மாற்றம் பெறுவதற்குத் தேவைப்படும் ஆற்றலைக் கணக்கிட்டு அதன் அடிப்படையில், Cabde வகை மூலக்கூறு இட-வலம்புரி சமநிலையாவது உண்மையில் பிணைப்புகள் முறிவதன் வாயிலாகத் தான் நிகழவேண்டும் எனத் தெரிவித்தனர். இருப்பினும், டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் இட-வலம்புரி சமநிலையாதலை விளக்குவதற்கு மேற்குறிப்பிட்ட இட-வலம்புரி சமநிலையாதல் கொள்கையே மிகவும் திருப்திகரமானதாக உள்ளது. இதன்படி, ஆர்த்தோ-தொகுதிகள் ஒன்றை ஒன்று சார்ந்தவாறு நழுவுவதற்கு

அதிர்வின் வீச்சு அதிகமாக இருக்க வேண்டிய அவசியம் இல்லை; சிறிய தொகுதிகளைக் கொண்ட டைஃபீனைல் சேர்மங்கள் எளிதின் இட-வலம்புரி சமநிலை அடைவதாகவும் தொகுதிகள் பெரிதாக இருப்பின் இட-வலம்புரி சமநிலையாதல் கடினமாக நடைபெறுவதாகவும் (அல்லது நடைபெறாமல் இருப்பதாகவும்) கண்டறியப் பட்டிருப்பது இக்கருத்தை வலியுறுத்துவதாக உள்ளது.

2:2':6:6'-டெட்ராபதிலீட்டு டைஃபீனைல் சேர்மங்களை அவற்றில் காணப்படும் தொகுதிகளின் தன்மைக்கேற்ப மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

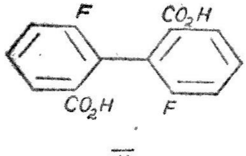
(i) **பிரித்தெடுக்கப்பட முடியாதவை (Non-resolvable):** இவ்வகைச் சேர்மங்கள், ஹைட்ரஜன், மீத்தாக்சைல், ஃபுளூரின் ஆகியத் தொகுதிகளைப் பெற்று காணப்படுகின்றன. இத்தொகுதிகளின் பருமன்கள் ஒற்றைப் பிணைப்பைச் சார்ந்து நிகழும்



I

சுழற்சியைத் தடுக்கும் அளவிற்குப் பெரியவை அல்ல. சான்றாக, 2:2'-டைஃபுளூரோ-6:6'-டைமீத்தாக்சி டைஃபீனைல்-3:3'-டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம், I, பிரித்தெடுக்கப்படக் கூடியதாக இல்லை.

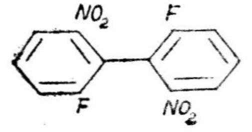
(ii) **பிரித்தெடுக்கப்படக் கூடியவை, ஆனால் எளிதின் இட-வலம்புரி சமநிலையை எய்துவன:** இவை குறைந்தது இரண்டு அமினோ தொகுதிகள் அல்லது இரண்டு கார்பாக்சில் தொகுதிகள் அல்லது ஓர் அமினோ தொகுதி மற்றும் ஒரு கார்பாக்சில்



II

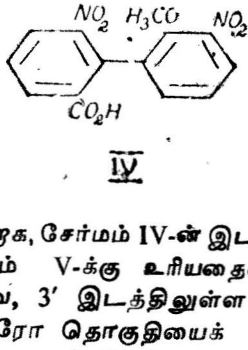
தொகுதியையாவது பெற்றிருக்க வேண்டும்; எஞ்சிய தொகுதிகள் ஹைட்ரஜனைத் தவிர (i)-ல் குறிப்பிட்டவைகளாக இருக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, 6:6'-டைஃபுளூரோடைஃபீனிக் அமிலம், II, பிரித்தெடுக்கப்படக் கூடியதாக உள்ளது; ஆனால் எளிதின் இட-வலம்புரி சமநிலையை எய்துவதாக உள்ளது.

(iii) இட-வலம்புரி சமநிலை அடையாதவை ; இவ் வகை டைஃபீனைல் சேர்மங்களில் குறைந்தது இரண்டு நைட்ரோ

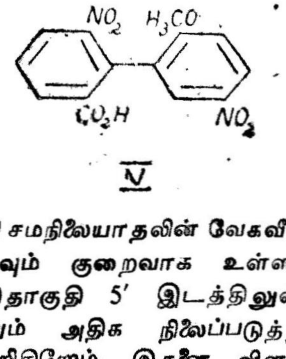


தொகுதிகள் உள்ளன ; எஞ்சிய தொகுதிகள் ஹைட்ரஜனைத் தவிர (i)-ல் குறிப்பிட்டவைகளாகவும், (ii)-ல் குறிப்பிட்டவைகளாகவும் இருக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக 2:2'-டைஃபுளூரோ-6:6'-டைநைட்ரோடைஃபீனைல், III, பிரித்தெடுக்கப்படக்கூடியதாக உள்ளது ; ஆனால் இதனை இட-வலம்புரி சமநிலையாக்கலுக்கு உட்படுத்த முடிவதில்லை.

ஆர்த்தோ இடங்களில் உள்ள தொகுதிகளின் பருமனோடு பிற பதிலீட்டுத் தொகுதிகளின் தன்மை, இடம் ஆகியவையும் இட-வலம்புரி சமநிலையாதலின் வேக வீதத்தைப் பாதிக்கின்றன;

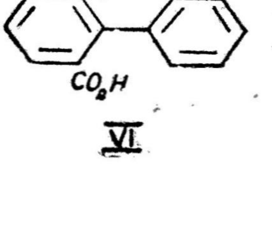


IV

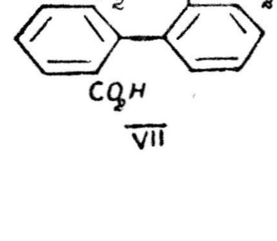


V

சான்றாக, சேர்மம் IV-ன் இட-வலம்புரி சமநிலையாதலின் வேகவீதம் சேர்மம் V-க்கு உரியதைவிட மிகவும் குறைவாக உள்ளது. எனவே, 3' இடத்திலுள்ள NO_2 தொகுதி 5' இடத்திலுள்ள நைட்ரோ தொகுதியைக் காட்டிலும் அதிக நிலைப்படுத்தும் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது என அறிகிறோம். இதனை விளக்கு



VI

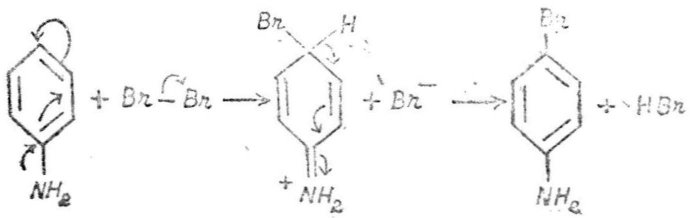


VII

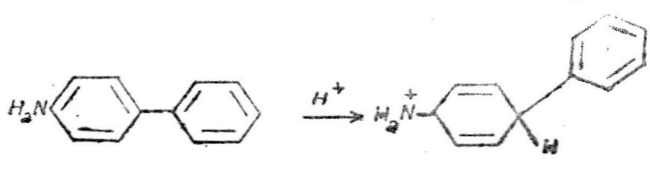
வதற்கு உகந்த ஒரு கருத்து பின்வருமாறு: சேர்மம் VI-ல் மீத்தாக்சி தொகுதியின் மீத்தைல் தொகுதி படத்தில் காட்டியிருப்பது போன்ற உருவமைப்பைப் பெற்றிருக்கலாம்.

சேர்மம் VII-ல், 3'-இடத்திலுள்ள நைட்ரோ தொகுதி மீத்தைல் தொகுதியை படத்தில் காட்டியிருப்பது போன்று விலக்கம் அடையச் செய்யலாம்; இந்நிலையில் மீத்தாக்சைல் தொகுதிக்கும் அடுத்த பென்சீன் வளையத்தில் உள்ள இரண்டு தொகுதிகளுக்கும் இடையே இடையீடு அதிக அளவில் காணப்படும். எனவே தான் சேர்மம் IV சேர்மம் V-ஐவிடக் குறைந்த வேகத்தில் இட-வலம்புரி சமநிலையை அடைகிறது.

டைஃபீனைல் சேர்மங்கள் இட-வலம்புரி சமநிலை அடைதல் முழுமையாக மேலே விளக்கியபடி இயற்புத் தன்மை வாய்ந்ததாக இருப்பின், இட-வலம்புரி சமநிலையாதலின் திசை வேகம் வினைவேக மாற்றிகளினால் பாதிக்கப்படும் என எதிர்பார்க்க முடியாது. இருப்பினும், கிளர்வூட்டும் தொகுதிகள் இருப்பின் அவை இட-வலம்புரி சமநிலையாதலுக்குத் துணை புரியும் என்ற கருத்தை கிராஃபோர்டும் அவரைச் சார்ந்தவர்களும் தெரிவித்தனர். சான்றாக, அமினோ தொகுதி, முக்கியமாக பாரா இடங்களில் இருக்கும்போது இட-வலம்புரி சமநிலையாதலை எளிதாக்குகிறது. பென்சீன் வளையம் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகளினால் தாக்கப் படும்போது, தாக்குதலுக்கு உட்பட்ட கார்பன் அணு முக்கோண கலப்பு நிலையிலிருந்து நான்முகி நிலைக்கு மாறி இடைநிலையைத் தோற்றுவிக்கிறது. எடுத்துக்காட்டு,



p-அமினோ தொகுதியைக் கொண்ட ஒரு டைஃபீனைல் சேர்மமும், அமிலத்தின் முன்னிலையில், படத்தில் காட்டிருப்பது போன்ற



VIII

இடை நிலையைப், VIII, பெறுகிறது. இவ்வுருவமைப்பில் சுழற்சி நிகழ்வது எளிதாகிறது; எனவே, இது இட-வலம்புரி சம நிலையாதலை நடைபெறும்படிச் செய்கிறது.

வினாக்கள்

1. சீர்மையற்ற கார்பனைப் பெற்றில்லாமலேயே ஒளி சுழற்றும் தன்மையைக் காட்டும் சில சேர்மங்களைக் கூறு.
2. டைஃபீனைல் சேர்மங்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்க அவசியமான நிபந்தனைகள் யாவை?
3. டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் ஒளி சுழற்றும் தன்மை அவற்றின் ஆர்த்தோ இடங்களில் பதிலீடு அடைந்துள்ள தொகுதிகளின் பருமனைப் பொருத்துக் காணப்படுகிறது. இக்கூற்றினை ஓர் எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.
4. தடைப்பட்ட சுழற்சியின் காரணமாக ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றுள்ள சில சேர்மங்களைக் கூறு.
5. குறிப்பு வரைக: (i) டைஃபீனைல் மூலக்கூறின் உருவமைப்பு; (ii) மூலக்கூறு நெருக்கம்.
6. டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் இட-வலம்புரி சமநிலையாதலை விளக்கும் ஒரு கொள்கையை விவரி.
7. 2:2′:6:6′ டெட்ரா பதிலீட்டுச் சேர்மங்களை அவற்றின் தொகுதிகளின் தன்மைக்கேற்ப எத்தனை வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்? ஒவ்வொன்றிற்கும் ஓர் எடுத்துக்காட்டினைத் தருக.

8. அல்லீன்கள் மற்றும் ஸ்பைரேன்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல்

(Stereochemistry of Allenes and Spiranes)

சீர்மையற்ற கார்பனைப் பெற்றிராத மூலக்கூறுகளும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடன் இருக்க முடியும் என முன் அத்தியாயத்தில் கண்டோம். மூலக்கூறு ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்கத் தேவையான நிபந்தனை, அதனை முழுமையாக எடுத்துக்கொண்டு பார்க்குமிடத்து, அது சீர்மையற்றதாய் இருக்கவேண்டும் என்பதாகும். அல்லீன்கள், ஸ்பைரேன்கள் ஆகியவையும் இவ்வகையினுள் அடங்கும்.

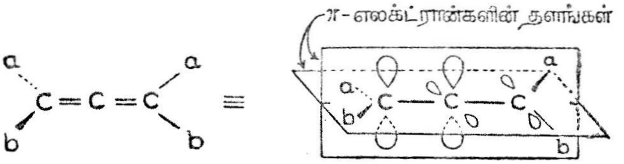
அல்லீன்கள்

இவை கீழ்க்கண்ட பொதுவான அமைப்பைப் பெற்றுள்ளன.

$$abc=C=Cab \quad (I) \qquad\qquad abc=C=Cde \quad (II)$$

இவ்வகைச் சேர்மங்களின் புறவெளி அமைப்புகளை நோக்கினால் மூலக்கூறு அதன் ஆடி உருவத்துடன் மேற்பொருந்துவதில்லை என்பது தெரியவரும். சேர்மங்கள் I, II ஆகியவற்றில் தளச் சீர்மை, மையச் சீர்மை ஆகிய இரண்டும் இல்லை. எனவே, இவற்றின் மூலக்கூறுகள், சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைப் பெறுமல் இருந்தும் சீர்மையற்ற தன்மையுடன் காணப் படுகின்றன. சேர்மம் I-க்குக் கீழ்க்காணும் அமைப்பை நோக்கினல், அதில் தளச் சீர்மை, மையச் சீர்மை ஆகியன இல்லை என்பது விளங்கும்.

இங்கு, மூன்று கார்பன் அணுக்களில் இரண்டு கோடிகளிலும் உள்ள இரு கார்பன்களும் முக்கோண ஆர்பிட்டல்கள் கலப்பு நிலையிலும் (trigonal hybridisation state), மையத்திலுள்ள கார்பன் நேர்க்கோட்டு (diagonal) ஆர்பிட்டல்கள் கலப்பு நிலையிலும்



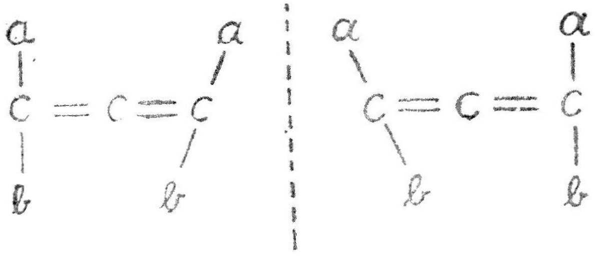
படம் 23. சீர்மைத் தன்மையற்ற அல்லீன் (Dissymetric allene)

உள்ளன. எனவே, மையக் கார்பன் ஒன்று மற்றொன்றிற்குச் செங்குத்தாக இருக்கக் கூடிய இரு π-பிணைப்புகளில் ஈடுபடுகிறது. முக்கோண ஆர்பிட்டல்கள் கலப்பு நிலையில், π-பிணைப்பு மூன்று σ-பிணைப்புகளையுடைய தளத்திற்குச் செங்குத்தாக உள்ளது. ஆகவே, படத்தில் காட்டியுள்ளபடி, ஒரு கோடியில் *a*, *b* தொகுதிகள் தாளின் தளத்திலும் (plane of the paper) மறுகோடியில் *a*, *b* தொகுதிகள் தாளின் தளத்திற்குச் செங்குத்தான தளத்திலும் இருக்கின்றன. இரு பக்கங்களிலும் தொகுதிகள், ஒன்றிற்கு ஒன்று செங்குத்தாக உள்ள தளங்களில் இருப்பதால், மூலக்கூறு I-ல் தள அல்லது மையச் சீர்மை இருக்க முடியாது. இது மூலக்கூறு II-க்கும் பொருந்தும். ஆகவே, இவ்வகைச் சேர்மங்களில், சீர்மையற்ற கார்பன் இல்லாமல் இருந்தும், மூலக்கூறுகள் சீர்மையற்ற தன்மையுடன் காணப் படுகின்றன. இது போன்ற அல்லீன்கள் சீர்மையற்றதாக இருக்கத் தேவைப்படும் நிபந்தனை $a \neq b$ என்பதாகும். எல்லா அணுக்களையும் ஒரே தளத்தில் கொண்ட மூலக்கூறு அதனுடைய ஆடி உருவத்தின் மேல் பொருந்தக் கூடியதாக இருக்கும். ஆனால், அல்லீன் வகைச் சேர்மங்களின் மூலக்கூறின் ஒரு பகுதி ஒரு தளத்திலும், இரண்டாவது பகுதி முதல் தளத்திற்குச் செங்குத் தான தளத்திலும் அமைந்திருப்பதால், இவ்வகை மூலக்கூறுகள் அவற்றின் ஆடி உருவங்களின் மீது பொருந்துவதில்லை. எனவே, இவை இரண்டு எதிர் வடிவங்களில் காணப்படுகின்றன.

சேர்மம் I அல்லது II-ன் மூலக்கூறு சீர்மையற்றதாக இருப்ப தால், அது அதன் ஆடி உருவத்துடன் மேற்பொருந்துவதில்லை.

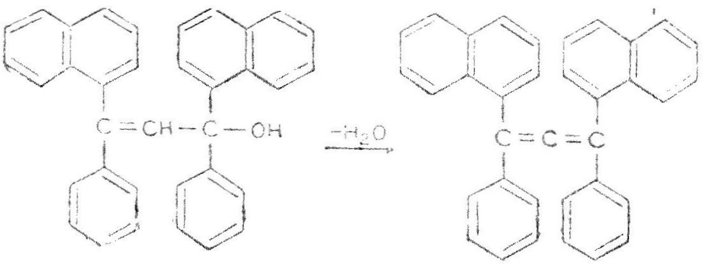
அல்லீன்களை அவற்றின் ஒளியியல் ஐசோமெர்களாகப் பிரித் தெடுக்க முடியும் என்பதை 1875-ம் ஆண்டிலேயே வான்ட் ஹாஃப்

அறிவித்து இருந்தார். ஆனால் சோதனைச் சான்றுகள் 1935 வரை கண்டறியப்படவில்லை. 1935-ல் மில்ஸ் மற்றும் மெயிட்லேண்ட்

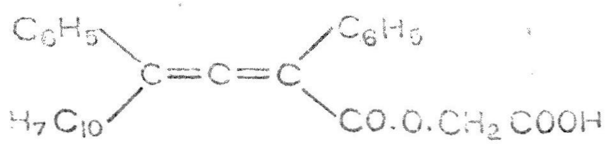


(+), (−) எதிர் வடிவங்கள்

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய டைநாஃப்தைல் டைஃபீனைல் அல்லீன் சேர்மத்தை, IV, α : γ-டை-1-நாஃப்தைல்-α : γ-டைஃபீனைல் அல்லைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து, III, பெற்றனர்.



ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய அல்லீன் சேர்மத்திற்கு மற்றொரு எடுத்துக்காட்டு:

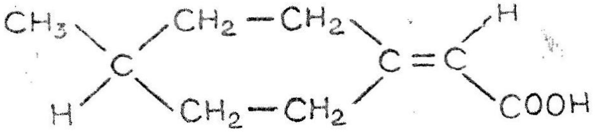


γ-1 நாஃப்தைல்-α-γ-டைஃபீனைல் அல்லீன்-α-கிளைக்காலிக் அமிலம்

இச் சேர்மத்தை 1935-ல் கோலர் ஒளியியல் ஐசோமெர்களாகப் பிரித்தெடுத்தனர்.

அல்லீன்களை 1935 வரை சிறந்த முறையில் பிரித்தெடுக்க முடியாமல் இருந்த போதிலும், 1909-ம் ஆண்டிலேயே அல்லீன்களை ஒத்த உருவமைப்பைக் கொண்ட சேர்மங்கள் பிரித்தெடுக்கப்

பட்டிருந்தன. இவ்வாண்டில், போப்பும் அவரைச் சார்ந்தவர்களும் 1-மீத்தைல் சைக்ளோஹெக்சைலிடீன்-4-அசிட்டிக் அமிலத்தின் ஒளியியல் ஐசோமெர்களைப் பிரித்தெடுத்தனர்; இச் சேர்மத்தில், அல்லீனில் உள்ள இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளில் ஒன்று ஓர் ஆறு-அணு வளையத்தால் பதிலீடு செய்யப்பட்டுள்ளது;



இருப்பினும் அல்லீன் மூலக்கூறின் பொது வடிவம் இங்கும் காணப்படுகிறது.

அல்லீன்களைப் பற்றி படிக்கும்போது நுண்ணுயிர்க்கொல்லி (antibiotic) மைக்கோமைசினைப்(mycomycin)பற்றி குறிப்பிடுவது சிறப்பாகும். இது அல்லீனின் பெறுதியாகும்; ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையது. அல்லீன் அமைப்பு முறையினால் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றுள்ள ஒரே இயற்கைச் சேர்மம் இதுவே.

$$CH\equiv C-C\equiv C-CH=C=CH-CH$$
$$=CH-CH=CH-CH_2-CO_2H$$

மைக்கோமைசின்

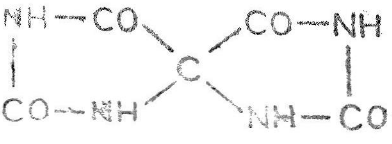
ஸ்பைரேன்கள்

அல்லீன் வகைச் சேர்மங்களிலுள்ள இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளையும் இரு வளையங்களால் பதிலீடு செய்யக் கிடைப்பது ஸ்பைரேன்கள் எனப்படும். அல்லீன்களில் π-பிணைப்புகள் ஒன்றிற்கு ஒன்று செங்குத்தாக இருப்பது போன்று ஸ்பைரேன்களின் வளையங்கள் ஒன்றிற்கு ஒன்று செங்குத்தாக உள்ளன. தகுந்த தொகுதிகளை ஸ்பைரேன்களில் பதிலீடு செய்வதன் மூலம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஸ்பைரேன் சேர்மங்களைப் பெறலாம். மூலக்கூறின் சீர்மையற்ற தன்மைக்குத் தேவையான நிபந்தனைகள் அல்லீன்களில் பார்த்தவையேயாகும்; இங்கு படத்தில் எளிய எடுத்துக்காட்டுகள் தரப்பட்டுள்ளன.

ஸ்பைரோ [3.3] ஹெப்டேனின் பிரித்தெடுக்கப்படக்கூடிய பெறுதிகள்

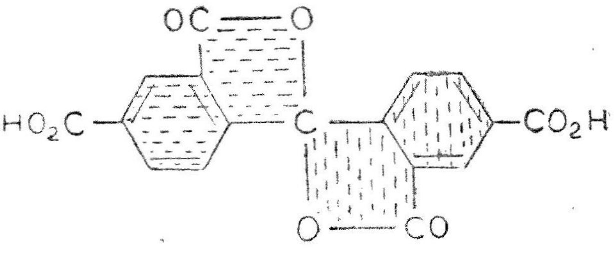
மூலச் சேர்மமான ஸ்பைரோ [3.3] ஹெப்டேனை (படத்தில் X = H) பிரித்தெடுக்க முடியாது; ஏனெனில், இது இரண்டு சீர்மைத்

தளங்களைப் பெற்றுள்ளது. அல்லீன்களில் செய்தது போல இங்கும் வளையத்தின் இரு பக்கங்களிலும் சமம் அல்லாத தொகுதிகளை இணைப்பதன் மூலம் இச்சீர்மைத் தளங்களை நீக்கிவிடலாம்; இதனை, வளையத்திலேயே தகுந்த தொகுதிகளைப் புகுத்துவதன் வாயிலாகவும் செய்யலாம். இதற்கான எடுத்துக்காட்டு 5.5'-ஸ்பைரோபைஹைடனேசன் ஆகும்.



5.5'-ஸ்பைரோபைஹைடனேசன்

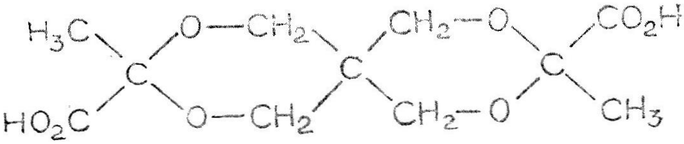
மில்ஸ், நோடர் (1920, 1921) ஆகியோர் பென்சோஃபீனோன்-2 : 2' : 4 : 4'-டெட்ராகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் டைலாக்டோனை பிரித்தெடுத்தனர். இதுவே முதன் முதலில் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட ஸ்பைரேன் சேர்மமாகும்.



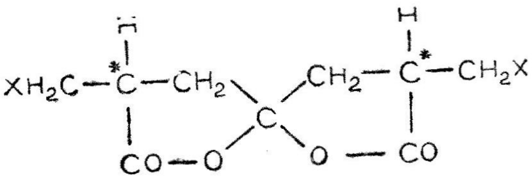
இம்மூலக்கூறில் புள்ளிகள் இடப்பட்டுள்ள இரு பகுதிகளும் ஒன்றிற்கு ஒன்று செங்குத்தாக உள்ளன; எனவே, இதில் சீர்மைப் பண்புகள் எதுவும் இல்லை. இச் சேர்மத்தை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைபுரியச் செய்தால், லாக்டோன் வளையங்கள் திறக்கப்படுகின்றன; அதன் காரணமாக ஒளி சுழற்றும் பண்பு மறைகிறது.

போசெக்கனும் அவரைச் சார்ந்தவர்களும் (1928) பென்டாஎரித்திரிடால் சேர்மத்தை பிருவிக் அமிலத்துடன் குறுக்கம் பெறச் செய்து ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஸ்பைரோ-சேர்மத்தைப் பெற்றனர்.

$$2\,CH_3COCO_2H + C(CH_2OH)_4 \longrightarrow$$



இதுவரைப் பார்த்த எல்லா எடுத்துக்காட்டுகளிலும், ஸ்பைரேனின் ஒளி சுழற்றும் தன்மைக்குக் காரணம் மூலக்கூறு முழுமையாகச் சீர்மையற்று இருப்பதேயாகும்; எனவே, ஒரு ஜோடி எதிர்வடிவங்கள் மட்டும் காணப்படும். ஒரு ஸ்பைரோ-சேர்மம் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களையும் பெற்றிருப்பின், ஒளியியல் ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கப்படும்; எண்ணிக்கை எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்தைப் பொருத்து மாறுபடும். இங்கு கீழே காட்டப்பட்டுள்ள சேர்மங்கள் மூன்று *dl* இணைகளாக நிலவியிருக்க முடியும் என்பதை மாதிரி அமைப்புகளைக் கொண்டு விளக்கலாம்.

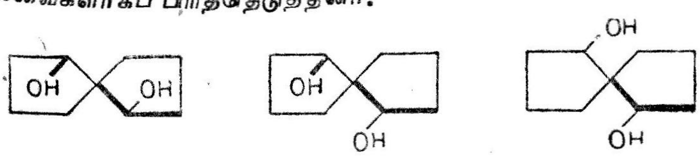


X = Br (அ) H

சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட ஸ்பைரேன்கள்

இச்சேர்மங்கள் ஒவ்வொன்றும் உண்மையில் மூன்று வெவ்வேறு ஐசோமெர்களாகப் பிரித்தெடுக்கப்பட்டன; இருப்பினும் உயத்தறியப்பட்ட சுழிமாய் கலவைகளைப் பிரித்தெடுக்க முயற்சி செய்யப்படவில்லை.

கிராம் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் (1954) கீழ்க்கண்ட மூன்று ஸ்பைரோ [4 : 4] ஞென்னேன்டையால்களையும் சுழிமாய் கலவைகளாகப் பிரித்தெடுத்தனர்.



சிஸ் – சிஸ் சிஸ் – டிரான்ஸ் டிரான்ஸ் – டிரான்ஸ்

வினாக்கள்

1. அல்லீன்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதற்குக் காரணம் என்ன ?

2. ஒளி சுழற்றும் தன்மை கொண்ட சில அல்லீன் சேர்மங்களைத் தருக.

3. ஸ்பைரேன்கள் என்பன யாவை ? இவை ஒளி சுழற்றும் பண்பைப் பெற்றிருக்கத் தேவையான நிபந்தனைகள் யாவை ?

4. சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களையும் கொண்ட ஒரு ஸ்பைரேன் சேர்மத்தைக் குறிப்பிட்டு அதன் ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கையைக் கூறு.

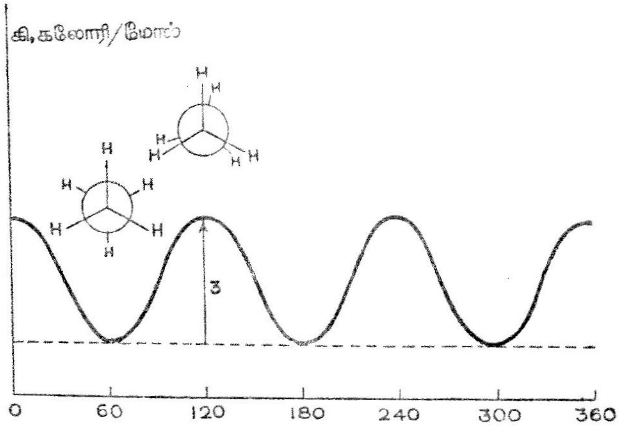
9. வடிவ வச பகுப்பாய்வு
(Conformational Analysis)

ஒரு கார்பன்-கார்பன் ஒற்றைப் பிணைப்பைத் தழுவி தடையற்ற சுழற்சி (free rotation) இருக்க முடியும் என்பது வான்ட் ஹாஃப்-லெபல் கொள்கையின் கோட்பாடுகளில் ஒன்றாகும்; ஆனால் சிறிது கவனமாக ஆயும்போது இக் கோட்பாட்டிற்குச் சில திருத்தங்கள் தேவைப்படுகிறது. ஈத்தேன் மூலக்கூறில் C—C ஒற்றைப் பிணைப்பைச் சார்ந்து நிகழும் சுழற்சி, முற்றிலும் தடையற்றதல்ல எனப் பல வெப்ப இயக்கவியல், புள்ளிப் பொறியியல் மற்றும் இயற்பியல் கணக்கீடுகளிலிருந்து அறியப்பட்டுள்ளது. சான்றாக, ஈத்தேன் மூலக்கூறில் ஒரு மீத்தைல் தொகுதியை நிலையாக வைத்துக்கொண்டு C—C பிணைப்பைத் தழுவியவாறு மற்றொரு மீத்தைல் தொகுதியைச் சுழற்றும்போது (ஓர் அச்சின் இரு முனைகளிலும் இணைக்கப்பட்ட இரண்டு சக்கரங்களில் ஒன்றை நிலையாக வைத்துக்கொண்டு மற்றொரு சக்கரத்தைச் சுழற்றுவது போல) 3 கி. கலோரிகள்/மோல் அளவிற்குச் சுழற்சியில் தடை காணப்படுகிறது. இச் சுழற்சித் தடை காரணமாக மூலக்கூறின் ஒரு பகுதியை C—C பிணைப்பை அச்சாகக் கொண்டு சுழற்றும் போது பல்வேறு வடிவங்கள் தோன்றுகின்றன. இவ்வாறு C—C ஒற்றைப் பிணைப்புகளைத் தழுவி ஏற்படும் சுழற்சியின் காரணமாக ஒரு மூலக்கூறு பெறும் வெவ்வேறு வடிவங்களை வடிவ வசங்கள் அல்லது சுழல் வடிவங்கள் (conformations) என்கிறோம். ஒரு சேர்மத்திற்கு நிலவியிருக்கக் கூடிய வடிவ வசங்கள் எத்தனை என்றும் அவ்வடிவ வசங்களால் சேர்மத்தின் இயற்பு மற்றும் வேதியியல் பண்புகள் எவ்வாறு பாதிக்கப்படுகின்றன என்றும் ஆய்ந்தறிவதே வடிவ வச பகுப்பாய்வாகும். சுழற்சி முற்றிலும் தடையற்றதாகவோ அல்லது போதுமான அளவிற்குத் தடையைப்

பெற்றில்லாததாகவோ இருப்பின், தோன்றும் வேறுபட்ட வடிவ வசங்கள் மிக எளிதில் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறிவிடும். ஆகவே, மொத்தத்தில் ஒரே ஒரு வடிவுடைய மூலக்கூறுகள் தான் காணப்படும். இனி, சில முக்கிய ஒற்றைப் பிணைப்புச் சேர்மங்களில் தடைப்பட்ட சுழற்சி காரணமாகத் தோன்றும் வடிவ வசங்கள் எவையெவை எனப் பார்ப்போம்.

ஈத்தேன் மற்றும் அதன் பெறுதிகள்

முதலில் ஈத்தேன் மூலக்கூறை எடுத்துக் கொள்வோம். இதில் C—C பிணைப்பை அச்சாகக் கொண்டு இரு மீத்தைல் தொகுதிகளில் ஒன்றை நிலையாக வைத்துக்கொண்டு மற்றொன்றை சுழற்றினால் மூலக்கூறு, மறை வடிவ வசம் (eclipsed conformation), இடை வடிவ வசம் (staggered conformation) என்ற இரு முக்கிய வடிவ வசங்களையும் இவற்றிற் கிடைப்பட்ட எண்ணற்ற சாய்வு வடிவ வசங்களையும் (skew conformation) பெறுகிறது. ஈத்தேன் மூலக்கூறுகளுக்குப் பெறப்பட்ட நிலை ஆற்றல் (potential energy) வளைகோடு இங்கு தரப்பட்டுள்ளது. வளைகோட்டில் ஒவ்வொரு புள்ளியும் ஈத்தேன் மூலக்கூறின் ஏதேனும் ஒரு வடிவ வசத்தைக் குறிக்கும். இவற்றுள் மிகக் குறைந்த நிலை ஆற்றலைக் கொண்டது

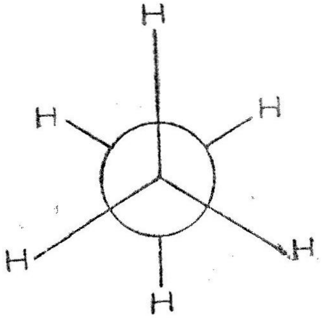


படம் 24. சுழற்சிக் கோணம் (Dihedral angle in degrees)

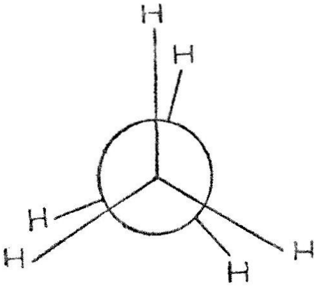
இடை வடிவ வசம்; மிக அதிக நிலை ஆற்றலைக் கொண்டது மறை வடிவ வசம். எனவே, இடை வடிவ வசமே ஈத்தேன் மூலக்கூறின் வடிவ வசங்களுள் மிகவும் நிலையானது என்பது தெளிவு. C—C ஒற்றைப் பிணைப்பைச் சார்ந்து முழுமையாகத் தடையற்ற

சுழற்சி இருந்திருப்பின் வரைபடம் உயர்வு, தாழ்வு அல்லாத ஒரு கிடைமட்ட நேர்க் கோட்டைதான் பெற்றிருக்கக் கூடும் என்பது கவனிக்கத்தக்கது.

ஈத்தேன் மூலக்கூறில் ஒரு மீத்தைல் தொகுதியினுடைய ஹைட்ரஜன் மற்றொரு மீத்தைல் தொகுதியின் இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கு இடையிலிருப்பது போல் தோன்றும் வடிவத்தை இடை வடிவ வசம் என்றும், ஒரு மீத்தைல் தொகுதியில் உள்ள ஹைட்ரஜன்களை மற்றொரு மீத்தைல் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன்கள் மறைக்கும்படி தோன்றும் வடிவத்தை மறை வடிவ வசம் என்றும் கூறுகிறோம்.



இடை வடிவ வசம்



மறை வடிவ வசம்

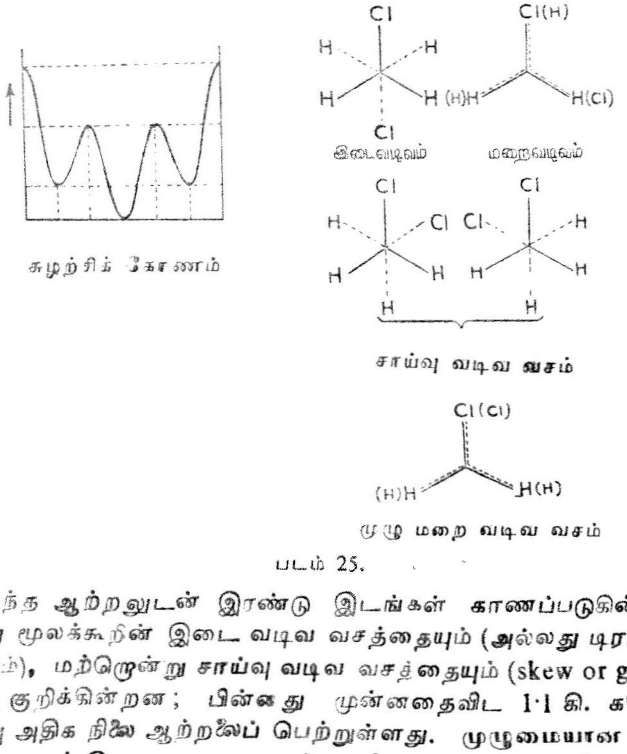
நியூமன் நீட்ட வாய்பாடுகள்

ஈத்தேனின் ஒரு மீத்தைல் தொகுதியின் C—H பிணைப்பிற்கும் அடுத்த மீத்தைல் தொகுதியின் C—H பிணைப்பிற்கும் இடைப் பட்ட கோணத்தை இருதள கோணம் (dihedral angle) அல்லது சுழற்சிக் கோணம் (angle of torsion) என்கிறோம்.

ஈத்தேன் இடை வடிவ வசத்தில் இருக்கும்போது சுழற்சிக் கோணம் 60° ஆகும். இந்நிலையில் ஒரு மீத்தைல் தொகுதியின் ஒவ்வொரு C—H பிணைப்பும் அடுத்த மீத்தைல் தொகுதியின் இரு C—H பிணைப்புகளுக்கு இடையில் அமைந்து காணப்படுகின்றன. அதாவது ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் எவ்வளவு தூரமாக இருக்க முடியுமோ அவ்வளவு தூரத்தில் அமைகின்றன. மாறாக, மறை வடிவ வசத்தில் இருக்கும்போது சுழற்சிக் கோணம் 0° ஆகும். இந்நிலையில் இரு மீத்தைல் தொகுதிகளின் C—H பிணைப்புகளும் நேருக்கு நேராக அமைகின்றன ; அதாவது ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் எவ்வளவு நெருக்கமாக இருக்க முடியுமோ அவ்வளவு நெருக்கமாக உள்ளன. எனவே, இவ் வடிவ வசத்தில் C—H பிணைப்புகளின் எலெக்ட்ரான் மேகங்களிடையே இடையீடு நிகழ்ந்து மூலக்கூறின்

ஆற்றல் உயர்வு அடைகிறது (வரைபடத்தைக் காண்க). இரு வடிவங்களுக்கும் நிலை ஆற்றலில் உள்ள வேறுபாடு 3 கி கலோரி/மோல் ஆகும். எனவேதான் அதிக நிலை ஆற்றலைக் கொண்ட மறை வடிவ வசம் இடை வடிவ வசத்தைவிடக் குறைந்த நிலைப்புத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது. இரு வசங்களுக்கும் இடையேயுள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு மிகக் குறைவாக இருப்பதால் எளிதில் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறிவிட முடியும். எனவே, நடைமுறையில் ஈத்தேனின் ஒரே ஒரு வடிவத்தை மட்டும்தான் பிரித்தெடுக்க முடியும்.

இனி **1, 2**-டைகுளோரோ ஈத்தேன் மூலக்கூறை எடுத்துக் கொள்வோம். இதில் ஒரு CH_2Cl தொகுதியை நிலையாகக்கொண்டு C—C பிணைப்பு அச்சு வழியாக மற்றொரு CH_2Cl தொகுதியைச் சுழற்றும்போது, மூலக்கூறின் நிலை ஆற்றல் படத்தில் காட்டியிருப்பது போன்ற மாற்றங்களைப் பெறுகிறது. படத்தில்



படம் 25.

குறைந்த ஆற்றலுடன் இரண்டு இடங்கள் காணப்படுகின்றன. ஒன்று மூலக்கூறின் இடை வடிவ வசத்தையும் (அல்லது டிரான்ஸ் வடிவம்), மற்றொன்று சாய்வு வடிவ வசத்தையும் (skew or gauche form) குறிக்கின்றன; பின்னது முன்னதைவிட 1·1 கி. கலோரி அளவு அதிக நிலை ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளது. முழுமையான மறை வடிவ வசம் இடை வடிவ வசத்தைவிடச் சுமார் 4·5 கி. கலோரி அளவு அதிக நிலை ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளது. எனவே, எல்லா

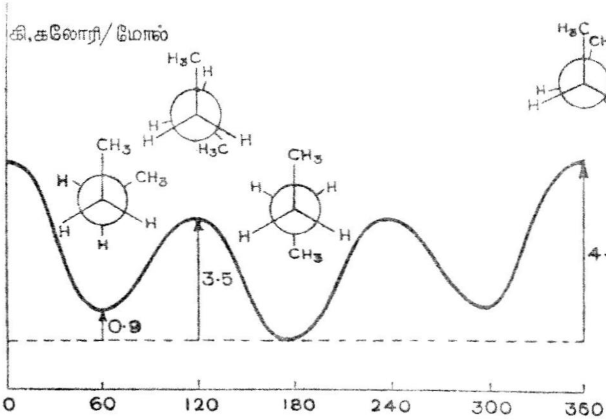
வற்றையும்விட மிகக்குறைந்த ஆற்றலைக் கொண்ட இடை வடிவ வசமே மிகவும் சாதகமான, நிலையான வடிவமாகும்; அதாவது மூலக்கூறு பெரிதும் இவ்வடிவிலேயே காணப்படுகிறது.

வடிவ வசங்களைக் குறிப்பிட இங்கு காட்டப்பட்டிருப்பது நீட்ட வாய்பாடாகும் (projection formula). இது வடிவ வசங்களை எளிய முறையில் தெரிவிப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இரு கார்பன் அணுக்களையும் இணைக்கும் கோட்டின் வழியே நோக்குவதன் மூலம் இது பெறப்படுகிறது

இடை வடிவ வசத்தில் குளோரின் அணுக்கள் எந்த அளவிற்கு முடியுமோ அந்த அளவிற்கு விலகி உள்ளன; முழு மறை வடிவ வசத்தில் நேருக்கு நேர் மிக அருகாமையில் உள்ளன. இவ்விரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட அமைப்பே சாய்வு வடிவ வசமாகும். எனவே, பொதுவாக, சாய்வு வடிவ வசத்திலுள்ள குளோரின் அணுக்களின் வெறுக்கும் இடையீட்டு விசை இடை வடிவ வசத்தில் இருப்பதைவிட வலுவானதாகவும், ஆனால் மறை வடிவ வசத்தில் இருப்பதைவிட வெகுவாக வலுக் குறைந்ததாகவும் இருக்கும். இடையீடு அதிகமாக இருக்கும்போது மூலக்கூறின் நிலை ஆற்றல் உயர்கிறது. இடையீடு குறையக் குறைய (மறை வடிவ வசம் → சாய்வு வடிவ வசம் → இடை வடிவ வசம்) மூலக்கூறின் நிலை ஆற்றலும் குறைகிறது. ஒரு சேர்மத்தின் பெரும்பாலான மூலக்கூறுகள் குறைந்த நிலை ஆற்றல் மட்டத்தில்தான் இருக்க முடியும். சான்றாக, 1, 2-டைகுளோரோ ஈத்தேனின் நிற நிரல் வரையீ பகுப்பாய்வு (spectrographic analysis) அதற்கு மறை வடிவ வசம் உள்ளது என்பதை வெளிப்படுத்துவது இல்லை; இருமுனை திருப்புத்திறன் (dipole moment) அளவீடுகளும், 1, 2-டைகுளோரோ ஈத்தேனின் மூலக்கூறுகள், பெரும்பாலும் இடை வடிவ வசத்தில்தான் உள்ளன என்பதை நிரூபிக்கின்றன.

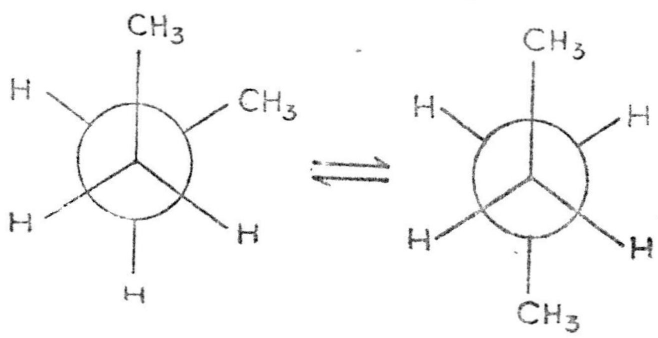
இனி, 1, 2-டைமீத்தைல் ஈத்தேன் (n-ப்யூட்டேன்) வடிவ வசங்களைக் காண்போம். இச் சேர்மத்தின் நிலை ஆற்றல் வரைபடத்தில், அதிகத் தடுப்பு ஆற்றலின் (A) அளவு 4·4-லிருந்து 6·1 கி. கலோரி/மோல் ஆக உள்ளது. இது மூலக்கூறின் இரு பெரி மீத்தைல் தொகுதிகளும் நேருக்கு நேராக அமைவதை (மறை வடிவ வசம்) குறிக்கிறது. மற்றொரு தடுப்பு ஆற்றல் (B) இரண்டு மீத்தைல் தொகுதிகளும் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் (மற்றும் H—H மறை வடிவமும்) மறை வடிவமாக அமைதலைக் குறிக்கும். இதன் மதிப்பு 3·5 கி. கலோரி/மோல். இவ்வாற்றல் ஈத்தேனில் காணப்படும் ஆற்றலைவிடச் சிறிதே அதிகமாக உள்ளது. சுழற்சிக் கோணம் 180°-ஆக இருக்கும்போது, இரு மீத்தைல்

தொகுதிகளும் எவ்வளவு தூரத்தில் இருக்க முடியுமோ அவ்வளவு தூரத்தில் இருக்கின்றன. இந்நிலையில் மூலக்கூறு மிகவும் நிலைப்புத் தன்மையுடன் காணப்படுகிறது. இது டிரான்ஸ் அமைப்பாகும். மீத்தைல் தொகுதிகளை ஒன்றை ஒன்று சார்ந்தவாறு 60° கோண



படம் 26. சுழற்சிக் கோணம் (Dihedral angle in degrees)

அளவிற்குச் சுழற்றினால், சுமார் 0·9 கி. கலோரி/மோல் ஆற்றல் அளவிற்குக் குறைந்த நிலைப்புத் தன்மையைக் கொண்ட சாய்வு அமைப்புத் தோன்றுகிறது. டிரான்ஸ் மற்றும் சாய்வு அமைப்புகள் n-புயூட்டேனின் நிலையான வடிவ வசங்களாகும்.



சாய்வு வடிவ வசம் இடை வடிவ வசம்

n-புயூட்டேனின் நிலையான வடிவ வசங்கள்

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளிலிருந்து கார்பன்-கார்பன் ஒற்றைப் பிணைப்பில் முழுவதுமாகத் தடையற்ற சுழற்சி இல்லை என அறியப்படுகிறது. வெவ்வேறு வடிவ வசங்களிடையே நிலவும்

தடுப்பு நிலை ஆற்றல்கள் (potential energy barriers) மூலக்கூறில் மூலக்கூறைப் பாதிக்கும் அக விசைகள் உள்ளன என்பதைக் காட்டுகின்றன. ஒற்றைப் பிணைப்புகளில் முழுமையான தடையற்ற சுழற்சியைத் தடுக்கும் இவ்விடையீட்டு விசைகளின் தன்மை முழுமையாகத் தெளிவுற அறியப்படவில்லை. ஒரு கொள்கையின் படி, பிணைப்பில் அகச் சுழற்சி தடுக்கப்படுவதற்குக் காரணம் இருமுனையி கொண்ட தொகுதிகள் ஒன்றை ஒன்று நெருங்கும்போது இருமுனையி-இருமுனையி இடையிடு (dipole-dipole interaction) கொள்வதாகும். தடையற்ற சுழற்சி உள்ளது என அனுமானம் செய்து கொண்டு எத்திலீன் குளோரைடுக்குக் கணக்கிடப்பட்ட இருமுனை திருப்புத்திறன் மதிப்பு, சோதனை மூலம் கிடைத்த மதிப்புடன் ஒத்திருக்கவில்லை. எனவே, இம் மூலக்கூறில் தடையற்ற சுழற்சி உள்ளது என அனுமானம் செய்து கொள்ள முடியாது; ஆனால் இருமுனையி-இருமுனையி கவர்ச்சி அல்லது விலக்கு விசைகளின் வாயிலாக இரண்டு தொகுதிகளுக்கு இடையே இடையீடு நிகழ்கிறது என்ற அனுமானத்தின் அடிப்படையில் அகச் சுழற்சி முழுமையாக தடையற்றது அல்ல எனக் கருதலாம். எத்திலீன் குளோரைடின் இருமுனை திருப்புத்திறன் வெப்பநிலை உயர்விற்கு ஏற்ப உயர்வு அடைவது இத் தடைப்பட்ட சுழற்சியை வெளிப்படுத்துவதாக உள்ளது; இடை வடிவ வசத்தில் இதன் இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியமாகும்; ஆனால் மூலக்கூறு ஆற்றலை உட்கொள்ளும்போது சுழற்சி ஏற்பட்டு முடிவாக மறை வடிவ வசம் உண்டாக்கப்படுகிறது; இந்நிலையில் மூலக்கூறின் இருமுனை திருப்புத்திறன் மிகவும் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது.

சுழற்சியை எதிர்த்துச் செயல்படுவதில் இருமுனையி-இருமுனையி இடையீட்டு விசைகளுடன் வேறு விசைகளும் பங்கு பெற்றிருக்க வேண்டும் என்பதை மேற்கொண்டு செய்த விரிவான ஆய்வு வெளிப்படுத்துகிறது. இவற்றுள் ஒன்று கொள்ளிட விலக்கு விசை (steric repulsion) ஆகும். அதாவது சுழலும் தொகுதிகளின் பிணையா அணுக்கள் (non-bonded atoms) ஒன்றை ஒன்று நெருங்கும்போது அவற்றிற்கிடையே ஏற்படும் விலக்கு விசை (வான்டர்வால்ஸ் விலக்கு விசை) ஆகும். கார்பன்-குளோரினுடைய பிணைப்பு திருப்புத்திறன் கார்பன்-புரோமினுடைய பிணைப்பு திருப்புத்திறனைவிட அதிகமாக இருந்தபோதிலும், எத்திலீன் குளோரைடினுடைய மறை மற்றும் இடை வடிவ வசங்களுக்கு இடையே காணப்படும் ஆற்றல் வித்தியாசம், எத்திலீன் புரோமைடுக்கு உரியதைவிடக் குறைவாகவே உள்ளது. இது எத்திலீன் புரோமைடில் உள்ள கொள்ளிட விலக்கு விசையை வெளிப்படுத்துகிறது.

மேலும் கொள்ளிட விலக்கு விசை அகச் சுழற்சியை பாதிப்பதாக இருப்பின் பின் எத்திலீன் ஹாலைடுகளில், ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஹாலஜன்களுக்கு இடையேயான கொள்ளிட விலக்கு விசை (போதுமான அளவிற்கு இருந்தால்) வேறு இரண்டு குறைந்த நிலை ஆற்றலுக்குரிய வடிவ வசங்களைத் தோற்றுவிக்கும். இவை சாய்வு வடிவ வசங்களாகும். இவை நிலவி உள்ளன என்பது நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.

பல்வேறு வடிவ வசங்களின் நிலைப்புத் தன்மையை வேறு சில காரணக் கூறுகளும் பாதிக்கின்றன. இடை மற்றும் சாய்வு வடிவ வசங்கள் CH_2Y, CH_2Z (இங்கு Y, Z என்பன Cl, Br, I, CH_3 ஆகியவற்றைக் குறிக்கும்) வகையைச் சேர்ந்த மூலக்கூறுகளில் எப்போதும் நிலவியிருக்கின்றன; மற்றும் பொதுவாக, இடை வடிவ வசம் சாய்வு வடிவ வசத்தைவிட அதிக நிலைப்புத் தன்மை கொண்டதாக உள்ளது. இருப்பினும் எத்திலீன் குளோரோ ஹைட்ரின் போன்ற மூலக்கூறில் இடை வடிவ வசத்தைவிட அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடன் காணப்படுவது சாய்வு வடிவ வசமே. இதற்குக் காரணம், பின்னதில், மூலக்கூறு உட்சார்ந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பிற்கு வழி இருப்பதேயாகும்.

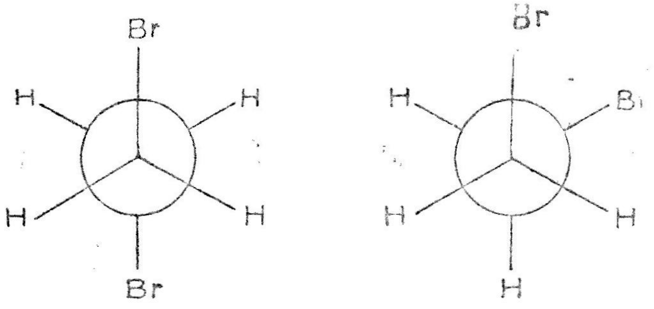
எடுத்துக்கொண்ட ஒரு மூலக்கூறின் ஒரு குறிப்பிட்ட வடிவ வசம் மேற்குறிப்பிட்ட இடையீட்டு விசைகளில் ஒரு சிலவற்றையோ அல்லது பலவற்றையோ பெற்றிருக்கலாம். எனவே, மூலக்கூறின் நிலைப்புத் தன்மை இவ்விசைகளின் இடையீட்டால் பாதிக்கப்படுகிறது. இவற்றுள் ஓங்கி இருப்பவை எவை என்பது எடுத்துக்கொண்ட மூலக்கூறின் தன்மையைப் பொருத்துக் காணப்படுகிறது.

வடிவ வசமும் இயற்புப் பண்புகளும் (Conformation and physical properties)

அளந்தறியக்கூடிய பல்வேறு இயற்புப் பண்புகள் வடிவ வசத்தைச் சார்ந்து காணப்படுகின்றன. எனவே, சேர்மத்தின் இயற்புப் பண்புகளை அளந்தறிந்து அதன் வடிவ வசத்தை நிர்ணயிக்கலாம். இவற்றுள், இருமுனை திருப்புத்திறன்களை அளந்தறிதல், புறச்சிவப்பு, ராமன், நுண்அலை மற்றும் அணுக்கரு காந்த அதிர்வு ஆகிய நிறநிரல் ஆய்வுகள் மற்றும் எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு (diffraction), X-கதிர் விளிம்பு வளைவு புள்ளி விபரங்கள் ஆகியவை அடங்கும். இங்கு, இவற்றுள் சிலவற்றைக் காண்போம்.

இருமுனை திருப்புத்திறன்கள்: 1, 2-டைபுரோமோஈத்தேனின் இடை மற்றும் சாய்வு வடிவ வசங்களை ஆய்ந்து

பார்த்தல், அவை இருமுனை திருப்புத்திறனில் வித்தியாசப்பட்டு இருக்க வேண்டும் என அறியப்படுகிறது.



இடை வடிவ வசம் சாய்வு வடிவ வசம்

1, 2-டைபுரோமோ ஈத்தேன்

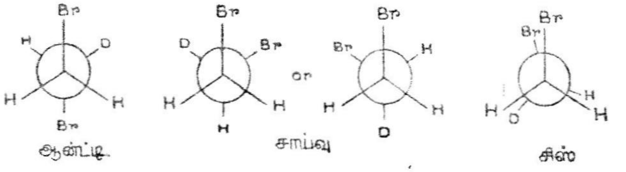
இடை வடிவ வசத்தில், C—Br பிணைப்பு இருமுனையிகள் எதிர் இணையாக உள்ளன; எனவே, இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியமாகும். ஆனால் சாய்வு வடிவ வசத்தில் இருமுனை திருப்புத்திறன் அளவுடையதாக உள்ளது. 1, 2-டைபுரோமோ ஈத்தேனின் உண்மையான இருமுனை திருப்புத்திறன் சுமார் 1 டிபே (1 debye unit) அலகு உடையதாக இருப்பதால், அதன் மூலக்கூறு இடை வடிவ வசத்தில் நிலவியிருக்க முடியாது. மேலும், இருமுனை திருப்புத்திறன் வெப்பநிலைக்கு ஏற்ப மாற்றம் பெறுகிறது; எனவே, மூலக்கூறு முழுவதுமாக சாய்வு வடிவ வசத்திலும் இருக்க முடியாது. சோதனை முடிவை விளக்க இரண்டு வழிகள் உள்ளன: ஒன்று இடை மற்றும் சாய்வு ஆகிய இரு வடிவ வசங்களும் சமநிலையிலும் மற்றும் சமநிலை மாறிலி வெப்பநிலையுடன் மாறக் கூடியதாகவும் இருக்க வேண்டும்; மற்றொன்று மூலக்கூறு இரு வடிவ வசங்களிலும் நிலவிய நிலையில் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறாமல், கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பைச் சுற்றி சுழற்சி அலைவு (torsional oscillation) அதாவது முன்னும் பின்னும் அலைவு கொண்டிருக்க வேண்டும்.

புறச்சிவப்பு மற்றும் ராமன் நிறநிரல்: இருமுனை திருப்புத்திறன் சான்று, கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பில் தடைபடா சுழற்சி உள்ளது என்று அனுமானத்தை சந்தேகமின்றி விட்டுவிடச் செய்கிறது; ஆனால், சாதகமான பல வடிவ வசங்கள் ஒன்றோடு ஒன்று சமநிலையில் நிலவியிருப்பதை இதனால் ஐயத்துக் கிடமற்ற வகையில் நிரூபிக்க முடிவதில்லை. பல்வேறு வடிவ வசங்கள் நிலவியுள்ளன என்பதற்கான சிறந்த சான்று (குறைந்தது திரவ மற்றும்

வாயு நிலைப் பொருள்களில்) புறச்சிவப்பு மற்றும் ராமன் நிறநிரல்களில் இருந்து பெறப்படுகிறது.

N அணுக்களைக் கொண்ட நேர்க் கோட்டுத் தன்மை அல்லாத ஒரு மூலக்கூறில் (non-linear molecule) உள்ள இயல்பான அதிர்வுகளின் (எனவே, புறச்சிவப்பு அல்லது ராமன் வரிகள்) உயர்ந்த பட்ச எண்ணிக்கை 3N—6 ஆகும். இருப்பினும், 1, 2-டைபுரோமோ ஈத்தேன் போன்ற ஒரு மூலக்கூறு, காட்டவேண்டிய வரிகளின் எண்ணிக்கையைவிட அதிக எண்ணிக்கையை திரவ மற்றும் வாயு நிலைகளில் (திண்ம நிலையில் இல்லையென்றாலும்) காட்டுகிறது. திண்ம நிலையில் கண்டறியப்பட்ட எல்லா வரிகளும் திரவ மற்றும் வாயு நிலையில் காணப்பட்டதோடு கூடுதலான வரிகளும் இந்நிலைகளில் காணப்பட்டன. மேலும், திண்மப் பொருளின் நிறநிரல் மூலக்கூறில் ஒரு மையச் சீர்மை உள்ளதை வெளிப்படுத்துகிறது. எனவே, திண்ம 1, 2-டைபுரோமோ ஈத்தேன் இடை வடிவ வசத்தில் இருக்கவேண்டும் என்றும், ஆனால் அது திரவமாகும்போது சில மூலக்கூறுகள் சாய்வு வடிவ வசத்திற்கு மாற்றம் பெறுகின்றன என்றும் அறியப்படுகிறது. இதன் காரணமாக, திரவப் பொருள் இரு வடிவ வசங்களுக்கும் உரிய நிறநிரல் வரிகளைக் காட்டுகிறது.

மையச் சீர்மையைப் பெற்றில்லாத வடிவ வசம் சாய்வு வடிவ வசத்தைக் காட்டிலும் மறை வடிவ வசமாக (சிஸ்) இருக்கலாம்

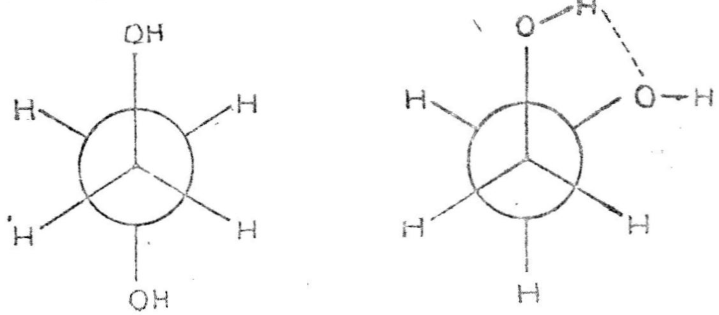


படம் 27. 1, 2-டைபுரோமோ ஈத்தேன்—d-யின் வடிவ வசங்கள்
(Conformations of 1, 2-dibromo ethane-d)

எனத் தோன்றக்கூடும். இருப்பினும் எத்திலீன் டைபுரோமைடில் ஒரு டாயட்டீரியத்தை பதிலீடு செய்து பெறப்பட்ட சேர்மத்தின் புறச்சிவப்பு நிறநிரலின் அடிப்படையில் அமைந்த விவாதத்தின் மூலம் இது கைவிடப்பட்டது. இம்மூலக்கூறின் இடை மற்றும் மறை வடிவங்கள் அவற்றிற்கே உரித்தான வசங்களுடன் காணப்படுகின்றன (இவ் வடிவ வசங்களின் ஆடி-பிம்பங்களும் உள்ளன; ஆனால் நிறநிரலில் ஒத்தவை). மாறாக, சாய்வு வடிவம் இரண்டு வெவ்வேறு வடிவ வசங்களைத் தருகின்றன. இவை சிறிது வேறுபட்ட நிறநிரலைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் என எதிர்பார்க்கலாம். உண்மையில், திரவ 1, 2-டைபுரோமோ ஈத்தேனின் நிற

நிரலில் அதிகமாகக் காணப்பட்ட வரிகள் (திண்மத்தில் இல்லாத வரிகள்) பொருள் டாயட்டீரிய ஏற்றம் பெறும்போது பிளவு அடைகின்றன. ஆகவே, இவ்வரிகள் மறை வடிவ வசத்தினால் அல்லாமல் சாய்வு வடிவ வசத்தினால்தான் உண்டாக்கப்பட்டவை என அறியப்படுகிறது.

பொதுவாக, சாய்வு வடிவ வசத்தைவிட இடை வடிவ வசமே அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடன் காணப்படுகிறது எனப் பார்த்துள்ளோம். ஆனால் சில மூலக்கூறுகளில் சாய்வு வடிவ வசம் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடன் காணப்படுகிறது. இதற்குக் காரணம் மூலக்கூறில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு உண்டாவதாகும். புறச்சிவப்பு நிறநிரல் வாயிலாக இதனை ஆய்ந்தறியலாம். எடுத்துக்காட்டாக, லித்தியம் ஃபுளூரைடு பட்டகத்தைப் பயன்படுத்தி, கார்பன் டெட்ராகுளோரைடில் கரைக்கப்பட்ட எத்திலீன் கிளைக்காலுக்குப் பெறப்பட்ட நிறநிரலில் இரண்டு பட்டைகள் (bands) ஒன்று 3664 செ.மீ.$^{-1}$ -லும் மற்றொன்று 3612 செ.மீ.$^{-1}$ -லும் தோன்றுகின்றன. முன்னது, மோனோ ஹைட்ரிக் ஆல்கஹால்களின் நீர்த்த கரைசல்களில் காணப்படும் பிணைப்பிலா ஹைட்ராக்சில் தொகுதியினால் உண்டாக்கப்படும் O—H நீட்ட அலையைக் (stretching frequency) குறிப்பதாகும்; ஆனால், பின்னது மூலக்கூறு உட்சார்ந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினால் பிணைக்கப்பட்ட ஹைட்ராக்சில் நீட்ட அலையைக், —O—H...O, குறிப்பதாகும்.



இடை (பிணைப்பிலா) சாய்வு (பிணைக்கப்பட்டது)

எத்திலீன் கிளைக்காலின் வடிவ வசங்கள்

எத்திலீன் கிளைக்கால் இரண்டு வெவ்வேறு நிலையான வடிவ வசங்களில் நிலவியிருக்கலாம். ஒன்று இடை வடிவ வசம்; மற்றொன்று சாய்வு வடிவ வசம். பின்னதில் மட்டும்தான் மூலக்கூறு உட்சார்ந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு உண்டாவதற்கு ஏற்ப இரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளும் அருகாமையில் அமைந்துள்ளன. இப்பிணைப்பினால் உண்டாகும் உட்கவருதல் எத்திலீன் கிளைக்கால்

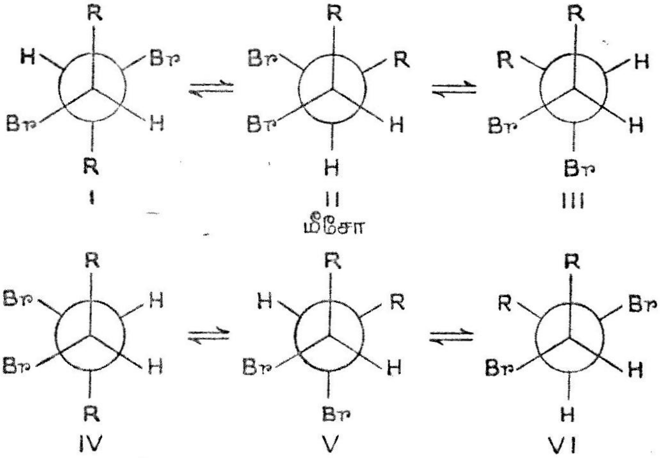
சேர்மத்தின் நிறநிரலில் வலுவானதாக உள்ளது; இது, ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளின் கொள்ளிட மற்றும் இருமுனையி விலக்கு விசைகள் இருந்தபோதிலும் பெருமளவு மூலக்கூறுகள் சாய்வு வடிவ வசத்தில்தான் உள்ளன என்பதைத் தெரிவிக்கிறது. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு உண்டாகும்போது பெறப்பட்ட ஆற்றல் இவ் விலக்கு விசையைச் சரிக்கட்ட செலவிடப்படுகிறது. இவ்வாற்றல் தேவைக்கும் அதிகமாகவே உள்ளது; ஏனெனில், ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் 5 கி. கலோரி/மோல் அளவிற்கு வலுவானவைகளாக உள்ளன.

X-கதிர் மற்றும் எலெட்க்ரான் விளிம்பு வளைவு : 1, 2-டைபுரோமோ ஈத்தேன் மூலக்கூறில் இருப்பது போன்று கனமான அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் ஆவி நிலையில் உள்ள போது பெறப்பட்ட எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு வடிவமைப்புகள் (patterns), கனமான அணுக்களின் இடத்தைப்பற்றி தெரிவிக்கக் கூடியவைகளாக இருக்க வேண்டும்; எனவே, மூலக்கூறின் வடிவ வசங்களையும் தெரிவிக்கக் கூடியவைகளாக இருக்கும். இதற்கான முறையை ஹாஸல் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் ஆய்ந்தறிந்தனர். அதன் விளைவாக 1, 2-டைஹாலோ ஈத்தேன்கள் ஆவி நிலையில் சாதமாகப் பெற்றிருக்கும் வடிவ வசம் இடை வடிவ வசம் என அறியப்பட்டது; ஆனால் எவ்வளவு மூலக்கூறுகள் சாய்வு வடிவ வசத்தில் இருக்கக்கூடும் என்பதைப் பற்றிய சரியான விபரம் அறியப்பட முடியவில்லை. இருப்பினும், ஸெக்டார்-மைக்ரோஃபோட்டோமீட்டர் முறையைக் கொண்டு n-புயூட்டேன் சேர்மத்திற்குப் பெறப்பட்ட எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு அளவீடுகள், 14°C-ல் மூலக்கூறுகளில் 60 ± 15 விழுக்காடு இடை வடிவ வசத்தில் உள்ளன என்பதைத் தெரிவிக்க உதவின.

X-கதிர் விளிம்பு வளைவு திண்ம நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் வடிவ வசத்தை தெரிவிப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஒரு பொருள் படிகமாகும் போது அதன் பல்வேறு வடிவ வசங்களிடையே நிகழும் மாற்றம் நின்றுவிடுகிறது; கிடைக்கும் படிகங்கள் ஏதேனும் ஒரு தனிப்பட்ட வடிவ வசத்திற்கு மட்டும் உரியனவைகளாக இருக்கும். சான்றாக, 1,2-டைகுளோரோ ஈத்தேனின் X-கதிர் விளிம்பு வளைவு வடிவமைப்புப் பொருள் முழுவதுமாக இடை வடிவு வசத்தில் படிகமாகிறது என்பதைத் தெரிவிக்கிறது. ஒரு மூலக்கூறு இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட வடிவங்களில் (configurations) நிலவியுள்ளபோது, பொருள் இவற்றுள் பல வடிவங்களில் படிகமாக வேண்டும்; இது போன்ற மூலக்கூறுகள் சில சமயங்களில் பலவடிவுடைமையைக் (polymorphism) காட்டுகின்றன. மூலக்கூறு இடை மற்றும் சாய்வு ஆகிய

இரு வடிவ வசங்களிலும் படிகமாக முடியும் என்பதைக் காட்டுவதற்காக அறியப்பட்டுள்ள ஒரே ஒரு எடுத்துக்காட்டு 1, 1, 2, 2-டெட்ராபுரோமோ ஈத்தேன் ஆகும்.

2, 3 டைபுரோமோ ப்யூட்டேன்கள் ($R = CH_3$) மற்றும் ஸ்டில்பீன் டைபுரோமைடுகளின் ($R = C_6H_5$) சாதகமான வடிவ வசங்கள் முறையே எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு மற்றும் X-கதிர் விளிம்பு வளைவு ஆய்வுகள் மூலம் நிர்ணயிக்கப்பட்டுள்ளன. ஸ்டில்பீன் டைபுரோமைடுகளை எடுத்துக்கொண்டால், மீசோ வடிவம் I-ல் காட்டப்பட்டிருக்கும் வடிவ வசத்தில் படிகமாகிறது இங்கு ஃபீனைல் தொகுதிகள் மற்றும் புரோமின் அணுக்கள் ஆகிய இரண்டுமே எதிர் எதிராக உள்ளன. (புரோமின்-புரோமின் தூரம் 4·50A); எனவே, இவ்வடிவ வசத்தில் கொள்ளிட மற்றும் இரு முனையி விலக்கு விசைகள் குறைவாக இருக்கின்றன; இருப்பினும் *dl*-வடிவம் IV-ல் காட்டப்பட்டிருக்கும் வடிவ வசத்தில் படிகமாகிறது. இதில் புரோமின்கள் ஏறக்குறைய சாய்வு வசத்தில் உள்ளன (புரோமின்-புரோமின் தூரம் 3·85A). இதில் புரோமின் அணுக்களின் கொள்ளிட மற்றும் இருமுனையி விலக்கு விசைகள் குறைவாக இல்லாமல் இருப்பினும், பருத்த ஃபீனைல் தொகுதி



dl (ஒரு எதிர்வடிவம் மட்டும் காட்டப்பட்டுள்ளது)

படம் 28. RCHBrCHBrR-ன் *dl* மற்றும் மீசோ வடிவங்களின் வடிவ வசங்கள்
(Conformations of meso and *dl* forms of RCHBrCHBrR)

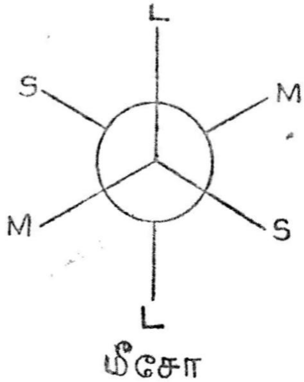
களின் கொள்ளிட விலக்கு விசை குறைவாக உள்ளது. மாறாக, 2, 3-டைபுரோமோ ப்யூட்டேனின் மீசோ மற்றும் *dl* ஆகிய இரு வடிவங்களும் I மற்றும் VI வடிவ வசங்களில் நிலவி

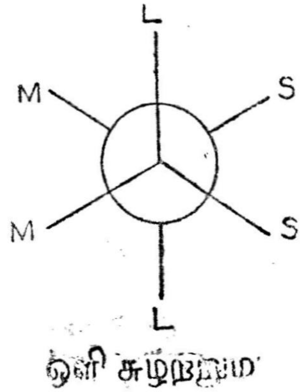
யிருக்கின்றன; இவ்விரண்டிலுமே புரோமின் அணுக்கள் எதிர் எதிராக உள்ளன (புரோமின்-புரோமின் தூரம் 4·60A). இந்த எடுத்துக்காட்டில், புரோமின் அணுக்களின் கொள்ளிட மற்றும் இருமுனையி விலக்கு விசைகள் நிலையான வடிவ வசத்தை நிர்ணயிக்கின்றன; இது *dl*-ஐசோமெரில் மீத்தைல் தொகுதிகளை (∴பீனைல் தொகுதிகளைவிடக் குறைந்த பருமனுடைய) சாய்வு வசத்திற்கு உந்தித் தள்ளுகின்றது.

நிலைப்புத் தன்மை மற்றும் வினைத்திறன் மீதான வடிவ வச விளைவுகள் (Conformational effects on stability and reactivity)

டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் நிலைப்புத் தன்மை மற்றும் அவற்றின் வினைத்திறனை வடிவ வச அமைப்புகள் எவ்விதம் பாதிக்கின்றன என்பதை இனிக் கவனிப்போம்.

(a) டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் நிலைப்புத் தன்மையில் காணப்படும் வேற்றுமைகள்: வளையம் அல்லாத (acyclic) டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் கட்டில்லா ஆற்றல்கள் (free energies) அதிக அளவில் இல்லையென்றாலும் பொதுவாக வித்தியாசப்பட்டுக் காணப்படுகின்றன, பொதுவாக, *dl* இணைகளைவிட மீசோ வடிவங்கள் அதிக நிலைப்புத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளன. மேலும் எரித்திரோ ஐசோமெர்கள் திரியோ ஐசோமெர்களைவிட அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடன் இருக்கப் பொருத்தமானவைகளாக உள்ளன. ஒரு மீசோ-ஐசோமெரும் அதனுடைய ஒளி சுழற்றும் தன்மைகொண்ட டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெரும் அவற்றின் மிகவும் நிலையான வடிவ வசங்களில் இங்கு காட்டப் பட்டுள்ளன. அவற்றை நோக்கி, ஆயின் மேற்குறிப்பிட்ட கருத்து புலனாகும்.





மிகவும் நிலையான மீசோ மற்றும் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெர்கள்

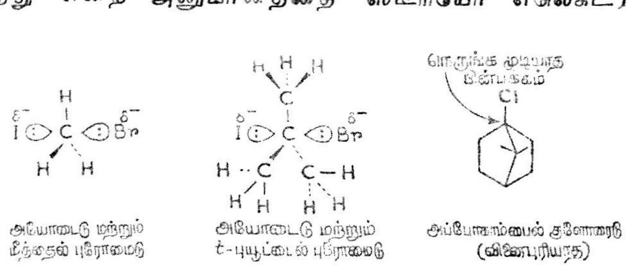
இரண்டு ஐசோமெர்களிலும் L பெரிய தொகுதியையும், M நடுத்தரத் தொகுதியையும், S சிறிய தொகுதியையும் குறிக்கின்றன. 2L—M+2L—S+2M—S ஆகியவை மீசோ வடிவத்திலுள்ள சாய்வு இடையீடுகள். 2L—M+2L—S+M—M+S—S ஆகியவை ஒளி சுழற்றும் வடிவத்திலுள்ள சாய்வு இடையீடுகள். இரு வடிவங்களுக்கும் இடையே உள்ள வித்தியாசம் 2M—S—(M—M+S—S) ஆகும். இப்போது, இடையீடுகள் முழுமையாக, கொள்ளிடத் தன்மையுடையதாக இருப்பின் சம அளவு பருமனைக் கொண்டிராத இரண்டு தொகுதிகளுக்கு இடையேயான கலந்த கொள்ளிட இடையீடுகள் (crossed steric interactions) சம அளவு பருமனைக் கொண்ட தொகுதிகளின் இடையீடுகளின் கூட்டுத் தொகையைவிடக் குறைவாக இருக்கின்றன. அதாவது (M—M+S—S)>2M—S என்பது பொதுவான கொள்கையாகும். இதன் அடிப்படையில் ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெரைவிட மீசோ-ஐசோமெர் தான் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடையது என அறியப்படுகிறது. மேலும், இங்கு கொடுக்கப்பட்டுள்ள படத்தில் இடது பக்கத்தில் இருப்பது எரித்திரோ வடிவத்தையும் வலது பக்கம் இருப்பது திரியோ வடிவத்தையும் குறிப்பதாகக் கற்பனை செய்து கொண்டால் (ஏதேனும் ஒரு M தொகுதியை வேறு ஒரு, ஒத்த கொள்ளிடத் தன்மையைக் கொண்ட தொகுதியினால் M′ பதிலீடு செய்து) எரித்திரோ ஐசோமெர் திரியோ ஐசோமெரைவிட அதிக நிலைப்புத் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதற்குத் தகுந்ததாக அமையும்.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு போன்ற குறிப்பிட்ட இடையீடுகள் தொகுதிகளினிடையே காணப்படும்போது, மேற்கண்டதற்கு மாறாக நிலைப்புத் தன்மை நிலவுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, 2, 3-புயூட்டேன்டையால் மூலக்கூறில், $CH_3CHOHCHOHCH_3$, பெரிய தொகுதி L-ஆக இருப்பது மீத்தைல்; நடுத்தரத் தொகுதி M-ஆக இருப்பது ஹைட்ராக்சில்; சிறிய தொகுதி S-ஆக இருப்பது ஹைட்ரஜன். இதில் மூலக்கூறு உட்சார்ந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் கவர்ச்சி இடையீடு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளுக்கு இடையே காணப்படுகிறது. இக் கவர்ச்சி, இத்தொகுதிகளுக்கு இடையேயான கொள்ளிட விலக்கு விசையைக் காட்டிலும் மிகவும் முக்கியத்துவம் உடையது. இது, இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளும் சாய்வு இடையீட்டில் இருக்கும் வடிவ வசத்தை ஆதரிக்கிறது. மேற்கொடுக்கப்பட்ட படத்தை நோக்கின், ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் (M) சாய்வு இடையீட்டில் காணப்படுவது ஒளி சுழற்றும் ஐசோமெரில்தான் என்பது தெரியவரும். எனவே, இவ் வெடுத்துக்காட்டில் ஒளி

சுழற்றும் ஐசோமெர் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடன் இருக்க வேண்டும் என எதிர்பார்க்கப்படுகிறது.

டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் ஒப்பு வினைதிறன் (The relative reactivity of diastereoisomers)

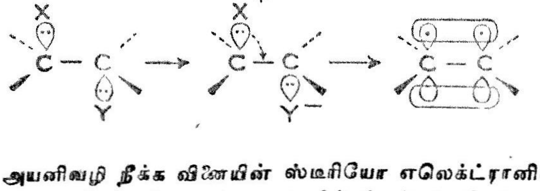
டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் வினைகளில் பங்குபெறும் இடைநிலைகளைப்பற்றி படிக்கும்போது இரண்டு காரணிகளை கவனிக்கவேண்டியுள்ளது. ஒன்று, வினையில் பங்கு பெறும் தொகுதிகளின் வடிவ வசத் தேவைப்பாடுகள் (conformational requirements) மற்றொன்று, வினையின்போது வினைபுரியாத தொகுதிகளின் வடிவ வசத் தேவைப்பாடுகள். முன்னதைச் சில சமயங்களில் ஸ்டீரியோ எலெக்ட்ரானிக் காரணி (stereoelectronic factor) என்றும் பின்னதைக் கொள்ளிடக் காரணி (steric factor) என்றும் கூறுவதுண்டு. இவற்றை விளக்க வால்டன் இடவல மாற்ற வினையை (SN^2 வினையை) எடுத்துக்கொள்ளலாம். இதில் ஸ்டீரியோ எலெக்ட்ரானிக் காரணிக்குத் தேவைப்படுவது வரும் தொகுதி விடுபடும் தொகுதிக்கு எதிர்த் திசையிலிருந்து மூலக்கூறை நெருங்க வேண்டும் என்பதாகும்; இப்படி நெருங்குவதால் வரும் தொகுதி விடுபடும் தொகுதியின் பிணைப்பில் முன்பு பங்கு பெற்றிருந்த ஆர்பிட்டலின் பிற்பகுதியைப் பயன்படுத்திக் கொள்வதற்கு வழி ஏற்படுகிறது. இக் காரணி ஸ்டீரியோ வேதியியலை (இடவல மாற்றத்தை) நிர்ணயிக்கிறது என்பது தெளிவு. ஸ்டீரியோ எலெக்ட்ரானிக் தேவைகளை முழுமையாகப் பெற்றில்லாத ஒரு சேர்மம் இவ்வினையைக் (SN^2) காட்ட முடியாது என்ற பொருளில் இது சில சமயங்களில் வினையின் வேக வீதத்துடனும் சம்மந்தப்பட்டிருக்கலாம். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக அபோகாம்பைல் குளோரைடைக் குறிப்பிடலாம். இருப்பினும், மீத்தைல் புரோமைடு, t-புயூட்டைல் புரோமைடைவிட அதிக வேகமாக இடப்பெயர்ச்சி வினைக்கு உட்படுகிறது என்ற அனுமானத்தை ஸ்டீரியோ எலெக்ட்ரானிக்



படம் 29. SN^2 வினையின் ஸ்டீரியோ எலெக்ட்ரானிக் மற்றும் கொள்ளிட விளைவுகள் (Stereoelectronic and steric aspects of SN^2 reaction)

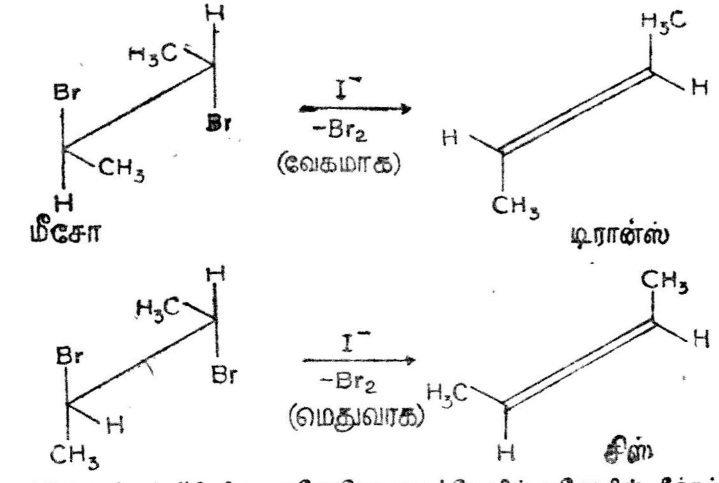
தேவையைக் கொண்டு மட்டும் விளக்க முடிவதில்லை. ஆனால், கொள்ளிடக் காரணியைப் பயன்படுத்தி இதனை விளக்கலாம்: மீத்தைல் புரோமைடில், மீத்தைல் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், இடைநிலையில் வரும் அயோடின் மற்றும் விடுபடும் புரோமின் ஆகிய இரண்டிலிருந்தும் போதுமான அளவிற்குத் தூரமாக உள்ளன; இது வினைக்கு எவ்விதத் தடையையும் தருவதில்லை. ஆனால், t-பியூட்டைல் புரோமைடில், மையக் கார்பனுடன் இணைந்துள்ள பெரிய மீத்தைல் தொகுதிகள் பெருமளவுக்கு இடையீட்டை உண்டாக்குகின்றன. இனி, ஸ்டீரியோ எலெக்ட்ரானிக் மற்றும் கொள்ளிட வினைவுகளை விளக்குவதற்காகக் குறிப்பிட்ட சிலவகை வினைகளைக் கவனிப்போம்.

(i) அயனிவழி நீக்க வினை (Ionic elimination): அயனிவழி நீக்க வினைகளில், முக்கியமாக இரு மூலக்கூறு வினைகளில், வெளிப்படுத்தப்பட வேண்டிய தொகுதிகள் எதிர் எதிராக (anti) இருக்க வேண்டும் என்பதே (சாய்வு அல்லது மறை வசமாக அல்லாமல்) ஸ்டீரியோ எலெக்ட்ரானிக் தேவையாகும். இதற்கு விடுபடும் இரு தொகுதிகளின் பிணைப்பு ஆர்பிட்டல்கள் ஒரே தளத்தில் இருக்க வேண்டும் என்பது காரணமாக இருக்கலாம். (இத் தளம் பிறகு உண்டாகும் ஒலிஃபீனின் பை (pi) பிணைப்பின் தளமாக மாறுகிறது.) இந் நீக்க வினையில், விட்டுச் செல்லப்படும் ஆர்பிட்டலின் எலெக்ட்ரான்கள், நேர் அயனியுடன் (anion) வெளிச் செல்லும் எலெக்ட்ரான்களுக்குப் பின்பக்கத்தில் அமைக்கப்படுகின்றன. 2,3-டைபுரோமோ பியூட்டேனிலிருந்து அயோடைடு தூண்டிய புரோமின் நீக்கம், 1-புரோமோ-1,2-டைஃபீனைல் புரொப்பேனிலிருந்து காரம் தூண்டிய ஹைட்ரோஹாலஜன் நீக்கம் ஆகியன இவ்வகை வினைகளுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகும். இவ்விரண்டு வினைகளிலும் எடுத்துக்கொண்ட ஒரு டயாஸ்டீரியோ



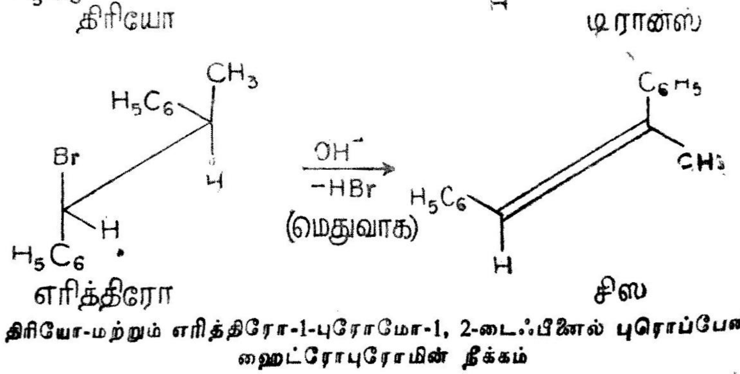
படம் 30. அயனிவழி நீக்க வினையின் ஸ்டீரியோ எலெக்ட்ரானிக் தேவை (Stereoelectronic requirement of ionic elimination)

ஐசோமெர் டிரான்ஸ்-ஒலிஃபீனையும் மற்றொன்று சிஸ்-ஒலிஃபீனையும் தருகின்றன; பின்னது குறிப்பிடத் தகுந்த அளவிற்குக் குறைந்த நிலைப்புத் தன்மையுடையது என்பது கவனிக்கத்தக்கது.



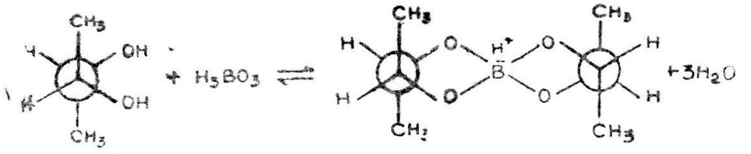
மீசோ மற்றும் *dl*-2, 3-டைபுரோமோ பியூட்டேனில் புரோமின் நீக்கம்

எரித்திரோ-1-புரோமோ-1, 2-டைஃபீனைல் புரொப்பேனிலிருந்து சிஸ்-α-மீத்தைல் ஸ்டில்பீன் உண்டாவது, திரியோ-1-புரோமோ-1, 2-டைஃபீனைல் புரொப்பேனிலிருந்து டிரான்ஸ்-α-மீத்தைல் ஸ்டில்பீன் உண்டாவதைவிட மெதுவாக நடைபெறுகிறது. இதற்குக் காரணம் கொள்ளிட விளைவாகும்; ஏனெனில், பருமனான இரண்டு ஃபீனைல் தொகுதிகளும் சிஸ் அமைப்பில் உள்ள இடை நிலை குறைந்த நிலைப்புத் தன்மையுடையதாகும்.



திரியோ-மற்றும் எரித்திரோ-1-புரோமோ-1, 2-டைஃபீனைல் புரொப்பேனில் ஹைட்ரோபுரோமின் நீக்கம்

கொள்ளிட விளைவுக்கு மற்றுமொரு எடுத்துக்காட்டு பின்வருமாறு : (—)-2, 3-பியூட்டேன்டையால் மீசோ-ஐசோமெரை விட அதிக அளவில் போரிக் அமிலத்தின் மின்கடத்துத் திறனை அதிகரிக்கச் செய்கிறது. இதற்குக் காரணம் ஒளி சுழற்றும்

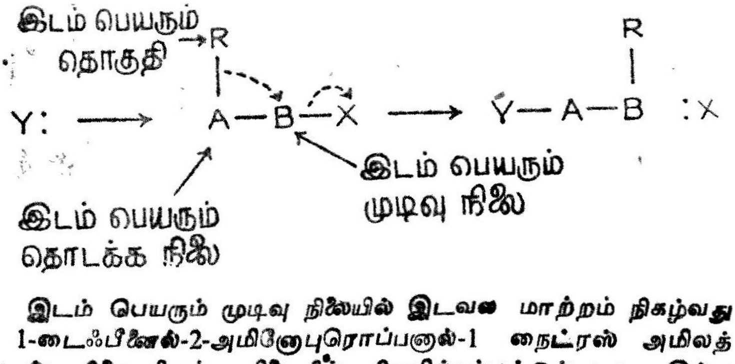


ஒளி சுழற்றும்

2, 3-புயூட்டேன்டையால்களின் போரேட் அணைவுகள்

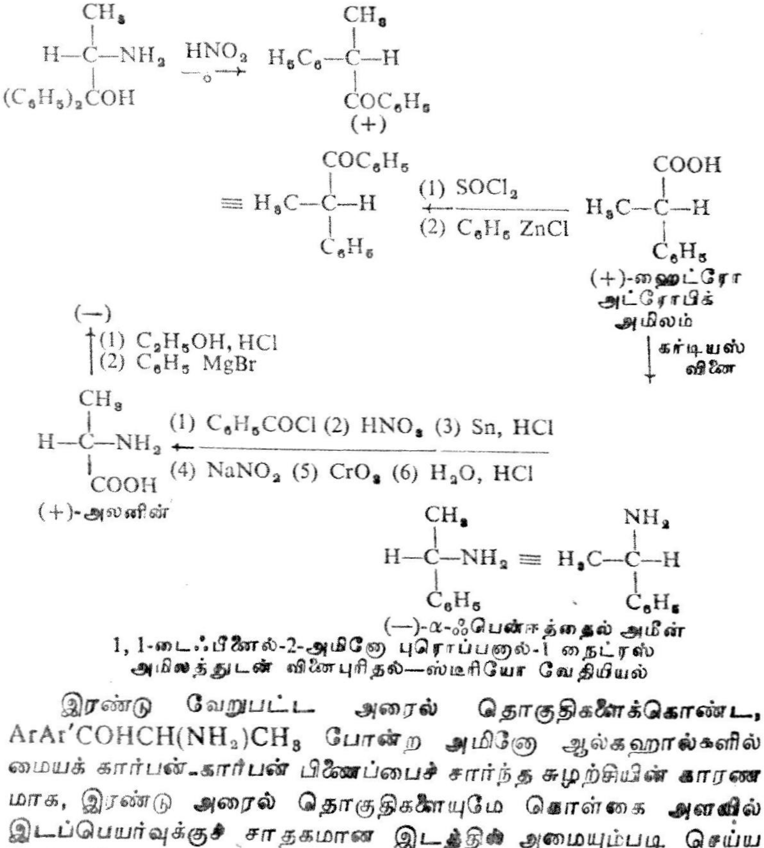
ஐசோமெரின் போரேட் அணைவில் மீத்தைல் தொகுதிகள் எதிர் எதிராக (படத்தைக் கவனிக்க) இருப்பதேயாகும். மாறாக, மீசோ-ஐசோமெரின் போரேட் அணைவில் மீத்தைல் தொகுதிகள் சாய்வு வசத்தில் (gauche) உள்ளன.

(ii) மூலக்கூறு உட்சார்ந்த அமைப்பு மாற்ற வினைகள் (**Intramolecular rearrangements**) : வடிவ வச விளைவுகளின் முக்கியத்துவத்தைப் பெற்றுள்ள வேறொரு வகை வினை மூலக்கூறு உட்சார்ந்த அமைப்பு மாற்ற வினையாகும். இவ்வினையில் இடம் பெயரும் தொடக்க நிலை மற்றும் முடிவு நிலையில் (migration origin and migration terminus) உருவமைப்பில் இடவல மாற்றம் நிகழ்கிறது. இங்கு, இடம் பெயரும் முடிவு நிலையில் நிகழும் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப்பற்றி காண்போம்.



இடம் பெயரும் முடிவு நிலையில் இடவல மாற்றம் நிகழ்வது 1, 1-டைஃபீனைல்-2-அமினோபுரொப்பனால்-1 நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரியும் வினையில் நிருபிக்கப்பட்டுள்ளது. இங்கு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள படம், இம் மாற்றத்தையும் தொடக்கப் பொருள் மற்றும் வினைபொருளின் உருவமைப்புகள்

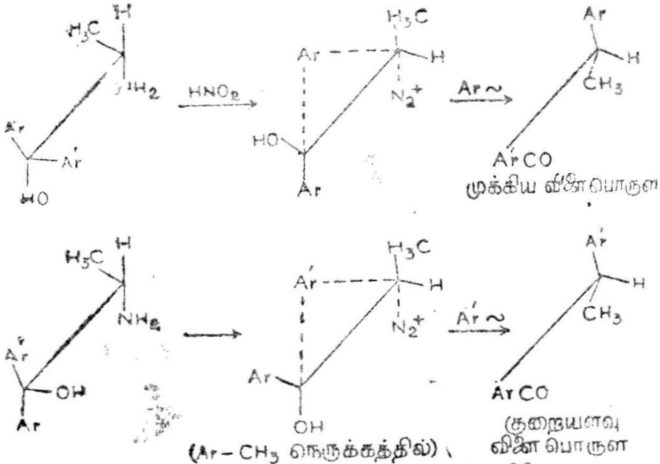
எவ்வாறு ஒப்பிட்டு அறியப்படுகின்றன என்பதையும் தெரிவிக்கிறது.



1, 1-டைஃபீனைல்-2-அமினோ புரொப்பனல்-1 நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிதல்—ஸ்டீரியோ வேதியியல்

இரண்டு வேறுபட்ட அரைல் தொகுதிகளைக்கொண்ட, $ArAr'COHCH(NH_2)CH_3$ போன்ற அமினோ ஆல்கஹால்களில் மையக் கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பைச் சார்ந்த சுழற்சியின் காரணமாக, இரண்டு அரைல் தொகுதிகளையுமே கொள்கை அளவில் இடப்பெயர்வுக்குச் சாதகமான இடத்தில் அமையும்படி செய்யலாம். இங்கு சாதகமான இடம் என்பது டையசோ ஆன அமினோ தொகுதி எந்தக் கார்பனிலிருந்து பிரிந்து செல்கிறதோ அதற்குப் பின்புறமாகும். இருப்பினும் இங்குக் காட்டப்பட்டுள்ள படத்திலிருந்து, எடுத்துக்கொண்ட டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெருக்கு, எந்த வடிவ வசத்தில் Ar தொகுதி (Ar'-ஐவிட) பிரிந்து செல்லும் தொகுதிக்கு (NH_2 அல்லது சிறப்பாக N_2^+) எதிர் நிலையில் (anti) உள்ளதோ அதுவே சாதகமான வடிவ வசமாகும் என அறியப்படுகிறது; ஏனெனில், இவ்வடிவ வசத்தில் C_1-ல் Ar மற்றும் Ar' ஆகிய இரு பெரிய தொகுதிகளும் C_2-ல் மிகச் சிறிய தொகுதியான H-உடன் சாய்வு வசத்தில் (gauche) உள்ளன. மாறாக, இங்குக் காட்டப்பட்டுள்ள மற்றொரு வடிவ வசம் குறையளவே

சாதகமாக உள்ளது. (இங்கு Ar′ இடம் பெயருகிறது) ஏனெனில், இதில் Ar மற்றும் Ar′ ஆகிய இரண்டு தொகுதிகளும் பெரிய CH_3



ArAr′COHCH(NH_2)CH_3-ன் அமைப்பு மாற்றவினை

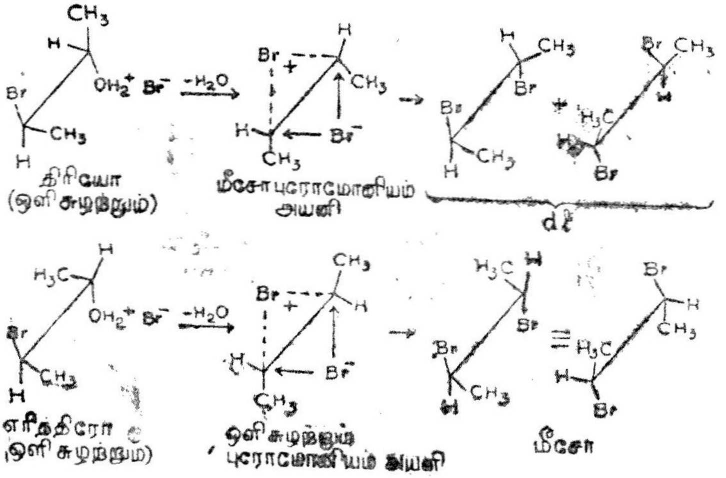
தொகுதியுடன் சாய்வு வசத்தில் உள்ளன. ஆகவே, Ar என்பது ஃபீனைலாகவும் Ar′ என்பது α-நாஃப்தைல், p-அனிசைல், p-டொலைல் அல்லது p-குளோரோஃபீனைல் தொகுதியாகவும் இருக்கும்போது, இங்குக் காட்டப்பட்டுள்ள டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெரில் Ar′-ஐவிட Ar தொகுதியே சிலாக்கியமாக இடப் பெயர்வு அடைகிறது.

மேலே படத்தில் காட்டப்பட்ட இடப்பெயர்வு ஸ்டீரியோ வச எதிர் (anti) இடப்பெயர்வு ஆகும். இருப்பினும், சிஸ் அல்லது குறைந்தது சாய்வு வசத்தை சாதகமாகக்கொண்ட இடப்பெயர்வு களும் உள்ளன.

(iii) அடுத்திருக்கும் தொகுதி பங்கு பெறுதல் (Neighbouring group participation: வினை நிகழும் இடத்திற்கு அடுத்திருக்கும் தொகுதி, அமைப்பு மாற்றம் நிகழக்கூடிய வாய்ப்பை உண்டாக் காமலேயே வினையில் பங்கு பெறலாம். இதுபோன்று பங்கு பெறு தலை அடுத்திருக்கும் தொகுதி பங்கு பெறுதல் என்கிறோம். இதனை வின்ஸ்டெய்ன் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் விரிவாக ஆய்ந்தறிந்துள்ளனர். அமைப்பு மாற்றம் எதுவும் கண்டறியப் படாது இருப்பின், அடுத்திருக்கும் தொகுதி பங்கு பெறுவது நிகழ் கின்றது என்பதைக் கிடைக்கும் வினைபொருளின் அமைப்பில் இருந்து தெரிந்து கூறமுடியாது. இருப்பினும் இதனை அறிந்து கொள்வதற்கு இரண்டு வழிகள் உள்ளன. ஒன்று இடைநிலை

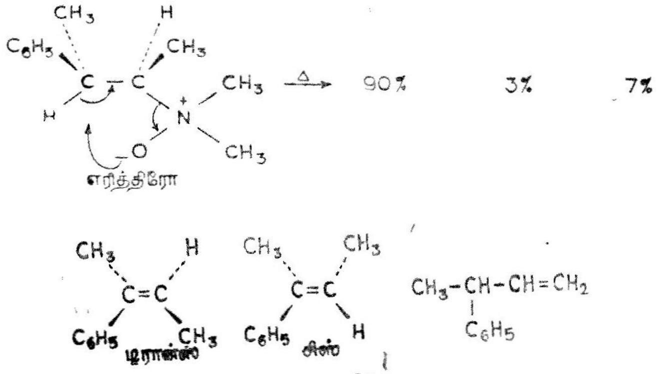
எய்துவதற்கு முன்னரே அடுத்திருக்கும் தொகுதி பங்குபெறுவது நிகழும் எடுத்துக்காட்டுகளில், வினையின் வேகம் பொதுவாக எதிர் பார்ப்பதைவிட அதிகமாக இருப்பது. மற்றொன்று, ஸ்டீரியோ வேதியியல் பண்பாகும்; அதாவது உருவமைப்பு தக்க வைக்கப் படுவதாகும். இது, அடுத்திருக்கும் தொகுதி பங்கு பெறுவது இடை நிலை எய்துவதற்கு முன் அல்லது பின் எப்படி நடந்தாலும், தகுந்த முறையில் பதிலீட்டைக்கொண்ட அமைப்புகளில் காணப்படுகிறது.

அடுத்திருக்கும் தொகுதி பங்கு பெறுவதை விளக்கும் சிறந்த எடுத்துக்காட்டு, 3-புரோமோ-2-புயூட்டனால்கள் ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் வினைபுரிவதாகும். ஒளி சுழற்றும் திரியோ-ஐசோமெர் ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் வினைபுரிந்து *dl*-2, 3-டைபுரோமோ புயூட்டேனைத் (மீசோ-ஐசோமெர் இல்லாத ஆனால் மொத்தத்தில் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற) தருகிறது; ஆனால் எரித்திரோ ஐசோமெர் *dl*-ஐசோமெர் கலந்திராத மீசோ-டைபுரோமோ புயூட்டேனை மட்டும்தான் தருகிறது. கார்பன் 2 அல்லது கார்பன் 3-ல் தாக்குதலுக்கு உட்படும் ஒரு வளைய இடைநிலை புரோமோனியம் அயனி வாயிலாக, படத்தில் காட்டிய படி இதனை விளக்கலாம்.



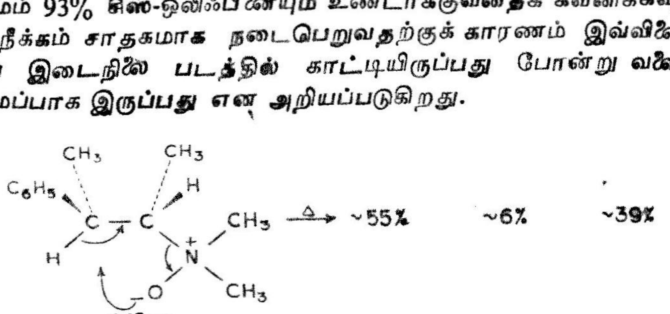
இங்குப் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ள ஸ்டீரியோ வேதியியல் விளைவுகளின் விளக்கத்திற்கான சரியான தன்மை 2-ஃபீனைல்-3-பென்டைல் p-டொலுவீன் சல்ஃபோனேட்டுகள் மற்றும் 3-ஃபீனைல்-2-பென்டைல் p-டொலுவீன் சல்ஃபோனேட்டுகளின் அசிட்டோ தொகுதி ஏற்ற வினை (acetolysis) வாயிலாக உறுதி செய்யப்பட்டுள்ளது.

(iv) மூலக்கூறு நீக்கம் (Molecular elimination) : காரம்-தூண்டிய ஹாலைடுகளின் நீக்கம்போன்ற இரு மூலக்கூறு அயனி வழி நீக்க வினைகளில் பொதுவாக எதிர் எதிராக (anti) உள்ள தொகுதிகள் நீக்கம் அடைகின்றன என மேலே பார்த்தோம். இருப்பினும், ஒரே பக்கத்தில் உள்ள தொகுதிகள் நீக்கம் பெறும் (cis elimination) நீக்க வினைகளும் அறியப்பட்டுள்ளன. ஸான்த் தேட்டுகள், அசிட்டேட்டுகள் மற்றும் அமீன் ஆக்ஸைடுகள் வெப்பச் சிதைவு அடைதல் இவ்வகை நீக்க வினையில் அடங்கும். எடுத்துக்காட்டாக, அமீன் ஆக்ஸைடு வெப்பச் சிதைவு அடைதல் கீழே படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 31.

எரித்திரோ சேர்மம் 90% டிரான்ஸ்-ஒலிஃபீனையும், திரியோ சேர்மம் 93% சிஸ்-ஒலிஃபீனையும் உண்டாக்குவதைக் கவனிக்கவும். சிஸ் நீக்கம் சாதகமாக நடைபெறுவதற்குக் காரணம் இவ்வினைக்குரிய இடைநிலை படத்தில் காட்டியிருப்பது போன்று வளைய அமைப்பாக இருப்பது என அறியப்படுகிறது.



படம் 32.

இதுவரை ஒற்றைப் பிணைப்பைக் கொண்ட சேர்மங்களில் தடைப்பட்ட சுழற்சிக் காரணமான வடிவ வசங்களைப்பற்றி

பார்த்தோம். அடுத்து, வளையச் சேர்மங்களில் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப் பற்றி படிக்கும்போது, வடிவ வச பகுப்பாய்வின் அடிப்படைக் கருத்துக்களை விளக்கும் சைக்ளோ ஹெக்சேன் மற்றும் அதன் பெறுதிகளின் வடிவ வசங்கள், அவ்வடிவ வசங்களின் அமைப்பு முறையினால் பண்புகளில் தோன்றும் வேறுபாடுகள் ஆகிய வற்றைப்பற்றி ப்டிப்போம்.

வினாக்கள்

1. வடிவ வசங்கள் என்பன யாவை? வடிவ வச பகுப்பாய்வு என்றால் என்ன ?
2. ஈத்தேன் மூலக்கூறின் வடிவ வசத்தை விளக்குக.
3. இடை வடிவ வசம், மறை வடிவ வசம், சாய்வு வடிவ வசம் என்பன யாவை ?
4. 1, 2-டைகுளோரோ ஈத்தேன் பெரிதும் அதன் இடை வடிவ வசத்திலேயே நிலவியிருக்கிறது. இக்கூற்றை விளக்கு.
5. எத்திலீன் குளோரோஹைட்ரின் மூலக்கூறின் சாய்வு வடிவ வசமே அதன் இடை வடிவ வசத்தைக் காட்டிலும் அதிக நிலைத் தன்மையுடன் உள்ளது. இதனைக் காரணத்துடன் விளக்கு.
6. C—C ஒற்றைப் பிணைப்பில் முழுமையாக, தடையற்ற சுழற்சி இல்லாமல் இருப்பதற்கான காரணங்கள் யாவை ? ஒவ்வொன்றையும் ஓர் எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்கு.
7. n-புயூட்டேனின் வடிவ வசங்களை ஆய்ந்தறிக.
8. வடிவ வசத்தைச் சார்ந்து காணப்படும் இயற்புப் பண்புகள் சிலவற்றை கூறு.
9. சாய்வு வடிவ வசத்தில் அதிக நிலைத் தன்மையுடன் காணப்படும் ஒரு சேர்மத்தைக் கூறி, அதற்கான விளக்கத்தையும் தருக.
10. குறிப்பு வரைக :
    (i) டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் நிலைப்புத் தன்மை;
    (ii) ஸ்டீரியோ எலெக்ட்ரானிக் காரணி ;
    (iii) கொள்ளிடக் காரணி.

11. கீழ்க்கண்டவற்றைக் காரணத்துடன் விளக்கு :

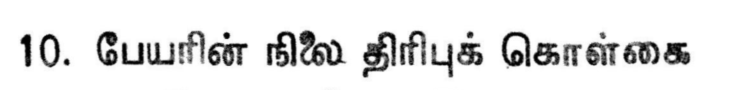
(1) எரித்திரோ-1-புரோமோ-1, 2-டைஃபினைல் புரோப்பேனி லிருந்து சிஸ்-α-மீத்தைல் ஸ்டில்பீன் உண்டாவது, திரியோ-1-புரோமோ-1, 2-டைஃபினைல் புரொப்பேனி லிருந்து டிரான்ஸ்-α-மீத்தைல் ஸ்டில்பீன் உண்டாவதை விட மெதுவாக நடைபெறுகிறது.

(2) (—)-2, 3-புயூட்டேன்டையால் மீசோ-ஐசோமெரைவிட அதிக அளவில் போரிக் அமிலத்தின் மின்கடத்துத் திறனை அதிகரிக்கச் செய்கிறது.

(3) எத்திலீன் கிளைக்காலின் பெருமளவு மூலக்கூறுகள் சாய்வு வடிவ வசத்தில்தான் காணப்படுகின்றன.

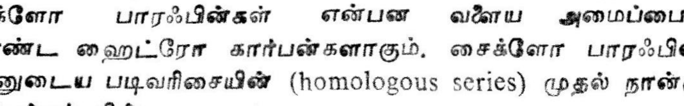
10. பேயரின் நிலை திரிபுக் கொள்கை
(Baeyer's Strain Theory)

வளையச் சேர்மங்களின் (cyclic compounds) ஸ்டீரியோ வேதியியலைப் படிப்பதற்கு முன்பு, முதலில் இவ்வத்தியாயத்தில் அவற்றின் அமைப்பு முறை, நிலைத்தன்மை ஆகியவற்றைப்பற்றி அறிந்து கொள்வோம். சைக்ளோ பாரஃபின்களின் (cyclo paraffins) நிலைத் தன்மையை (உறுதி நிலையை) விளக்குவதற்காக, பேயர் என்பவர் 1885-ல் வான்ட் ஹாஃப்-லெபல் கொள்கையைப் பயன்படுத்தினார். சைக்ளோ பாரஃபின்கள் என்பன வளைய அமைப்பைக் கொண்ட ஹைட்ரோ கார்பன்களாகும். சைக்ளோ பாரஃபின்களினுடைய படிவரிசையின் (homologous series) முதல் நான்கு சேர்மங்கள் பின்வருமாறு :



சைக்ளோ ப்புரொப்பேன் சைக்ளோ ப்யூட்டேன் சைக்ளோ பென்டேன் சைக்ளோ ஹெக்சேன்

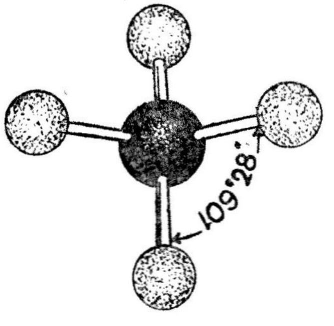
இவை, இவற்றினுடைய வளையங்களின் பருமனைப் பொருத்து வேதியியல் பண்புகளில் கணிசமான அளவிற்கு வித்தியாசங்களைக் காட்டுகின்றன. இவற்றுள் முதல் சேர்மமான சைக்ளோப்புரொப்பேன் மிகவும் நிலையற்றதாகவும், வீரியமுடையதாகவும் உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, இச் சேர்மம், வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், எளிதின் ஹைட்ரஜனேற்றம் பெறுகிறது; வினை நிகழும்போது எளிதின் வளைய அமைப்பு திறக்கப்படுகிறது.



ப்புரொப்பேன்

சைக்ளோப்புரொப்பேன்

இச்சேர்மத்தின் வளையத்தை ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, புரோமின் ஆகிய வினைப் பொருள்களும் திறக்கின்றன. இதற்கு அடுத்த சேர்மமான சைக்ளோ புயூட்டேன், வினைபுரியும் தன்மையில் இதனைவிட வீரியம் குறைந்ததாக உள்ளது. சைக்ளோ புயூட்டேனின் வளையத்தை திறக்கச் செய்வதற்கு மிகவும் கடினமான முறையில் ஹைட்ரஜனேற்றம் நடைபெறச் செய்ய வேண்டியுள்ளது. சைக்ளோ பென்டேனும், சைக்ளோ ஹெக்சேனும் மிகவும் நிலைத்தன்மையுடன் காணப்படுகின்றன; ஹைட்ரஜனேற்ற முறையிலும் இவற்றின் வளையங்களைத் திறக்க முடிவதில்லை. ஆகவே, சைக்ளோ பாரஃபின்களின் படிவரிசையில் வளையத்தின் பருமன் அதிகரிக்கும்போது படிப்படியாக அச்சேர்மங்களின் நிலைத்தன்மையும் அதிகரிக்கிறது. இவ்வேறுபாட்டை விளக்குவதற்காக நிலை திரிபுக் கொள்கையை (strain theory) பேயர் தெரிவித்தார். "கார்பனின் நான்கு இணைதிறன்களும் ஒரு சீரான நான்முகியின் நான்கு மூலைகளை நோக்கி இருக்குமானால் (வான்ட் ஹாஃப்-லெபல் கொள்கை) அதன் இரண்டு இணைதிறன்களுக்கிடையே உள்ள கோணம் 109°28′-ஆக இருக்க வேண்டும்."

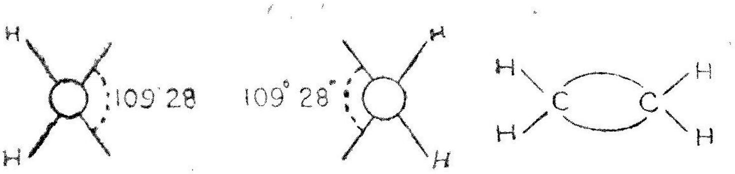


படம் 33. கார்பன் அணுவின் இரண்டு இணைதிறன்களுக்கு இடையேயுள்ள கோணம் (Angle between two valencies of carbon atom)

இரண்டு இணைதிறன்களிடையே காணப்படும் கோணம் 109°28′ அளவிலிருந்து விலகிச் செல்லுமானால், அந்நிலையானது மூலக்கூறுக்குத் திரிபைத் (strain) தரக்கூடியதாக இருக்கும் என பேயர் கருதினார். இங்ஙனம் திரிபைக்கொண்ட மூலக்கூறுகள் குறைந்த நிலைத்தன்மையைப் பெற்றிருக்கும். இயல்பான கோணத்திலிருந்து விலகிச் செல்லுதல் அதிகரிக்கும்போது, மூலக்கூறுகளின் நிலைத்தன்மை குறைந்துகொண்டே செல்லும் மூலக்கூறில் எந்த அளவிற்குத் திரிபு அதிகமாக உள்ளதோ அந்த

அளவிற்கு மூலக்கூறு நிலையற்றதாக இருக்கும். சைக்ளோ பாரஃபின்களின் வளையங்களில் கார்பன் அணுக்கள் யாவும் ஒரே தளத்தில் அமைந்துள்ளன என்ற அனுமானத்தின் அடிப்படையில், இயல்பான கோணத்திலிருந்து விலகும் கோணத்தின் அளவு கணக்கிடப்பட்டது. இனி விலகிய கோணத்தின் அளவைக் கணக்கிட்டு அறியும் முறையினைக் காண்போம்.

எத்திலீன் சேர்மத்தில் இரட்டைப் பிணைப்பை இரு அணு உடைய வளையமாகக் கொள்ளலாம். இச்சேர்மத்தில் இரட்டைப் பிணைப்பு உண்டாவதற்கு முன்பு கார்பன் அணுக்களிடையே உள்ள பிணைப்புகளின் கோணம் இயல்பான கோணமாக (109°28′) உள்ளது.



இரட்டைப் பிணைப்பு உண்டான பிறகு, இரண்டு கார்பன் அணுக்களிடையே உள்ள பிணைப்புகள் இணையாக இருப்பதால் அவற்றிற்கிடையேயுள்ள கோணத்தின் அளவு பூஜ்ஜியமாகி விடுகிறது. ஆகவே, இரண்டு பிணைப்புகளும் (109°28′—0°) கோண அளவிற்கு விலகிச் சென்று விடுவதால், ஒரு பிணைப்பிற்குரிய விலகுக் கோணம் $= \frac{(109°28'-0°)}{2} = +54°44'$ ஆகும்.

சைக்ளோ ப்புரோப்பேனில் இரு கார்பன் பிணைப்புகளுக்கிடையே உள்ள கோணம் 60°; எனவே, இச்சேர்மத்தில் ஒரு பிணைப்பின் திரிபு கோணம் $= \left(\frac{109°28'-60°}{2}\right) = +24°44'$.

சைக்ளோ புயூட்டேனில் இரு கார்பன் பிணைப்புகளுக்கிடையே உள்ள கோணம் 90° ஆகும். எனவே, ஒரு பிணைப்பின் திரிபு கோணம் $= \left(\frac{109°28'-90°}{2}\right) = +9°44'$ ஆகும். இவ்வாறு கணக்கிடப்பட்ட திரிபு கோணங்கள் சைக்ளோ பாரஃபின்களின் முதல் ஆறு சேர்மங்களுக்குக் கீழே அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளது.

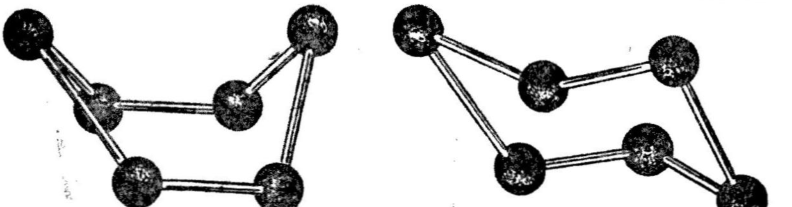
சைக்ளோ பாரஃபின்கள்	திரிபு கோணம்
1. எத்திலீன் (சைக்ளோ ஈத்தேன்)	+54°44′
2. சைக்ளோ ப்புரோப்பேன்	+24°44′
3. சைக்ளோ புயூட்டேன்	+9°44′
4. சைக்ளோ பென்டேன்	+0°44′
5. சைக்ளோ ஹெக்சேன்	—5°16′
6. சைக்ளோ ஹெப்டேன்	—9°33′

இங்குக் காட்டப்பட்டுள்ள + மதிப்புகள் இணைதிறன்கள் உட்பக்கமாக விலகிச் செல்வதையும், —மதிப்புகள் இணைதிறன்கள் இயல்பான கோணத்திலிருந்து வெளிப் பக்கமாக விலகிச் செல்வதையும் குறிக்கின்றன. அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ள திரிபு கோணங்களின் மதிப்புகளிலிருந்து, எத்திலீன், பிற சேர்மங்களைக் காட்டிலும் அதிக திரிபைப் பெற்றுள்ளது என அறியப்படுகிறது. ஆகவே, எத்திலீன், வினைபுரியும் வகையில் மிக வீரியமுடையதாகவும், மற்ற சைக்ளோ பாரஃபின்களைவிட மிகக் குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையதாகவும் இருக்க வேண்டும் என்பது தெளிவு. [தற்கால எலெக்ட்ரான் கொள்கையின்படி, C=C இரட்டைப் பிணைப்பு வீரியமாகச் செயல்படுவதற்கு π-எலெக்ட்ரான்கள்தான் காரணம் என அறியப்படுகிறது.] சைக்ளோ ப்புரொப்பேன் எத்திலீனைவிடக் குறைந்த திரிபு கோணத்தைப் பெற்றிருப்பதால், எத்திலீனைவிட அதிக நிலைத்தன்மையுடன் காணப்படுகிறது. இந் நிலைத்தன்மை சைக்ளோ பாரஃபின் படிவரிசையில் சைக்ளோ பென்டேன்வரை அதிகரிக்கிறது.

பேயர், அவரது கொள்கையில், சைக்ளோ பாரஃபின்களிலுள்ள கார்பன் அணுக்கள் ஒரே தளத்தில் உள்ளன என அனுமானம் செய்துகொண்டு, விலகுக் கோணத்தைக் கணக்கிட்டு அறிந்தார். பேயர் அவரது நிலை திரிபுக் கொள்கையை விரிவாக்கிய காலத்தில் ஏழு கார்பன் அணுக்களுக்கும் அதிக அணுக்களைக் கொண்ட வளையச் சேர்மங்கள் கண்டறியப்படவில்லை. எனவே, பெரிய வளையங்கள் மிகவும் நிலையற்றவைகளாக இருக்கும் என முடிவு கொண்டார்; ஏனெனில், அதுபோன்ற பெரிய வளையங்களின் ஒரு தள உருவமைப்புக்கு இணைதிறன் கோணங்கள் வெளிப் பக்கமாக விலக வேண்டியது அவசியமாகிறது ; இதன் விளைவாகப் பெரிய வளையங்களுக்கு திரிபு அதிகரிக்கிறது.

நிலை திரிபுக் கொள்கையில் திருத்தங்கள்: பேயர் கருதியதற்கு மாறாக, பிற்காலத்தில் 34 கார்பன் அணுக்கள்வரை கொண்ட வளையச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்பட்டதால், அவருடைய திரிபுக் கொள்கை எல்லாவற்றிற்கும் பொருந்துவதாக இல்லை என அறியப்பட்டது. மஸ்கோன் ($C_{16}H_{30}O$), சிவட்டோன் ($C_{17}H_{30}O$) போன்ற மிகப் பெரிய வளையச் சேர்மங்கள் இயற்கையில் கிடைத்தன; இவை மிகவும் நிலைத்தன்மையுடன் காணப்பட்டன. மேலும், சைக்ளோ பென்டேன், சைக்ளோ ஹெக்சேன் ஆகியவற்றின் திரிபு கோணங்களை நோக்குமிடத்து, முன்னது பின்னதைவிட அதிக நிலைத்தன்மையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் என அறிகிறோம்; ஆனால் எதிர்பார்க்கப்படும் அளவிற்கு இவ்விரண்டு சேர்மங்களுக்கு இடையே நிலைத்தன்மையில் வேற்றுமை இல்லை. இதைத் தவிர சைக்ளோ ஹெக்சேனின் பெறுதிகள், சைக்ளோ பென்டேனின் பெறுதிகளைவிட இயற்கையில் மிகையாகக் காணப்படுகின்றன. எனவே, 1890-ல் சாஷி (Sachse) திரிபற்ற பலதள வளையங்கள் (multiplanar strainless rings) கொள்கையைப் பயன்படுத்தினார். இவரது கொள்கையின்படி, பேயர் கருதியது போல எல்லா கார்பன் அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருக்க வேண்டும் என்ற நிபந்தனை இல்லை. பெரிய வளைய அமைப்பைக் கொண்ட சேர்மங்களில், C—C பிணைப்புகளிடையே திரிபு இல்லாமல் இருப்பதற்கு எந்த அமைப்பு உகந்ததாக இருக்குமோ, அதற்கேற்ப கார்பன் அணுக்கள் பலதள அமைப்புகளைப் பெற்றுள்ளன எனக் கருதினார். இக்கொள்கையின் அடிப்படையில் இவர் சைக்ளோ ஹெக்சேன் சேர்மத்திற்குத் திரிபு அற்ற இரண்டு விதமான உருவமைப்புகளை வழங்கினார். அவை படகு வடிவம் (boat form), நாற்காலி வடிவம் (chair form) என அழைக்கப்படுகின்றன.

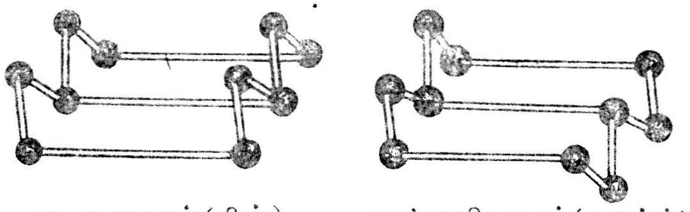
சைக்ளோ ஹெக்சேன் ஒரே ஒரு வடிவத்தில் மட்டும் காணப்பட்டதால், சாஷின் திரிபற்ற வளையக் கொள்கை கைவிடப்



படகு வடிவம் (சிஸ்) நாற்காலிவடிவம் (டிரான்ஸ்)

படம் 34. சைக்ளோ ஹெக்சேன் (Cyclo hexane)

பட்டது. ஏறக்குறைய 30 ஆண்டுகளுக்குப் பிறகு, மோஹர்-சாஷின் கருத்தை ஆய்ந்து, படகு, நாற்காலி ஆகிய இரண்டு உருவமைப்புகளும் ஒன்று மற்றென்றாக எளிதின் மாறக்கூடியதாக உள்ளன என்றும், அதனால் ஒன்றை மற்றென்றிலிருந்து பிரித்துக் காண்பது சிரமம் என்றும் தெரிவித்தார். மேலும், மோஹர்-



படகு வடிவம் (சிஸ்) நாற்காலிவடிவம் (டிரான்ஸ்)

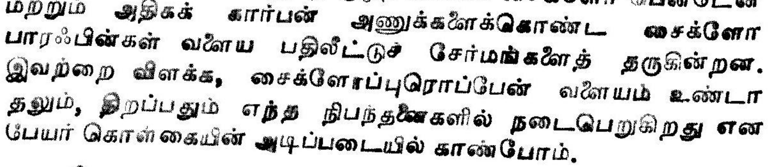
படம் 35. டெக்கலின்கள் (Decalins)

சாஷின் கொள்கையை விரிவாக்கி இரண்டு சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையங்கள் ஒன்றாக இணைந்த வளைய அமைப்பைக்கொண்ட சேர்மம், படகு, நாற்காலி என்ற இரண்டு உருவமைப்புகளில் நிலவக்கூடும் என ஊகித்துக் கூறினர்; ஏனெனில், இத்தகைய உருவமைப்புகளில், ஒன்று மற்றென்றாக மாறக்கூடிய தன்மை இருக்க முடியாது எனக் கருதப்பட்டது. இரண்டு சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையங்களை இணைந்த நிலையில்கொண்ட டெக்கலீன் என்ற சேர்மத்தின் படகு, நாற்காலி ஆகிய இரு வடிவங்களையும் ஹக்கல் என்பவர் 1925-ம் ஆண்டில் பிரித்தெடுத்து, சாஷி-மோஹர் கொள்கையை உறுதி செய்தது. (வடிவ வச ஆய்வு பகுதியைக் காண்க.) இத்துடன் சைக்ளோ பாரஃபின்களின் மூலக்கூறு எரிதல் வெப்பமும் (heat of combustion) சாஷி-மோஹர் கொள்கையை உறுதி செய்கிறது.

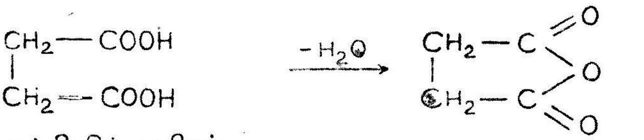
வளையத்தில் கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை	மூலக்கூறு எரிதல் வெப்பம் கிலோகலோரி/CH_2
2	170·0
3	166·5
4	163·8
5	158·7
6	157·2
7	158·2
8	158—159
n-பாரஃபின்கள்	157·5

பாரஃபின்களின் வளைய அளவைப் பொருத்து, திரிபு மாற்றமடையுமானால், அம்மாற்றம் மூலக்கூறு எரிதல் வெப்பத்திலும் காணப்பட வேண்டும். ஒரு சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எரிதல் வெப்பத்தின் மதிப்பு அதிகமாக இருப்பின், அது நிலையற்றதாக இருக்கும் என அறியப்படுகிறது. எனவே, இங்கு தரப்பட்டுள்ள அட்டவணையில் மூலக்கூறு எரிதல் வெப்ப மதிப்புகள், கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க அதிகரிக்கக் குறைந்துகொண்டே வருவதால், சைக்ளோ பாரஃபின்களின் படிவரிசையில் கீழே செல்லச் செல்ல நிலைத்தன்மை அதிகரிக்கிறது என அறியப்படுகிறது. படிவரிசையில் சைக்ளோ ஹெக்சேனுக்குப் பிறகு உள்ள சேர்மங்களின் மூலக்கூறு எரிதல் வெப்பம் நிலையாக உள்ளது. ஆகவே, சைக்ளோ ஹெக்சேனும், அதற்குப் பிறகு படிவரிசையில் வரும் சேர்மங்களும் திரிபு அற்றவைகளாக உள்ளன என அறிகிறோம்; மேலும் மூலக்கூறு திரிபு அற்றதாக இருக்க வேண்டுமானால், அதில் கார்பன் அணுக்கள் பல தளங்களில் இருந்தாக வேண்டும் என்றும் அறிகிறோம்.

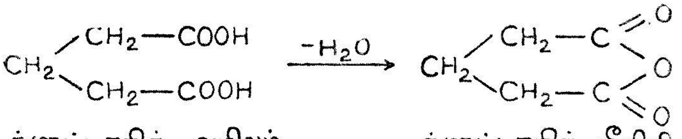
நிலை திரிபுக் கொள்கையின் பயன்கள் : பேயரின் நிலை திரிபுக் கொள்கை பல பரிசோதனைகளின் முடிவுகளை விளக்குவதற்குப் பயன்படுகிறது. ஐந்து அணு-, ஆறு அணு-வளையங்களை உடைய சேர்மங்கள் எளிதின் உண்டாதலையும், மூன்று அணு-, நான்கு அணு-வளையங்களைப் பெற்றுள்ள சேர்மங்கள் எளிதின் உண்டாகாமல் இருத்தலையும் திரிபுக் கொள்கையைக்கொண்டு விளக்கலாம். மூன்று அணு-, நான்கு அணு-வளையங்களைப் பெற்றுள்ள சேர்மங்களின் வளையங்கள் உருவாதல் சிரமமாக உள்ளது. சான்றாக, 1, 3-டைபுரோமோ புரொப்பேன், 1, 4-டைபுரோமோ புயூட்டேன் ஆகிய சேர்மங்களில் வினைபுரியும் தொகுதிகள் மிக அருகில் இருந்தும், அவைகளினின்று வளையச் சேர்மங்கள் உண்டாவதன் அளவு மிகக் குறைவாக உள்ளது; மேலும் படிவரிசையில் முதல் இரண்டு ஹைட்ரோ கார்பன்கள், வளையங்களை எளிதின் திறந்து கொள்வதன் மூலம் வீரியமாகச் செயல்பட்டு, கூட்டு வினைகளில் ஈடுபடுகின்றன. ஆனால் இதே சூழ்நிலைகளில் சைக்ளோ பென்டேன் மற்றும் அதிகக் கார்பன் அணுக்களைக்கொண்ட சைக்ளோ பாரஃபின்கள் வளைய பதிலீட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன. இவற்றை விளக்க, சைக்ளோப்புரொப்பேன் வளையம் உண்டாதலும், திறப்பதும் எந்த நிபந்தனைகளில் நடைபெறுகிறது என பேயர் கொள்கையின் அடிப்படையில் காண்போம்.



மூன்று கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட வளையம் உண்டாவ தற்கு இணைதிறன்களிடையேயுள்ள கோணம் 109°28′-லிருந்து 60°-ஆக உட்பக்கமாக ஒடுங்க வேண்டியிருக்கிறது. இச்செயலுக்கு அதிக ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. எனவே, கிடைக்கும் வளைய அமைப்பு திரிபுடனும், அதன் காரணமாக வீரியமாகச் செயல் படக்கூடியதாகவும உள்ளது என அறிகிறோம். டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைச் சூடு செய்யும்போது கண்டறியப்பட்ட சோதனை முடிவுகளையும் திரிபுக் கொள்கையைக் கொண்டு விளக்கலாம். ஆக்சாலிக், மெலோனிக் அமிலங்களைச் சூடு செய்யும்போது அவை அவற்றின் நீரிலிகளைத் (anhydrides) தருவதில்லை; மாறாக, சக்சினிக், க்ளுட்டாரிக் அமிலங்கள் எளிதில் வளைய அமைப்புடன் நீரிலி களைத் தருகின்றன. ஆக்சாலிக், மெலோனிக் அமிலங்கள் நீரிலி களைத் தருவதாக இருப்பின் அவை மூன்று-அணு, நான்கு-அணு வளையங்களையுடையனவாக இருக்கும். திரிபுக் கொள்கைப்படி, இத்தகைய வளையச் சேர்மங்கள் அதிகத் திரிபு காரணமாக நிலை யற்றதாக இருக்குமாதலால், இவை உண்டாதல் சிரமமாகும். மாறாக, சக்சினிக், க்ளுட்டாரிக் அமிலங்கள் தரும் நீரிலிகள் முறையே ஐந்து-அணு, ஆறு-அணு வளையங்களைப் பெற்றிருக்கும். எனவே, இவை நிலையாக உள்ளன.



சக்சினிக் அமிலம் — சக்சினிக் நீரிலி



க்ளுட்டாரிக் அமிலம் — க்ளுட்டாரிக் நீரிலி

மேற்குறிப்பிட்ட சேர்மங்களில், ஆக்ஸிஜனின் பிணைப்பு களுக்கு இடையே உள்ள கோணம் 111° என X-கதிர் பகுப்பு ஆய்வு முறையில் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இக்கோணம், கார்பன் பிணைப்புகளுக்கு இடையே காணப்படும் இயல்பான கோணத் துடன் (109°28′) ஏறக்குறைய ஒத்துள்ளது; எனவே, கார்பன் வளையச் சேர்மங்களில் கார்பனை ஆக்ஸிஜனால் பதிலீடு செய்வதால் மூலக்கூறின் அமைப்பு பெரிதும் பாதிக்கப்படாதென அறியப்படு கிறது. ஆகவே, சக்சினிக் நீரிலி சைக்ளோ பென்டேனைப்போல

ஒருதள உருவமைப்பையும், க்ளூட்டாரிக் நீரிலி சைக்ளோ ஹெக்சேனைப்போலத் திரிபற்ற பலதள உருவமைப்பையும் பெற்றுள்ளன எனக் கருதப்படுகிறது.

வினாக்கள்

1. பேயரின் நிலை திரிபுக் கொள்கை என்பது என்ன ?
2. பேயரின் நிலை திரிபுக் கொள்கை எவ்வித மாற்றத்தைப் பெற்றது ? அது திருத்தப்பட வேண்டியதற்கான காரணம் யாது ?
3. பேயரின் நிலை திரிபுக் கொள்கையைக் கொண்டு எவ்வாறு சோதனைகளின் முடிவுகளை விளக்குவாய் ?
4. கீழ்க்கண்டவற்றை காரணத்துடன் விளக்கு :

   (a) புரோமினுடன் சைக்ளோப்புரொப்பேன் கூடுகை வினையிலும், சைக்ளோ ஹெக்சேன் பதிலீட்டு வினையிலும் ஈடுபடுகின்றன.

   (b) சூடு செய்யும்போது ஆக்சாலிக் அமிலம் அதன் நீரிலியைத் தருவதில்லை; ஆனால், சக்சினிக் அமிலம் அதன் நீரிலியைத் தருகின்றது.

5. திரிபற்ற பலதள வளையங்கள் கொள்கை என்பது யாது ?

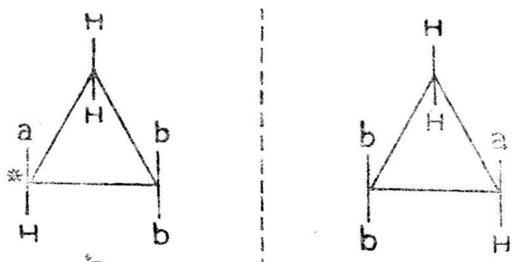
11. வளையச் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry of Cyclic Compounds)

வடிவ மற்றும் ஒளியியல் ஐசோமெரிசம் ஏற்ற அளவுடைய வளையச் சேர்மத்திலும் நிலவியிருக்கலாம். இங்கு, வளையச் சேர்மங்களைப்பற்றிப் படிக்கும்போது, நிறைவுற்ற (saturated) வளையங்கள் கடினமான, தட்டையான அமைப்புகளைக் கொண்டவை என்றும், வளையக் கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகள் வளையத்திற்கு மேலாக அல்லது கீழாக உள்ளன என்றும் வைத்துக் கொள்ளப்படுகிறது (சைக்ளோ ஹெக்சேன் சேர்மங்களைப் படிக்கும்போது கவனிக்க). மேலும், இங்கு விவரிக்கப்படும் எடுத்துக் காட்டுகளில் காணப்படும் சீரமையற்ற கார்பன் அணுக்கள் நிறைவுற்ற வளைய அமைப்பின் பகுதியாகவே உள்ளன. பொதுவாக, வளையச் சேர்மங்களில் காணப்படும் ஒளியியல் ஐசோமெரிசம் வளையம் அல்லாத சேர்மங்களில் காணப்படும் ஐசோமெரிசத்தை ஒத்துள்ளது. இரண்டிற்கும் இடையே காணப்படும் முக்கிய வேற்றுமை, வளையக் கார்பன் அணுக்களைச் சார்ந்து சுழற்சி இல்லாமல் இருப்பதால், வளையச் சேர்மங்கள் ஒளியியல் ஐசோமெரிசத்தைப் பெற்றிருப்பதோடு வடிவ ஐசோமெரிசத்தையும் பெற்றிருப்பதேயாகும்.

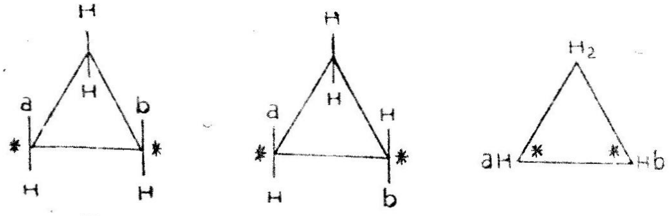
சைக்ளோப்புரொப்பேன் வகைகள்

மூலக்கூறு I ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைப் பெற்றுள்ளது. இது இதன் ஆடி-உருவ மூலக்கூறு, II மீது பொருந்துவதில்லை. எனவே, I-ம் II-ம் எதிர் வடிவங்களாகும்; எனவே, ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைப் பெற்றுள்ள ஒரு சைக்ளோப்புரொப்பேன் பெறுதி இரண்டு ஒளியியல் வடிவங்களில் காணப்படும் (மற்றும் ஒரு சுழிமாய் வடிவம்) என அறிகிறோம். சான்றாக,

2,2-டைமீத்தைதல்-சைக்ளோப்புரொப்பேன் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் (+) மற்றும் (—) வடிவங்களில் காணப்படுகிறது.



I II

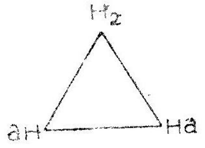


III IV V

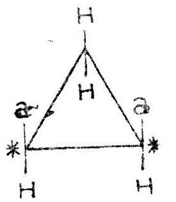
மூலக்கூறு III இரண்டு வேறுபட்ட, சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ளது. இதில் சீர்மைப் பண்புகள் எதுவும் இல்லை; எனவே, இது, இதன் ஆடி-உருவத்தின் மீது பொருந்துவதில்லை எனவே, மூலக்கூறு III இரண்டு ஒளியியல் வடிவங்களில் (மற்றும் ஒரு சுழிமாய் வடிவம்) நிலவும். இருப்பினும் அமைப்பு III வடிவ ஐசோமெரிசத்தைக் காட்டக் கூடியதாக உள்ளது; III-ம் IV-ம் இரண்டு வடிவ ஐசோமெர்களாகும். இப்போது IV-ம் இரண்டு வேறுபட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ளது. மூலக்கூறு IV-ல் சீர்மைப் பண்புகள் எதுவும் இல்லாமல் இருப்பதால், இதுவும் இரண்டு ஒளியியல் வடிவங்களில் நிலவியிருக்க முடியும்; இவை III-னுடைய ஐசோமெர்களிலிருந்து வேறுபட்டவை. எனவே, ஒளியியல் ஐசோமெரிசத்தை மட்டும் கருத்தில் கொண்டு நோக்குமிடத்து, அமைப்பு V (அமைப்புகள் III மற்றும் IV-ன் தெளிவுபடக் குறிப்பிடாத அமைப்பு) வளையம் அல்லாத Cabd. Cabe மூலக்கூறுடன் ஒத்துள்ளது; அதாவது இங்கு மொத்தமாக நான்கு ஒளியியல் வடிவங்கள் (இரண்டு ஜோடி எதிர் வடிவங்கள்) உள்ளன. இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக, 2-மீத்தைல் சைக்ளோப்புரொப்பேன் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக் குறிப்பிடலாம்.

பொதுவாக, எந்த ஒரு மோனோசைக்ளிக் அமைப்பும் 2^n ஒளியியல் வடிவங்களைப் பெற்றிருக்கும்; இங்கு *n* என்பது வேறுபட்ட, சீர்மையற்ற வளையக் கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும்.

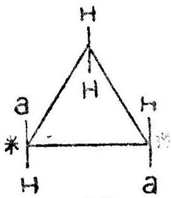
மூலக்கூறு VI இரண்டு ஒத்த, சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ளது; இது VII மற்றும் VIII அமைப்புகளைக் கொண்ட வடிவ ஐசோமெர்களாகவும் காணப்படும். அமைப்பு VII செங்குத்தான சீர்மைத் தளத்தைப் பெற்றுள்ளது; எனவே, இது



VI



VII

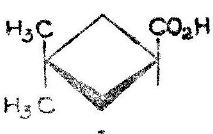


VIII

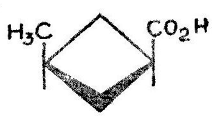
மீசோ வடிவத்தைக் குறிக்கிறது. ஆனால் அமைப்பு VIII-ல் சீர்மைப் பண்புகள் எதுவும் இல்லை; எனவே, இது இரண்டு ஒளியியல் வடிவங்களில் (மற்றும் ஒரு சுழிமாய் வடிவம்) நிலவியிருக்க முடியும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாகச் சைக்ளோப்புரொப்பேன்-1, 2-டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக் குறிப்பிடலாம். இது, டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைப்போல ஒரு *dl* ஜோடியையும் ஒரு மீசோ வடிவத்தையும் பெற்றுள்ளது.

சைக்ளோ புயூட்டேன் வகைகள்

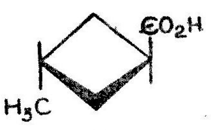
இவ்வகைச் சேர்மங்களில் பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் ஒன்றிற்கு



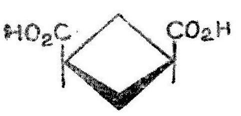
I



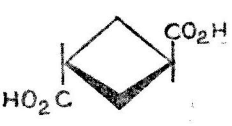
II
சிஸ்



III
டிரான்ஸ்



IV
சிஸ்



V
டிரான்ஸ்

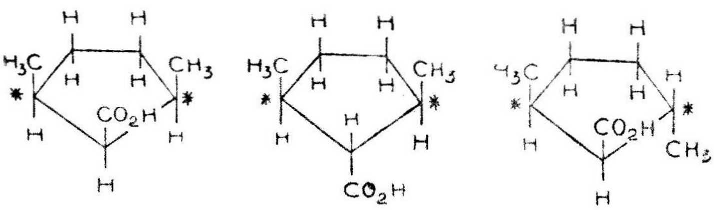
ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற 1, 3-பதிலீட்டுச் சைக்ளோ புயூட்டேன்கள்

ஒன்று வளையத்திற்குக் குறுக்கே உள்ளன; எனவே, மூலக்கூறு எப்போதும் ஒருதளச் சீர்மையைப் பெற்றிருக்கும் (பதிலீட்டுத் தொகுதிகளே சீர்மையற்றவைகளாக இருந்தால்). ஆதலால், ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய வடிவங்கள் இருக்க முடியாது. இதற்காக, 1-3-பதிலீட்டுச் சைக்ளோ புயூட்டேன்களை எடுத்துக் காட்டுகளாகக் குறிப்பிடலாம்.

மேலே தரப்பட்டுள்ள ஐசோமெர்கள் வடிவ ஐசோமெர்களே; ஒளியியல் ஐசோமெர்கள் அல்ல. இவற்றை டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் என்றோ மீசோ வடிவங்கள் என்றோ அழைக்க முடியாது; ஏனெனில், இவற்றுள் ஒன்றுகூட ஒளி சுழற்றும் தன்மையது அன்று.

சைக்ளோ பென்டேன் வகைகள்

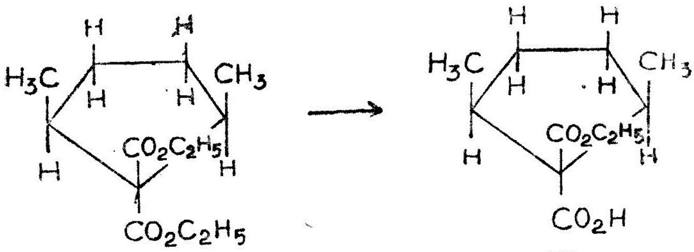
பல ஐந்து-அணு வளையச் சேர்மங்கள் இயற்கையில் காணப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டு: காம்ஃபோரிக் அமிலம், ஃப்யுரனோஸ் சர்க்கரைகள். இங்கு ஐந்து-அணு வளையச் சேர்மத்தின் ஸ்டீரியோ வேதியியலை விளக்க 2, 5-டைமீத்தைல் சைக்ளோ பென்டேன்-1, 1-டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை எடுத்துக்கொள்வோம். இவ்வமிலம் இரண்டு வடிவ ஐசோமெர்களைப் பெற்றிருக்கும். இவ்விரண்டையும் கார்பாக்சில் தொகுதி நீக்க முறையில் வேறுபடுத்தி அறியலாம்; சிஸ்-ஐசோமெர் இரண்டு மோனோ கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைத் (I, II) தருகிறது; டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் ஒரு மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைத்

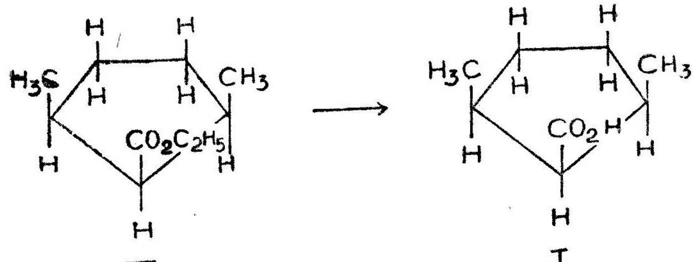


I II III

தான், III தருகிறது. எல்லா மூன்று அமிலங்களிலும் இரண்டு ஒத்த, சீர்மையற்ற கார்பன் - அணுக்களும் ஒரு போலி (pseudo), சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவும் உள்ளன. அமைப்பு I-ம் II-ம் செங்குத்துத் தளச் சீர்மையைப் பெற்றுள்ளன. எனவே, இவையிரண்டும் மீசோ வடிவங்கள் ஆகும். அமைப்பு III எவ்விதச் சீர்மைப் பண்பையும் பெற்றிருக்கவில்லை; ஆகவே, இது இரண்டு ஒளியியல் வடிவங்களில் நிலவியிருக்கக்கூடும் (மற்றும் ஒரு சுழிமாய் வடிவம்). நிலவியிருக்கக்கூடிய எல்லா வடிவங்களும் அறியப்பட்

டுள்ளன. I மற்றும் II ஐப் பின்கண்டவாறு வேறுபடுத்திக் காண லாம். சிஸ்-டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் டைஈத்தைல் எஸ்டரை, IV பகுதியளவில் நீராற்பகுத்தால் அமைப்பு V ஐப் பெற்றுள்ள மோனோஈத்தைல் எஸ்டர் கிடைக்கிறது. இச்சேர்மம் இவ்வமைப்புடன் உண்டாவதற்குக் கொள்ளிட விளைவே காரணம் எனக் கருதப்படுகிறது ; இரு மீத்தைல் தொகுதிகள் உள்ள அதே பக்கத்திலிருக்கும் கார்பஈத்தாக்சைல் தொகுதித் தாக்குதலுக்கு மற்றொரு கார்பஈத்தாக்சைல் தொகுதியைவிட அதிக எதிர்ப்பைத் தெரிவிக்கக் கூடியதாக இருக்கும். V-லிருந்து கார்பாக்சில்





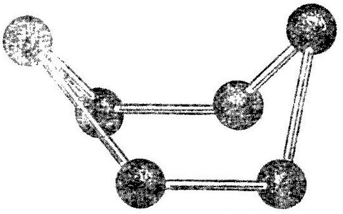
தொகுதியை நீக்கம் பெறச் செய்தால், VI கிடைக்கிறது ; இதனை நீராற் பகுத்தால் I கிடைக்கிறது ; எனவே, மூலக்கூறு I-னுடைய உருவமைப்பு அறியப்படுகிறது (ஆகவே, மூலக்கூறு II-னுடைய உருவமைப்பும் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது).

சைக்ளோ பென்டேன் பெறுதிகளைப்பற்றிய மேற்கண்ட ஆய்வு, வளையம் தள அமைப்புடையது என்ற அனுமானத்தின் அடிப்படையில் அமைந்ததாகும். இவ் விளக்க முறை, ஊகித்துக் கூறப்படும் ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கை உண்மை யில் பெறப்படும் ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கையுடன் ஒத்திருக் கச் செய்கிறது. இப்போது, சைக்ளோ பென்டேன் வளையம் தள அமைப்புடையது அன்று என அறியப்படுகிறது ; இருப்பினும் திரிபு

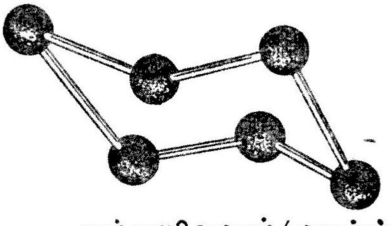
பெறுதல் (puckering) மிகவும் குறைவே. இவ் வளையத்தின் தள அமைப்பு இன்மையை, என்ட்ரோப்பி நிர்ணயிப்புகள், நிறநிரல் ஆய்வுகள், C—C அலைபோட்டிக் மற்றும் C—H பிணைப்புகளின் முனைவாதல் ஆய்வுகள் ஆகியவை வலியுறுத்துகின்றன.

சைக்ளோ ஹெக்சேன் வகைகள்

வடிவ வசப் பகுப்பாய்வின் அடிப்படைக் கருத்துகளை விளக்கும் சேர்மங்களாக இருப்பவை சைக்ளோ ஹெக்சேன் மற்றும் அதன் பெறுதிகளே ஆகும். சாஷின் (1890) திரிபற்ற பலதள வளையங்கள் கொள்கையின்படி, சைக்ளோ ஹெக்சேன் திரிபற்ற நாற்காலி வடிவம், படகு வடிவம் என இரண்டு உருவமைப்புகளைப் பெற்றுள்ளது என முந்திய அத்தியாயத்தில் கண்டோம். இவ் வுருவமைப்புகளில், எல்லாக் கார்பன் அணுக்களினுடைய இணை திறன் பிணைப்புகளும் நான்முகிக் கோண அளவிலேயே (109°28′) உள்ளன; எனவே, இவை திரிபற்றுக் காணப்படுகின்றன.



படகு வடிவம் (சிஸ்)

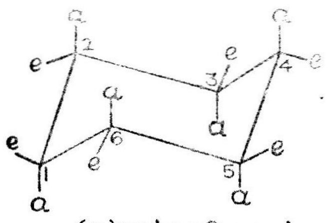


நாற்காலிவடிவம் (டிரான்ஸ்,

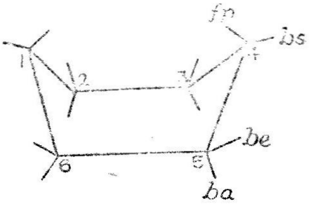
படம் 36(a)

ஹாசல் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் (1943) எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு ஆய்வுகளின் அடிப்படையில், அறை வெப்ப நிலையில், சைக்ளோ ஹெக்சேனின் பெரும்பாலான மூலக்கூறுகள் முக்கியமாக நாற்காலி வடிவ வசத்தில்தாம் நிலவியிருக்கின்றன எனக் காட்டினர். பிட்சர் (1945), பின் கணக்கீட்டு வாயிலாக, இரு வடிவ வசங்களும் ஆற்றலில் சுமார் 5·6 கி. கலோரி/மோல் அளவிற்கு வித்தியாசப்பட்டுள்ளன எனக் காட்டினார் (இவற்றுள் அதிக ஆற்றலைப் பெற்றிருப்பது படகு வடிவ வசமாகும்). இவ்வாற்றல் இவ் வடிவ வசங்கள் தனித் தனியானவை என்பதைத் தெரிவிக்கும் அளவிற்குப் போதுமானதாக இருந்தபோதிலும், அறை வெப்ப நிலையில் ஒன்று மற்றொன்றாக இடைமாற்றம் பெறுவதைத் தடுக்கும் அளவிற்குப் போதியதாக இல்லை.

சைக்ளோ ஹெக்சேனின் இரு வடிவ வசங்களிலும் கோணத் திரிபு இல்லாமல் இருப்பினும், கொள்ளிட விலக்கு விசைகள் (பிணைப்பில் பங்கு பெறாத அணுக்களுக்கு இடையேயான விலக்கு விசைகள்) நிலவியிருக்கின்றன. இவற்றின் மொத்த விளைவுகள் இரு வடிவ வசங்களிலும் வித்தியாசப்பட்டிருப்பதால்தான், இரு வடிவ வசங்களும் ஆற்றலில் வித்தியாசப்பட்டுள்ளன. இவ்வாற்றல் வித்தியாசத்தைக் கணக்கிட்டு அறிவதற்கான எளிய முறை ஒன்றை டர்னர் (1952) அளித்துள்ளார். கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ள படம், நாற்காலி மற்றும் வடிவ வசங்களையும், C—H பிணைப்புகளின் திசைகளையும் காட்டுகின்றன.



(a) நாற்காலி வடிவம்



(b) படகு வடிவம்

படம் 36(b)

நாற்காலி வடிவ வசத்தில் எல்லா C—H பிணைப்புகளும் அருகிலுள்ள கார்பன் அணுக்களுடன் சாய்வு நிலையில் உள்ளன (அமைப்பு முறை n-புயூட்டேனின் சாய்வு வடிவ வசத்தில் இருப்பது போன்றதாகும்). எனவே, இதில் 6 சாய்வு இடையீடுகள் இருக்கின்றன. அவை, 1 : 2, 2 : 3, 3 : 4, 4 : 5, 5 : 6, 6 : 1 ஆகும்; ஆனால் படகு வடிவ வசத்தில் 4 சாய்வு இடையீடுகளும் (1 : 2, 3 : 4, 4 : 5, 6 : 1) 2 மறை இடையீடுகளும் (2 : 3, 5 : 6) காணப்படுகின்றன. பிணைப்பில் பங்கு பெறாத அணுக்களின் இடையீட்டினால் உண்டாகும் திரிபு, ஒரு சாய்வு இடையீட்டிற்கு 0·8 கி. கலோரி/மோல் என்றும், ஒரு மறை வடிவ இடையீட்டிற்கு 3·6 கி. கலோரி/மோல் என்றும் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. எனவே, நாற்காலி வடிவத்தின் கொள்ளிடத் திரிபு $= 6 \times 0{\cdot}8 = 4{\cdot}8$ கி. கலோரி/மோல்; படகு வடிவத்தின் கொள்ளிடத் திரிபு $= 4 \times 0{\cdot}8 + 2 \times 3{\cdot}6 = 10{\cdot}4$ கி. கலோரி/மோல். ஆகவே, இக்கணக்கீட்டின்படி, படகு வடிவம் $10{\cdot}4 - 4{\cdot}8 = 5{\cdot}6$ கி. கலோரி அளவிற்கு அதிக ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளது. இருப்பினும் படகு வடிவத்தில் மேலும் ஓர் இடையீடு காணப்படுகிறது; அது இரண்டு கொடிக் கம்பு (flag pole) ஹைட்ரஜன்களுக்கு இடையே காணப்படும் இடையீடு (1 மற்றும் 4) ஆகும். இவ்விரு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் பிற எல்லா ஹைட்ரஜன்

அணுக்களைக் காட்டிலும் மிகவும் அண்மையில் உள்ளன (அட்டவணையைப் பார்க்க). இவ் விடையீட்டின் உண்மையான மதிப்புச் சரியாகத் தெரியவில்லை எனினும், இதன் மதிப்பு இரண்டு ஹைட்ரஜன்களின் மறை வடிவ இடையீட்டின் மதிப்பே ஆகும் என நம்பப்படுகிறது. எனவே படகு வடிவம் கொண்டுள்ள ஆற்றலின் அளவு = 10.4 + 3.6 = 14 கி. கலோரி; ஆதலால், படகு வடிவம் 14 — 4.8 = 9.2 கி. கலோரி அளவிற்கு நாற்காலி வடிவத்தைக் காட்டிலும் அதிக ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளது.

நார்காலி வடிவ வசத்தை நோக்கின் அதில் இருவகைப் பிணைப்புகள் இருப்பது தெரிய வரும். சைக்ளோ ஹெக்சேனில் ஒவ்வொரு கார்பனிலிருந்தும் ஒரு C—H பிணைப்பு வளையத்தின் தளத்திலிருந்து சுற்றிலும் பக்கவாட்டில் நீட்டிக் கொண்டிருக் கின்றன. இந்த ஆறு பிணைப்புகளும் வளையத்தின் படுக்கைத் தளத் துடன் ± 19°28′ கோண அளவில் உள்ளன. இவற்றைப் படுக்கை யச்சுப் பிணைப்புகள் (equatorial bonds) அல்லது தளவழிப் பிணைப்புகள் என்கிறோம். மேற்குறிப்பிட்ட தளத்திற்குச் செங்குத்தாக மேல்நோக்கி மூன்றும் கீழ்நோக்கி மூன்றுமாக நீட்டிக்கொண்டிருக்கும் 6 C—H பிணைப்புகளை அச்சுவழிப் பிணைப்புகள் (axial bonds) என்கிறோம். இவை மூலக்கூறின் சீர்மை அச்சுடன் இணை கோடுகளாக இருப்பவைகளாகும்.

படகு வடிவ வசத்தில் நான்கு வகைப் பிணைப்புகள் காணப் படுகின்றன. அவை: (i) தளவழிப் பிணைப்புகள் (be) — C_2, C_3, C_5 மற்றும் C_6-லிருந்து மேல்நோக்கியவாறு நீட்டிக்கொண்டிருக்கும் நான்கு பிணைப்புகள்; (ii) அச்சுவழிப் பிணைப்புகள் (ba) — C_2, C_3, C_5 மற்றும் C_6-லிருந்து கீழ்நோக்கியவாறு நீட்டிக்கொண்டி ருக்கும் நான்கு பிணைப்புகள்; (iii) கொடிக் கம்புப் பிணைப்புகள் (flagpole bonds, fp) — படகின் முன்பக்கத்தில் C_1 மற்றும் C_4-லிருந்து ஒன்றை உட்பக்கமாக ஒன்று நோக்கிக் கொண்டிருக்கும் இரண்டு பிணைப்புகள்; (iv) வில்லணைய பிணைப்புகள் (bowsprit, bs) — படகின் முன் பக்கத்தில் C_1 மற்றும் C_4-லிருந்து வெளிப்பக்கமாக நீட்டிக் கொண்டிருக்கும் இரண்டு பிணைப்புகள்.

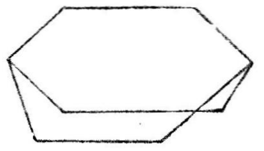
ஆன்கைல், மில்ஸ் (1952) ஆகியோர் நாற்காலி மற்றும் படகு வடிவ வசங்களில் பல்வேறு ஹைட்ரஜன்களுக்கு இடையே காணப்படும் தூரங்களைக் கணக்கிட்டுள்ளனர்.

வடிவ வசம்	இடம்	H—H (A)
நாற்காலி	1e : 2e	2·49
	1e : 2a	2·49
	1a : 2a	3·06
	1a : 3a	2·51
படகு	2a : 3a	2·27
	2e : 3e	2·27
	1fp : 4fp	1·83

இங்குக் கொடுக்கப்பட்டுள்ள அட்டவணையை நோக்கின் அடுத்தடுத்துள்ள இரு அச்சுவழி ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இடையே அல்லது ஒருதள வழி மற்றும் அடுத்துள்ள அச்சுவழி ஹைட்ரஜன் அணுக்களிடையே நிலவும் 1 : 2 இடையீடுகள் ஏறக்குறைய இரண்டு மெட்டா அச்சுவழி ஹைட்ரஜன் அணுக்களிடையே நிலவும் 1 : 3 இடையீடு அளவே உள்ளன என அறிகிறோம். மேலும், ஹைட்ரஜனுக்குப் பதிலாக வேறு ஏதேனும் ஓர் அணு அல்லது தொகுதி (இது ஹைட்ரஜனைவிடப் பெரிதாகத்தான் இருக்க முடியும்) அச்சுவழிப் பிணைப்பில் பதிலீடு பெற்றிருப்பின் அப்போது நிலவும் 1 : 3 அச்சுவழிப் பிணைப்புகளின் இடையீடுகள், அதே பதிலீட்டுத் தொகுதி தளவழிப் பிணைப்பில் இருக்கும்போது நிலவும் 1 : 2 இடையீடுகளைவிட அதிகமாக இருக்கின்றன எனத் துல்லியமான அளவு மாதிரிகளைக் (scale models) கொண்டு ஆய்ந்து அறியப்பட்டுள்ளது. அதாவது சைக்ளோ ஹெக்சேனில் ஒரு தொகுதி பதிலீடு பெறும்போது அது தளவழிப் பிணைப்பில் இருப்பின் நெருக்கம் குறைவாக இருக்கும்; மாறாக, அச்சுவழிப் பிணைப்பில் இருப்பின் நெருக்கம் அதிகமாக இருக்கும். இனி, இக் கருத்துகளின் அடிப்படையில் சைக்ளோ ஹெக்சேன் பெறுதி களின் வடிவவசங்களை ஆய்ந்து பார்க்க முற்படுவோம். இதற்கு முன்பு, சைக்ளோ ஹெக்சேனின் பெறுதிகள் பெரும்பாலும் நாற்காலி வடிவ வசத்தில் காணப்பட்ட போதிலும், படகு வடிவ வசத்திலும் சில மூலக்கூறுகள் காணப்படுகின்றன என்பதற்கான சில எடுத்துக்காட்டுகளைக் காண்போம்.

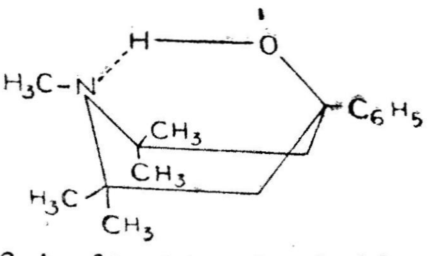
சைக்ளோ ஹெக்சேனுடைய பல பெறுதிகளின் நாற்காலி வடிவம், X-கதிர் விளிம்பு வளைவு, எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு, இராமன் மற்றும் புறச்சிவப்பு நிறநிரல் போன்ற இயற்பு முறைகளினால் உறுதி செய்யப்பட்டுள்ளது; இருப்பினும், படகு

வடிவ வசத்தில் சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையத்தைக் கொண்ட சில மூலக்கூறுகளும் காணப்படுகின்றன. [2.2.2]-பைசைக்ளோ ஆக்டேன் இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும். இம் மூலக்கூறு கட்டாயமாகப் படகு வடிவத்தில் இருந்தாக வேண்டும்.



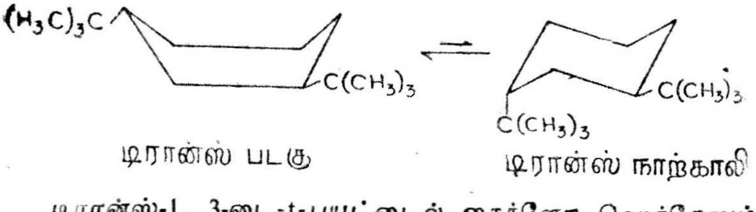
[2·2·2]-பைசைக்ளோ
ஆக்டேன்

சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையத்தைப் படகு வடிவத்தில் பெற்றிருக்கும் வேறொரு மூலக்கூறு 1, 2, 2 6, 6-பென்டாமீத்தைல்-4-ஹைட்ராக்சி-4-ஃபீனைல்பிப்பரிடின் ஆகும்.



1, 2, 2, 6, 6-பென்டாமீத்தைல்-4-ஹைட்ராக்சி-4-ஃபீனைல்பிப்பரிடின்

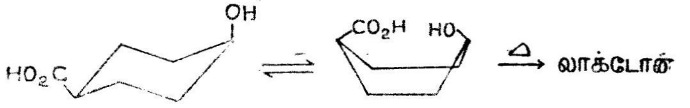
இம் மூலக் கூறு, மூலக்கூறு உட்சார்ந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது என்பதற்குப் புறச்சிவப்பு நிறநிரல் சான்று உள்ளது.



டிரான்ஸ் படகு டிரான்ஸ் நாற்காலி

டிரான்ஸ்-1, 3-டை-t-புயூட்டைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனும் படகு வடிவத்திலேயே நிலவியிருக்க முடியும்; ஏனெனில், இம் மூலக்கூறு நாற்காலி வடிவத்தில் நிலவுமாயின், அச்சுவழி t-புயூட்டைல் தொகுதி, அச்சுவழி ஹைட்ரஜன்கள் ஆகியவற்றிற்கு இடையே மிகையளவு இடையீடு இருக்கக் கூடும்.

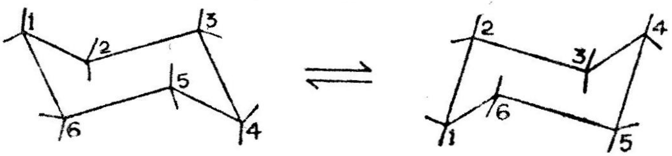
பொதுவாக, மூலக்கூறுகள் நாற்காலி வடிவ வசத்தில் ஓங்கிக் காணப்பட்ட போதிலும், குறையளவு நிலவும் படகு வடிவ வசம் சில வினைகளில் முக்கியம் வாய்ந்ததாக இருக்கிறது. எடுத்துக் காட்டு : சிஸ்-4-ஹைட்ராக்சி சைக்ளோ ஹெக்சேன் கார்பாக் சிலிக் அமிலம் லாக்டோனாக மாறும் வினை ; இவ் வினை படகு வடிவ வசம் வழியாக நடந்தாக வேண்டும். டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் லாக்டோனாக மாற்றம் அடைவது இல்லை.



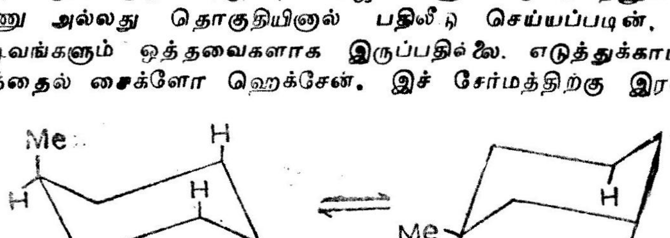
நாற்காலி வடிவம் படகு வடிவம்

மோனோ பதிலீட்டுச் சைக்ளோ ஹெக்சேன்கள்

சைக்ளோ ஹெக்சேனின் ஒரு நாற்காலி வடிவத்தை வேறொரு நாற்காலி வடிவமாக மாற்றினால் எடுத்துக்கொண்ட நாற்காலி வடிவத்தில் a-, e-பிணைப்புகளாக இருந்தவை முறையே e-, a-பிணைப்புகளாக மாற்றம் பெறும்.



இரு வடிவங்களும் ஒத்தவையே; எனவே, வேறுபடுத்திக் காண முடியாது ; ஆனால், ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு வேறு ஏதேனும் ஓர் அணு அல்லது தொகுதியினால் பதிலீடு செய்யப்படின், இரு வடிவங்களும் ஒத்தவைகளாக இருப்பதில்லை. எடுத்துக்காட்டு : மீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன். இச் சேர்மத்திற்கு இரண்டு



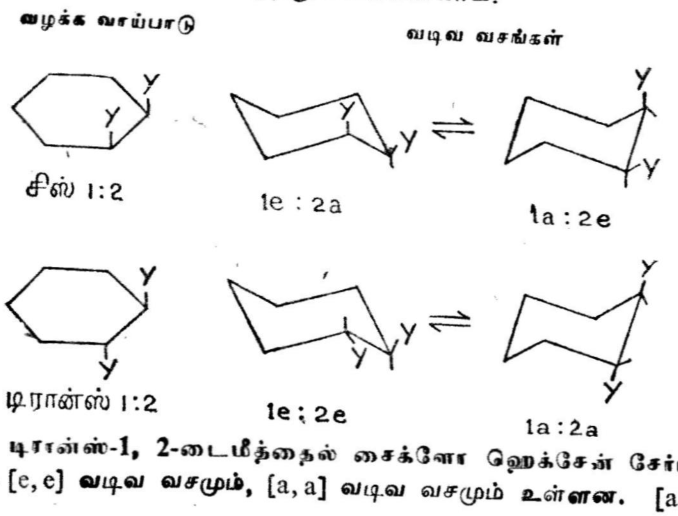
a-மீத்தைல் e-மீத்தைல்

நாற்காலி வடிவ வசங்கள் இருக்க முடியும் ; ஒன்று $—CH_3$ தொகுதியை அச்சுவழிப் பிணைப்பிலும் மற்றொன்று $—CH_3$ தொகுதியைத் தளவழிப் பிணைப்பிலும் பெற்றிருக்கும்.

a-மீத்தைல் வடிவ வசத்தில் 1 : 3 இடையீடுகள் நிலவுகின்றன. மூலக்கூறின் ஒரே பக்கத்தில் மூன்று அச்சுவழிப் பிணைப்புகளிலுள்ள தொகுதிகளுக்கு இடையேதான் அதிக நெருக்கம் காணப்படும்; இதன் விளைவால் உண்டாகும் இடையீட்டைத்தான் 1 : 3 இரு அச்சு இடையீடு (1 : 3 diaxial interaction) என்கிறோம். e-மீத்தைல் வடிவ வசத்தில் இவ் இடையீடுகள் நிலவியிருக்கவில்லை; மாறாக, வலுக் குறைந்த 1 : 2 இடையீடுகள் தாம் உள்ளன. ஆகவே, a-மீத்தைல் வடிவ வசத்தின் ஆற்றல் அளவு e-மீத்தைல் வடிவ வசம் பெற்றிருப்பதைவிட அதிகமாக இருக்கும்; எனவே, e-மீத்தைல் வடிவ வசமே சாதகமான வடிவ வசமாகும். ஹாசல் (1947) எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவு ஆய்வுகளின் அடிப்படையில் மீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனில் e-மீத்தைல் வடிவ வசம்தான் அதிக அளவில் காணப்படுகிறது என நிரூபித்துள்ளார். ஹாசல் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள், குளோரோ சைக்ளோ ஹெக்சேனிலும் e-வடிவ வசமே ஓங்கிக் காணப்படுகிறது எனக் காட்டியுள்ளனர். எனவே, ஹைட்ரஜனைத் தவிர, பதிலீடு பெறும் ஓர் அணு அல்லது தொகுதி அச்சுவழிப் பிணைப்பில் இருப்பதைவிடத் தளவழி பிணைப்பில் இருப்பதே நெருக்கம் குறைவாக இருக்கும் என அறியப்படுகிறது.

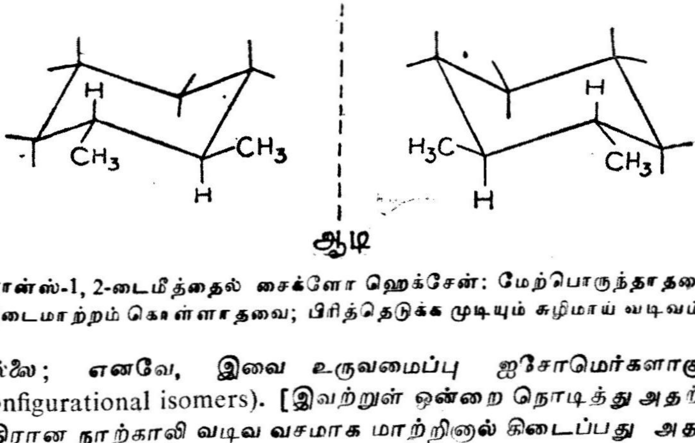
டை பதிலீட்டுச் சைக்ளோ ஹெக்சேன்கள்

(i) **1 : 2-சேர்மங்கள் :** முதலில் சைக்ளோ ஹெக்சேனில் இரு ஒத்த தொகுதிகள் (Y, Y) பதிலீடு அடைவதால் கிடைக்கும் சேர்மத்தின் வடிவ வசங்களைக் காண்போம். இதற்கு டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனை எடுத்துக்கொள்ளலாம்.



டிரான்ஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் சேர்மத்தில் [e, e] வடிவ வசமும், [a, a] வடிவ வசமும் உள்ளன. [a,a]

வடிவ வசம் 4 சாய்வு-ப்யூட்டேன் இடையீடுகளைப் பெற்றுள்ளது; இதற்குரிய ஆற்றல் $4 \times 0{\cdot}9 = 3{\cdot}6$ கி. கலோரி/மோல்; மாறாக [e, e] வடிவ வசம் இதுபோன்று ஒரே இடையீட்டைதான் பெற்றுள்ளது; இதன் ஆற்றல் 0·9 கி.கலோரி/மோல். எனவே. இவ்விரு வடிவ வச ஐசோமெர்களின் நிலைப்புத் தன்மையில் காணப்படும் வித்தியாசம் $3{\cdot}6 - 0{\cdot}9 = 2{\cdot}7$ கி.கலோரி/மோல் ஆற்றல் அளவாகும்; அதாவது; அறை வெப்பநிலையில் மூலக்கூறு பெரும்பாலும் முழுவதுமாக (99%) இரு தளவழிப் பிணைப்பு வடிவ வசத்தில் (e, e) உள்ளது. டிரான்ஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனின் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடைய [e, e] வடிவ வசமும் அதன் ஆடி-உருவமும் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளன; இவை ஒன்றோடு ஒன்று மேற் பொருந்துவது இல்லை. எனவே, இவை எதிர் வடிவங்களாகும். மேலும் இவற்றில் ஒன்று மற்றொன்றாக இடைமாற்றம் அடைவ

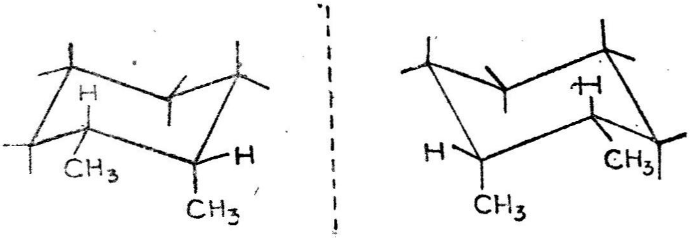


டிரான்ஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்: மேற்பொருந்ாதவை; இடைமாற்றம் கொள்ளாதவை; பிரித்தெடுக்க முடியும் சுழிமாய் வடிவம்.

தில்லை; எனவே, இவை உருவமைப்பு ஐசோமெர்களாகும் (configurational isomers). [இவற்றுள் ஒன்றை நொடித்து அதற்கு எதிரான நாற்காலி வடிவ வசமாக மாற்றினால் கிடைப்பது அதன் ஆடி-உருவம் அன்று; கிடைப்பது [a, a] வடிவ வசமாகும். இவை வடிவ வச ஐசோமெர்களாகும் (conformational isomers); ஏனெனில், ஒற்றைப் பிணைப்புகளைச் சார்ந்து சுழற்றுவதன் மூலம் இவற்றுள் ஒன்றை மற்றொன்றாக இடைமாற்றம் (inter-conversion) பெறச் செய்யலாம்; இச் சுழற்சியின் காரணமாக, சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களின் உருவமைப்புகள் மாற்றப்படுவதில்லை.] எனவே, டிரான்ஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் பிரித்தெடுக்க முடிகின்ற ஒரு dl இணையைப் பெற்றிருக்கும். இது தள அமைப்பின் அடிப்படையில் பெறப்படும் முடிவுடன் ஒத்துள்ளது.

சிஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனை எடுத்துக் கொண்டால், அதன் வடிவ வசங்கள் இரண்டிலும், ஓர் அச்சுவழிப்

பதிலீட்டுத் தொகுதியும், ஒரு தளவழிப் பதிலீட்டுத் தொகுதியும் உள்ளன. எனவே, இரு வடிவ வசங்களும் சமநிலைப்புத் தன்மையுடையன; இச்சேர்மத்தின் பாதி மூலக்கூறுகள் ஒரு வடிவ வசத்திலும் எஞ்சிய பாதி மூலக்கூறுகள் மற்றொரு வடிவ வசத்திலும் நிலவியிருக்கின்றன. இச் சேர்மத்தின் வழக்க வாய்பாட்டை (classical formula) நோக்கின் அதில் ஒரு சீர்மைத் தளம் இருப்பது தெரிய வரும்; எனவே, இது ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றதாக இருக்க வேண்டும். ஆனால், இச்சேர்மத்தின் இரு வடிவ வசங்களே பொருள் ஆடி-உருவத் தொடர்பைப் பெற்றுள்ளன; ஒன்று மற்றொன்றின் மீது பொருந்துவது இல்லை. ஆகவே, இவை பிரித்தெடுக்கப்படக் கூடியவைகளாக (கொள்கை அளவில்) இருக்க



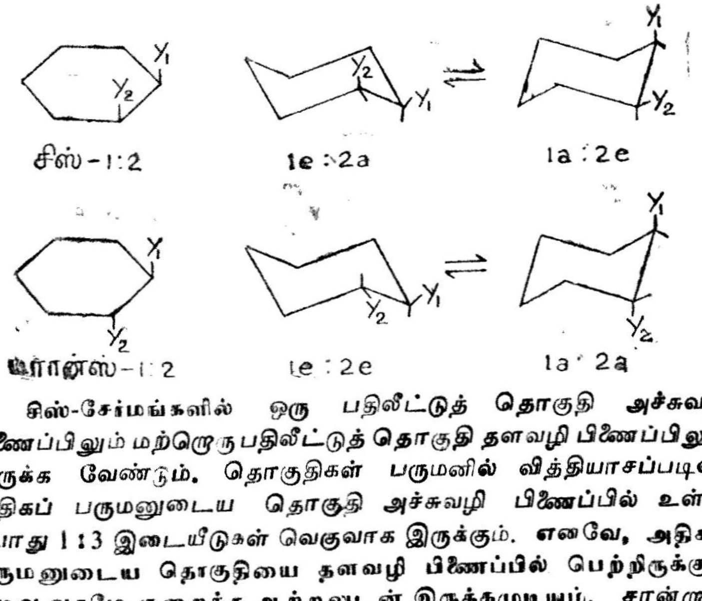
சிஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்: மேற்பொருந்தாதவை; இடைமாற்றம் கொள்பவை; பிரித்தெடுக்க முடியும் சுழிமாய் வடிவம்.

வேண்டும்; ஆனால் நடைமுறையில் இவை பிரித்தெடுக்கப்பட முடிவதில்லை; இரு வடிவ வசங்களும் சம அளவுகளில் காணப்படுவதால், சிஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் ஒரு *dl* இணையாக நிலவியிருக்க வேண்டும்; ஆனால், இவ்விரு ஐசோமெர்களுக்கும் இடையேயுள்ள தடுப்பு ஆற்றல் ஒன்று மற்றொன்றாக எளிதில் இடைமாற்றம் பெறும் அளவிற்கு மிகவும் குறைவாக இருப்பதால், dl இணையைப் பிரித்தெடுக்க முடிவதில்லை. இது, சீர்மையற்ற முறையில் பதிலீட்டைக் கொண்ட டைஃபீனைல் சேர்மத்தின் சுழற்சியில் காணப்படும் தடுப்பு ஆற்றல் அதன் எதிர் வடிவங்களைப் பிரித்தெடுக்க முடியாத அளவிற்குக் குறைவாக இருப்பதோடு ஒத்துள்ளது.

சிஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் சேர்மம், பிரிக்க முடியாத ஒரு *dl* இணை (ஒரு மீசோ வடிவம் என்பதைக் காட்டிலும்) என்ற முடிவு, கொள்கை அளவில் தள அமைப்பின் அடிப்படையிலிருந்து பெறப்பட்ட முடிவுக்கு (ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றது என்ற முடிவு) முரணாக இருந்த போதிலும், இச்சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றது என்ற கருத்தையே வெளிப்படுத்துகிறது.

உருவமைப்பு ஐசோமெர்கள் (Configurational isomers): சிஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் (1e:2a அல்லது 1a:2e) மூன்று புயூட்டேன்-சாய்வு இடையீடுகளைப் பெற்றுள்ளது; மாறாக, டிரான்ஸ்-ஐசோமெரின் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடைய [ee] வடிவ வசம் இதுபோன்று ஓர் இடையீட்டைதான் பெற்றுள்ளது; எனவே, இரண்டு உருவமைப்பு ஐசோமெர்களும் நிலை ஆற்றலில் $3\times0{\cdot}9-0{\cdot}9=1{\cdot}8$ கி. கலோரி/மோல் அளவிற்கு வித்தியாசப்பட்டுள்ளன. ஆகவே, டிரான்ஸ் வடிவம் (ee வடிவ வசம்) சிஸ் வடிவத்தைக் (a, e வடிவ வசம்) காட்டிலும் அதிக நிலைப்புத் தன்மையைப் பெற்றிருக்கும்.

இனி சைக்ளோ ஹெக்சேன் சேர்மத்தில் இரு வேறுபட்ட தொகுதிகள் (Y_1Y_2) பதிலீடு பெறுவதால் உண்டாகும் வடிவ வசங்களைப்பற்றி காண்போம். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக 2-மீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சனைலக் குறிப்பிடலாம்.



சிஸ்-சேர்மங்களில் ஒரு பதிலீட்டுத் தொகுதி அச்சுவழி பிணைப்பிலும் மற்றொரு பதிலீட்டுத் தொகுதி தளவழி பிணைப்பிலும் இருக்க வேண்டும். தொகுதிகள் பருமனில் வித்தியாசப்படின், அதிகப் பருமனுடைய தொகுதி அச்சுவழி பிணைப்பில் உள்ள போது 1:3 இடையீடுகள் வெகுவாக இருக்கும். எனவே, அதிகப் பருமனுடைய தொகுதியை தளவழி பிணைப்பில் பெற்றிருக்கும் வடிவ வசமே குறைந்த ஆற்றலுடன் இருக்கமுடியும். சான்றாக, சிஸ்-2-மீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சனலில், மீத்தைல் தொகுதி ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைவிட அதிகப் பருமனுடையது. எனவே, 1a-ஹைட்ராக்சில் 2a-மீத்தைல் வடிவ வசம் சாதகமான வடிவ வசமாக இருக்க வேண்டும். நடைமுறையில் இது சரியே எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது. பொதுவாக, இரு பதிலீட்டுத் தொகுதிகளும் பருமனில் எந்த அளவிற்கு அதிகமாக வித்தியாசப்பட்டுள்ளனவோ

அந்த அளவிற்கு தளவழி பிணைப்பில் பெரிய தொகுதியைக் கொண்ட வடிவ வசம் அதிகமாக ஓங்கி காணப்படும்.

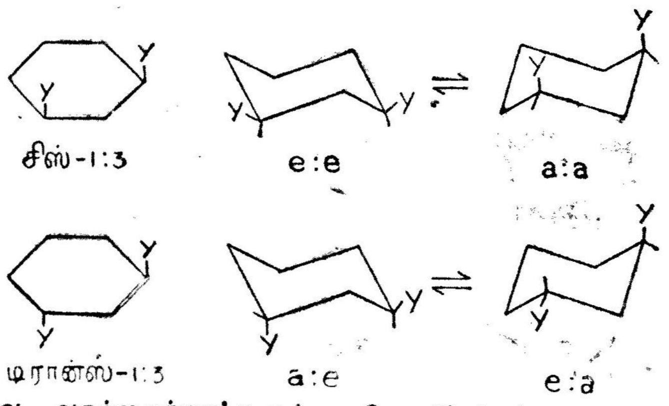
டிரான்ஸ்-சேர்மங்களில் [e, e] வடிவ வசமும் [a, a] வடிவ வசமும் நிலவுகின்றன. இவை, தொகுதிகள் ஒத்திருந்தாலும் ஒத்திருக்காவிட்டாலும் வெவ்வேறு வடிவ வசங்களே. எனவே, இங்கும் டிரான்ஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனில் பார்த்ததுபோல, [e, e] வடிவ வசமே சாதகமான வடிவ வசமாகும். எடுத்துக்காட்டு: டிரான்ஸ் 2-மீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சனல்.

டிரான்ஸ்-1, 2-சேர்மத்தின் வழக்க வாய்பாடு, [e, e] வடிவ வசம் ஆகியவை அவற்றின் ஆடி உருவங்களுடன் மேற் பொருந்துவது கிடையாது; எனவே, இச் சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையதாக இருக்க வேண்டும். இது சோதனை முறையில் சரியே என அறியப்பட்டுள்ளது.

டிரான்ஸ்-வடிவம் சிஸ்-வடிவத்தைவிட அதிக நிலைப்புத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது; பின்னதை சோடியத்துடன் சேர்த்துச் சூடு செய்தால் எளிதில் டிரான்ஸ் வடிவமாக மாற்றம் பெறுகிறது. மேலும் 2-மீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சனோன் சேர்மத்தை சோடியம் மற்றும் ஆல்கஹால் கொண்டு ஒடுக்கம் பெறச் செய்தால் டிரான்ஸ்-ஆல்கஹால் உண்டாகிறது.

1:3 சேர்மங்கள்

இரு Y தொகுதிகளும் ஒத்திருக்கும்போது இரு டிரான்ஸ் வடிவ வசங்களும் ஒத்திருக்கும். சிஸ்-e : e வடிவ வசம் சிஸ்-a : a

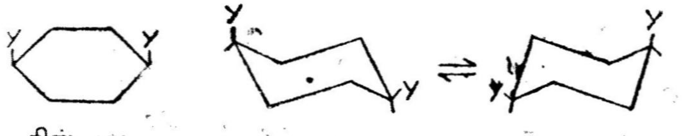


வடிவ வசத்தைக்காட்டிலும் அதிக நிலைப்புத் தன்மையைப் பெற்றிருக்கும்; இவ் வடிவ வசம் டிரான்ஸ்-e : a வடிவ வசத்தைக் காட்டிலும்கூட அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடன் இருக்கும்.

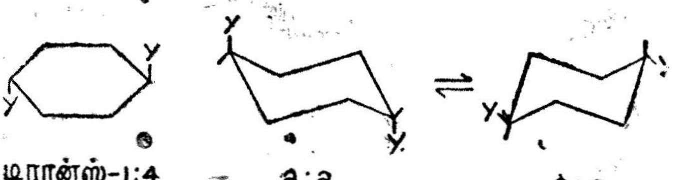
சான்றாக, 1:3-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனின் மிக நிலையான வடிவ வசமாக இருப்பது சிஸ்-1:3-e:e வடிவ வசம் ஆகும். இது 1:2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்களில் பார்த்ததற்கு எதிர்மாறானது என்பதைக் கவனித்தில் கொள்ள வேண்டும்.

ஆவெர்ஸ்-ஸ்கிடா விதியை (Auwers-Skita rule) 1:3-டை பதிலீட்டு சைக்ளோ ஹெக்சேன்களுக்குப் பயன்படுத்த முடிவதில்லை [இவ் விதியின்படி, சிஸ்-, டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்களில் சிஸ்-ஐசோமெர் அதிக அடர்த்தியையும் அதிக ஒளி விலகல் எண்ணையும் பெற்றிருக்கும்]. இவ்விதிக்கு எதிரான கருத்தே இங்கு சரியாக உள்ளது. ஆகவே, அலிங்கர் (1954) இவ்விதியை சைக்ளோ ஹெக்சேன்களுக்கு உகந்த முறையில் பின்கண்டவாறு மாற்றி அமைத்தார்: அதிகக் கொதிநிலை, ஒளிவிலகல் எண், அடர்த்தி ஆகியவற்றைக் கொண்டுள்ள ஐசோமெர் குறைந்த நிலைப்புத் தன்மையுடைய உருவமைப்பாக இருக்கும். எடுத்துக் காட்டாக, இவ்விதியின்படி, டிரான்ஸ்-1:3-டை பதிலீட்டு சைக்ளோ ஹெக்சேன்கள் உயர்ந்த இயற்பு மாறிலிகளைப் பெற்றுள்ளன: மெக்பத்தும் அவரைச் சார்ந்தவர்களும் (1954) (±)-டிரான்ஸ்-3-மீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சைல்அமீன் சேர்மத்தின் இயற்பு மாறிலிகள் அதன் சிஸ்-ஐசோமெருக்கு உரியதைவிட அதிக மதிப்பெண்களைப் பெற்றுள்ளன எனக் கண்டறிந்துள்ளனர்.

1:4 சேர்மங்கள்



சிஸ்-1:4 a:e e:a



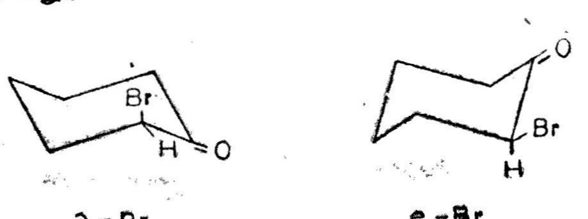
டிரான்ஸ்-1:4 a:a e:e

இரண்டு Y தொகுதிகளும் ஒத்திருப்பின் இரு சிஸ்-வடிவ வசங்களும் ஒத்திருக்கும். மேலும், டிரான்ஸ்-e:e வடிவ வசம் சிஸ்-a:e வடிவ வசத்தைவிட அதிக நிலைப்புத் தன்மையதாக இருக்கும்.

டை பதிலீட்டு சைக்ளோ ஹெக்சேன்களைப் படித்து அறிவதற்குப் பயன்படுத்தப்பட்ட ஆய்வு முறைகளையே அதிக எண்ணிக்கையில் பதிலீட்டைப் பெற்றுள்ள சைக்ளோ ஹெக்சேன்களைப் படித்து அறிவதற்கும் பயன்படுத்தலாம். பல ஆய்வு முறைகளின் அடிப்படையில் கிடைத்துள்ள பொதுக் கருத்துக்கள் பின்வருமாறு:

(i) சைக்ளோ ஹெக்சேன் அமைப்புகளில், மோனோ-, டை-, டிரை-, மற்றும் பாலி-பதிலீட்டுப் பெறுதிகள், எப்போதும் முடிந்த அளவிற்கு நாற்காலி வடிவ வசத்திலேயே நிலவியிருக்க முயலுகின்றன.

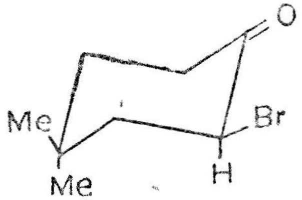
(ii) முடிந்த அளவிற்கு தளவழி பிணைப்பு பதிலீட்டுத் தொகுதிகளை அதிக எண்ணிக்கையில் கொண்டுள்ள நாற்காலி வடிவ வசமே சாதகமான வடிவ வசமாகும். மூலக்கூறில் இருமுனை இடையீடுகள் அல்லது ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு காரணமான அக விசைகள் இல்லாமல் இருந்தால்தான், இக்கருத்து சரியானதாக உள்ளது. இவ்விசைகள் நிலவியிருப்பின், மூலக்கூறுக்கான வடிவ வசத்தை வழங்குவதற்கு முன், எவ்விசைகள் ஓங்கி காணப்படுகின்றன என நிர்ணயித்துக் கொள்வது அவசியமாகும். இதற்கு ஓர் எடுத்துக் காட்டாக, 2-புரோமோ சைக்ளோ ஹெக்சனோன் சேர்மத்தைக் கவனிப்போம்; இதற்குரிய இரண்டு நாற்காலி வடிவ வசங்கள் பின்வருமாறு:



a-Br e-Br

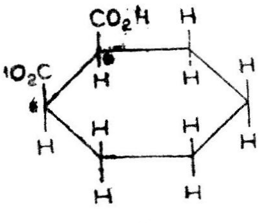
ஒரு பதிலீட்டுத் தொகுதிக்கு உகந்த இடமாக இருப்பது தளவழி பிணைப்பாகும் என்ற கருத்தின் அடிப்படையில் நோக்கின், 2e-புரோமோ சைக்ளோ ஹெக்சனோன் வடிவ வசமே சாதகமான வடிவ வசமாக இருக்க வேண்டும் என எதிர்பார்க்கலாம். ஆனால், புறச்சிவப்பு ஆய்வுகளின்படி a-புரோமோ வடிவ வசம்தான் ஓங்கி காணப்பட வேண்டும் என அறியப்படுகிறது. இதனைப் பின்கண்டவாறு விளக்கலாம்: C—Br, C=O ஆகிய பிணைப்புகள் இரண்டும் தீவிர முனைவுத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளன; இருமுனை விலக்கு விசை புரோமின், தளவழி பிணைப்பில் உள்ளபோது அதிகமாகவும், அச்சுவழி பிணைப்பில் உள்ளபோது குறைவாகவும்

இருக்கிறது. அச்சுவழி பிணைப்புடைய வடிவ வசம் ஓங்கி காணப்படுவதால், இத் தளவழி இருமுனை விலக்கு விசை 1:3 இடையீடுகளைவிட அதிகமாக இருக்க வேண்டும். இருப்பினும், வேறு தொகுதிகள் இருப்பின், 1:3 இடையீடுகள் இருமுனை விலக்கு விசையை முறியடிக்கும் அளவிற்கு அதிகமாகக் காணப்படும்; எனவே, இப்போது புரோமின் தளவழி பிணைப்பில் இருக்கும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக, 2-புரோமா-4:4-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சனோனைக் குறிப்பிடலாம்.

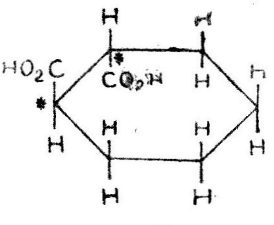


(iii) இதுவரைப் பார்த்த பல்வேறு வடிவ வசங்களுக்கு இடையே காணப்படும் தடுப்பு ஆற்றல்கள் இடை மாற்றம் நிகழ்வதைத் தடுப்பதற்குப் போதுமானதாக இல்லை. இதுவரை, எடுத்துக்கொண்ட ஒரு சைக்ளோ ஹெக்சேன் பெறுதிக்குப் பெறப்பட்ட வடிவ ஐசோமெர்களின் (மற்றும் ஒளியியல் ஐசோமெர்கள்) எண்ணிக்கை, வளைய தளத்திற்கு மேலும் கீழுமாக பதிலீட்டுத் தொகுதிகளைக் கொண்ட ஒருதள வளைய அமைப்பின் அடிப்படையில் எதிர்பார்க்கப்படும் எண்ணிக்கையுடன் ஒத்தே உள்ளது. எனவே, இனி, சில சைக்ளோ ஹெக்சேன் பெறுதிகளின் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப்பற்றி ஒருதள அமைப்பின் அடிப்படையிலேயே ஆய்ந்து பார்ப்போம்.

(i) ஹெக்சாஹைட்ரோதாலிக் அமிலங்கள் (சைக்ளோ ஹெக்சேன்-1:2-டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்): கொள்கையளவில் இச்சேர்மத்திற்கு இரண்டு வடிவ ஐசோமெர்கள் இருக்கக்கூடும். அவை சிஸ், I, டிரான்ஸ், II, ஆகியவைகளாகும்.



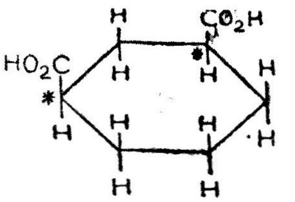
I



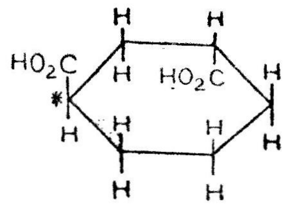
II

மூலக்கூறு I ஒருதளச் சீர்மையைப் பெற்றுள்ளது; எனவே, இது மீசோ வடிவத்தைக் குறிக்கும். மூலக்கூறு II-ல் சீர்மைப் பண்புகள் இல்லை; எனவே, இது இரண்டு ஒளியியல் ஐசோமெர்களாக (மற்றும் ஒரு சுழிமாய் வடிவம்) நிலவியிருக்கும். நிலவியிருக்க முடிகின்ற இவ்வெல்லா வடிவங்களும் அறியப்பட்டுள்ளன. மேலும், சிஸ்-சேர்மம், I, எளிதின் வளைய நீரிலியை உண்டாக்குகிறது என்றும் டிரான்ஸ்-சேர்மம், II, சிரமத்துடன்தான் வளைய நீரிலியை உண்டாக்குகிறது என்றும் அறியப்பட்டுள்ளது.

(ii) ஹெக்சாஹைட்ரோ ஐசோதாலிக் அமிலங்கள் (சைக்ளோஹெக்சேன்-1 : 3-டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்): இதற்கு இரு வடிவ ஐசோமெர்கள் இருக்க முடியும்; அவை சிஸ், III, டிரான்ஸ், IV, ஆகியவைகளாகும். சிஸ்-வடிவத்தில் தளச்சீர்மை ஒன்று உள்ளது; எனவே, இது மீசோ வடிவத்தைக் குறிக்கும். டிரான்ஸ் வடிவத்தில் சீர்மைப் பண்புகள் இல்லை; எனவே, இதனால் இரண்டு ஒளியியல் ஐசோமெர்களாக (மற்றும் ஒரு சுழிமாய் வடிவம்) நிலவியிருக்க முடியும்; இவ்வடிவங்கள் எல்லாம் அறியப்பட்டுள்ளன. சிஸ்-ஐசோமெர் வளைய நீரிலியைத் தருகிறது. ஆனால் டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் வளைய நீரிலியைத் தருவதில்லை.

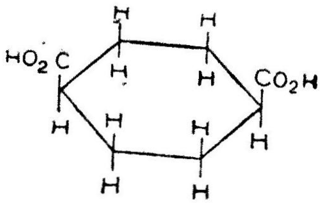


III

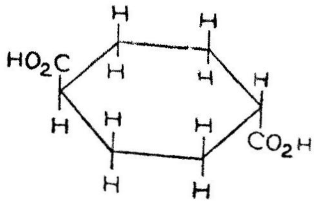


IV

(iii) ஹெக்சாஹைட்ரோடெரிதாலிக் அமிலங்கள் (சைக்ளோஹெக்சேன்-1 : 4-டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்): இரு வடிவ



V

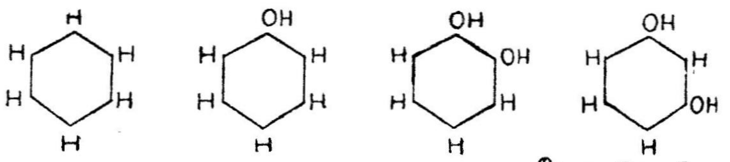


VI

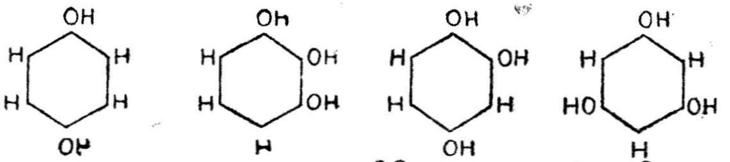
ஐசோமெர்கள் இருக்க முடியும்; சிஸ் வடிவம், V, ஒருதளச் சீர்மையைப் பெற்றுள்ளது; டிரான்ஸ் வடிவம், VI, ஒரு மையச்

சீர்மையைப் பெற்றுள்ளது. எனவே, இவற்றுள் எதுவும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையது அல்ல. சிஸ்-ஐசோமெர் வளைய நீரிலியை உண்டாக்குகிறது; மாறாக, டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் வளைய நீரிலியை உண்டாக்குவது இல்லை. இப்பண்பைக் கொண்டு இவ்விரண்டையும் வேறுபடுத்திக் காணலாம்.

(iv) இனோசிடால் (ஹெக்சாஹைட்ராக்சி சைக்ளோ ஹெக்சேன்): இதற்குக் கொள்கை அளவில் எட்டு வடிவ ஐசோமெர்கள் இருக்க முடியும்; இவற்றுள் ஒன்று மட்டும்தான் அதன் ஆடி-உருவத்தின் மீது பொருந்துவதில்லை; எனவே, மொத்தமாக ஒன்பது வடிவங்கள் (மற்றும் ஒரு சுழிமாய் வடிவம்) காணப்படும். நாம் மூலக்கூறை கீழ்நோக்கிப் பார்ப்பது போன்று கற்பனை செய்து கொண்டு, வளையத்தின் தளத்திற்கு மேலே தோன்றும் தொகுதிகளை மட்டும் புகுத்தினால் கிடைக்கும் எட்டு வடிவ ஐசோமெர்களையும் பின்கண்டவாறு தெரிவிக்கலாம்.



மீசோ-இனோசிடால்

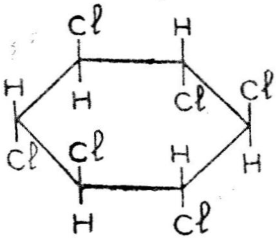


பிரித்தெடுக்க முடிவது ஸ்சைலிடால்

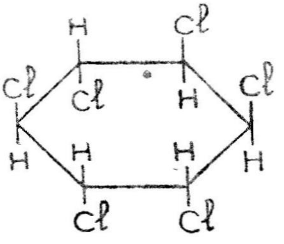
இவ்வுருவமைப்புகளை ஆய்ந்து பார்த்தால், பிரித்தெடுக்க முடிவது என்று குறிப்பிடப்பட்டிருப்பதைத்தவிர மற்ற ஒவ்வொன்றும் குறைந்தது ஒருதளச் சீர்மையையாவது பெற்றுள்ளது; எனவே, இவையெல்லாம் மீசோ வடிவங்கள். எல்லா மீசோ வடிவங்களும், மற்றும் ஒளி சுழற்றும் இரு வடிவங்களும் அறியப் பட்டுள்ளன. இவற்றுள், மீசோ-இனோசிடால், ஸ்சைலிடால் மற்றும் (+)-, (—)-இனோசிடால் ஆகியவை இயற்கையில் காணப்படுபவை.

(v) பென்சீன் ஹெக்சாகுளோரைடு (ஹெக்சாகுளோரோ சைக்ளோ ஹெக்சேன்): இங்கும், கொள்கை அளவில் எட்டு வடிவ ஐசோமெர்கள் இருக்கமுடியும்; ஏழு அறியப்பட்டுள்ளன;

அவை: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \eta, \theta$; γ-ஐசோமெர் ஒரு சக்தி வாய்ந்த பூச்சிக் கொல்லியாகும். இவை அனைத்தும் நாற்காலி வடிவ வசத்தில் நிலவியிருக்கின்றன எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது. இவற்றுள், ஹைட்ரஜன் குளோரைடை மிகவும் சிரமத்துடன் இழப்பது β-ஐசோமெராகும். இது, நீக்க வினைக்கு டிரான்ஸ் வடிவமே உகந்தது என்ற கொள்கையுடன் ஒத்துள்ளது. மற்ற எல்லா ஐசோமெர்களும் குறைந்தது ஒரு ஜோடி குளோரின் அணுக்களை ஒன்றுக்கு ஒன்று சிஸ் வடிவில் (எனவே, H மற்றும் Cl-ஐ



β-



α-

டிரான்ஸ் வடிவில்) பெற்றுள்ளன. கிரிஸ்டல் (1949) α-ஐசோமெரை (+)-வடிவம் எனக் கண்டறிந்துள்ளனர்.

(vi) இதுவரை, சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையத்தின் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப்பற்றி விவரித்தோம். இது போன்ற வகை ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசத்தைப் பல்வேறு அளவுடைய பலவித அணு வளைய அமைப்புகளும் காட்டுகின்றன. எடுத்துக்காட்டுகள்: டைமீத்தைல் டைகீட்டோபிப்பரசின், ∴புயுரனோஸ், பிரனோஸ் மற்றும் சர்க்கரைகள்.

பதிலீட்டு சைக்ளோ ஹெக்சேன்களின் இயற்புப் பண்புகள்

சில இயற்புப் பண்புகளுக்கும், வடிவ வசத்திற்கும் இடையே காணப்படும் தொடர்பை விவரிக்கும் விதி பொதுவாக "வான் ஆவர்ஸ்-ஸ்கிடா விதி" (Von Auwers-Skita rule) அல்லது "வடிவ வச விதி" என்றழைக்கப்படுகிறது. இவ்விதியை முன்னரே, 1:3 டைபதிலீட்டு சைக்ளோ ஹெக்சேன்களைப்பற்றி கூறும்போது குறிப்பிட்டுள்ளோம். இதுவரை பல்வேறு மாற்றங்களுக்கு உட்பட்டுள்ள இவ்விதியின் இன்றைய வடிவம் பின்வருமாறு: "இருமுனை திருப்புத்திறனில் வித்தியாசப்படாத அலி வளைய

(alicyclic) எப்பிமர்களுள் (epimers) உயர் உள்ளுறை வெப்பத்தை (heat content-enthalpy) கொண்டுள்ள ஐசோமெர், அதிக அடர்த்தி, கொதிநிலை, மற்றும் ஒளிவிலகல் எண்ணைப் பெற்றிருக்கும்.'' இவ்விதியை விளக்கும் பொருட்டு, டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்களுக்கு உரிய கொதிநிலை, ஒளிவிலகல் எண், அடர்த்தி ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் கீழே அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்களின் இயற்புப் பண்புகள்

ஐசோமெர்	வடிவ வசம்	கொதி நிலை °C	n_D^{25}	d_4^{24}
சிஸ்-1 : 2	e, a	129·7	1·4336	0·7922
டிரான்ஸ்-1 : 2	e, e	123·4	1·4247	0·7720
சிஸ்-1 : 3	e, e	120·1	1·4206	0·7620
டிரான்ஸ்-1 : 3	e, a	124·5	1·4284	0·7806
சிஸ்-1 : 4	e, a	124·3	1·4273	0·7787
டிரான்ஸ்-1 : 4	e, e	119·4	1·4185	0·7584

அட்டவணையில் ஒவ்வொரு ஜோடி ஐசோமெர்களிலும் உயர் உள்ளுறை வெப்பத்தைக் கொண்டுள்ள ஐசோமெர் தடித்த எழுத்துக்களில் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. ஒவ்வொரு ஜோடியிலும் இந்த ஐசோமெரினுடைய இயற்புப் பண்புகளின் மதிப்புகளே உயர்வாக இருத்தலைக் கவனிக்க. இதற்குக் காரணம், பொதுவாக, உள்ளுறை வெப்பமும், கொதிநிலையும் மற்றும் ஒளிவிலகல் எண்ணும், அடர்த்தியும் மூலக்கூறு கன அளவைச் சார்ந்து காணப் படுவதேயாகும். அதிக மூலக்கூறு கன அளவைக் கொண்டுள்ள ஐசோமெர் குறைந்த உள்ளுறை வெப்பத்தையும் குறைந்த இயற்பு மாறிலிகளையும் பெற்றுள்ளது. மூலக்கூறு கன அளவு அடர்த்தியுடன் எதிர் விகிதத் தொடர்பைப் பெற்றிருப்பது தெளிவு; ஒளிவிலகல் எண் அடர்த்தியைச் சார்ந்து காணப் படுவதால், மூலக்கூறு கன அளவிற்கும் ஒளிவிலகல் எண்ணிற்கும் இடையே உள்ள தொடர்பும் தெளிவாக உள்ளது. ஆனால், மூலக் கூறு கன அளவிற்கும் உள்ளுறை வெப்பம் மற்றும் கொதிநிலைக்கும் இடையே உள்ள தொடர்பு சிறிது தெளிவுபட இல்லை; இருப்

பினும் இதனைப் பின்வருமாறு காரணத்துடன் விளக்கலாம். அதிக மூலக்கூறு கன அளவு என்பது ஒரு திரவம் அல்லது வாயுவில், ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள பிணைப்பில் பங்கு பெறாத அணுக்களுக்கிடையே உள்ள தூரம் அதிகம் என்றும், மற்றும் அருகாமையிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயான தூரமும் அதிகம் என்றும் பொருள்படும். முன்னதின் விளைவாக மூலக்கூறு உட்சார்ந்த நெருக்கம் குறைவுபடும்; எனவே, உள்ளுறை வெப்பமும் குறைவுபடும். பின்னதின் விளைவாக வான்டர் வால்ஸ் கவர்ச்சி விசை குறைக்கப்படுகிறது; எனவே, கொதிநிலையும் குறைகிறது.

வான் ஆவர்ஸ்-ஸ்கிடா விதிக்குச் சில விலக்குகளும் உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, இவ்விதி, ஆல்கைல் சைக்ளோ ஹெக்சனுல்களின் கொதிநிலைகளுக்குப் பொருந்துவதில்லை. இங்கு, e, e ஐசோமெர்கள் குறைந்த உள்ளுறை வெப்பம், ஒளிவிலகல் எண் மற்றும் அடர்த்தியைப் பெற்றிருந்த போதிலும், e, a ஐசோமெர்களைவிட நன்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பில் ஈடுபடுவதால், உயர்ந்த கொதிநிலைகளைப் பெற்றுள்ளன. [e, a ஐசோமெர்களில் அச்சுவழி பிணைப்பு ஹைட்ராக்சில் தொகுதி ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு உண்டாவதற்கு உகந்த நிலையில் இல்லை.] மேலும், இருமுனை திருப்புத்திறனில் குறிப்பிடத் தகுந்த அளவிற்கு வித்தியாசப்பட்டுள்ள ஐசோமெர்களுக்கும் இவ்விதி பொருந்துவதில்லை. இதுபோன்ற ஐசோமெர்கள், "வான் ஆர்கல் விதிக்கு" (Van Arkel rule) பொருந்துவதாக உள்ளன. இவ்விதியின்படி, உள்ளுறை வெப்பம் எப்படி இருந்தாலும், அதிக இருமுனை திருப்புத்திறனைக் கொண்டுள்ள ஐசோமெரின் இயற்பு மாறிலிகளின் மதிப்பு அதிகமாக இருக்கும்.

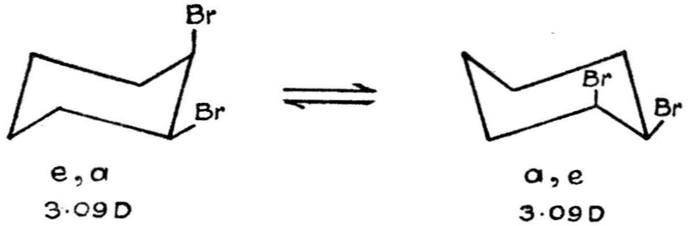
வடிவ வச விதியில் குறிப்பிடப்பட்ட இயற்புப் பண்புகளைத் தவிர மற்ற இயற்புப் பண்புகள் வடிவ வசத்தின் அடிப்படையில் ஆய்ந்தறியப்பட்டுள்ளன. ஐசோமெர்களுக்கு உருவமைப்பை வழங்குவதற்கு இவற்றையும் பயன்படுத்தலாம். எடுத்துக்காட்டாக, தளவழி பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் அச்சுவழி பதிலீட்டுத் தொகுதிகளைவிட பொதுவாக உயர் அலை எண்களில் (குறைந்த அலை நீளங்களில்) புறச்சிவப்பு உட்கவர்தலைக் காட்டுகின்றன. இதனை விளக்கும் பொருட்டு சில எடுத்துக்காட்டுகள் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

சைக்ளோ ஹெக்சேனில் தளவழி மற்றும் அச்சுவழி இடங்களில் பதிலீட்டுத் தொகுதிகளுக்குரிய (X) C—X நீட்சியின் புறச் சிவப்பு உட்கவர் பட்டைகள்.

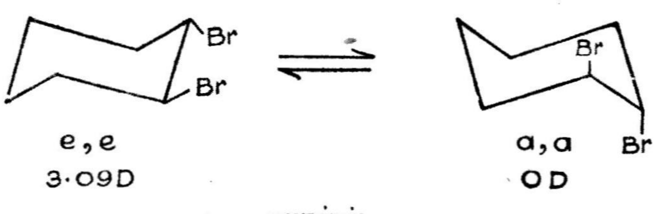
X	தளவழி C—X, செ.மீ.$^{-1}$	அச்சுவழி C—X, செ.மீ.$^{-1}$
OH	1037 — 1044	996 — 1036
*OAc	1013 — 1022	1025 — 1031
OMe	1100 — 1104	1086 — 1090
Cl	736 — 856	646 — 730
Br	682 — 833	542 — 692
D	2155 — 2162 2171 — 2177	2114 — 2138 2139 — 2164

* ஆய்ந்து அறிந்தவைகளுள் இந்தத் தொகுதி ஒன்றுதான் அச்சுவழி பிணைப்பில் இருக்கும்போது அதிக அலை எண்ணில் உட்கவர்தலைக் காட்டுகிறது.

இருமுனை திருப்புத்திறன் ஆய்வுகள் அல்லது அமில அயனி வலிவு (acid strength) அளவீடுகளின் வாயிலாக உருவமைப்பிற்காகப் (மற்றும் வடிவ வசத்திற்காக) பெறப்படும் முடிவுகள் பொதுவாக நம்பிக்கைக்கு உரியவைகளாக உள்ளன; ஏனெனில் இவை மிகவும் தெளிவான கொள்கையின் அடிப்படையில் அமைந்தவைகளாக உள்ளன.



சிஸ்



டிரான்ஸ்

இருமுனை திருப்புத்திறன் ஆய்வுகளுக்கான எடுத்துக்காட்டாக 1, 2-டைபுரோமோ சைக்ளோ ஹெக்சேன்களைக் குறிப்பிடலாம். இரு அச்சுவழி ஐசோமெரின் திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியம் என அனுமானிக்கப்படுகிறது; இருதள வழி ஐசோமெர் அல்லது தளவழி ஐசோமெருக்குக் கணக்கிடப்பட்ட திருப்புத்திறன் 3·09D. இரண்டு ஐசோமெர்களுக்கும் கண்டறியப்பட்ட திருப்புத்திறன்கள் முறையே 3·12D, 2·11D ஆகும். அதிக திருப்புத்திறன் சிஸ்-ஐசோமெரையும் (e, a), குறைந்த திருப்புத்திறன் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரையும் [e, e (அ) a, a] குறிக்கும் என்பது தெளிவு. டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் சிஸ்-ஐசோமெரைக் காட்டிலும் மிகவும் குறைவான திருப்புத்திறனைப் பெற்றிருப்பதை விளக்கும் பொருட்டு, இரு அச்சுவழி வடிவ வசமும் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரில் குறிப்பிடத் தகுந்த அளவிற்கு நிலவியிருக்க வேண்டும் என்றும் அனுமானம் செய்து கொள்ள வேண்டும்; ஏனெனில், கொள்ளிட அமைப்புப் படி e,e வடிவ வசம் சாதகமானதாக இருந்த போதிலும், இருமுனை விலக்கு விசை காரணமாக அதன் நிலைப்புத் தன்மை குறைவு பெற்று இருக்கவேண்டும்.

இனி, அமில அயனி வலிவு அளவீடுகளைப் பயன்படுத்தி உருவமைப்பை அறிய முற்படுவோம். சைக்ளோ ஹெக்சேன்-சிஸ் 1, 2-டைகார்பாக்சிலிக் (நீர்க் கரைசல்) அமிலத்தின் முதல் மற்றும் இரண்டாவது அயனியாதல் மாறிலிகளுக்கு இடையேயுள்ள வித்தியாசம் 2·42 pk அலகுகள்; மாறாக, டிரான்ஸ்-ஐசொமெரில் இவ்வித்தியாசம் 1·75 pk அலகுகள். பொதுவாக, கார்பாக்சில் தொகுதிகள் எந்த அளவிற்கு அருகாமையில் உள்ளனவோ அந்த அளவிற்கு இவ்வித்தியாசமும் அதிகமாக உள்ளது; ஏனெனில், ஒரு கார்பாக்சில் தொகுதியிலுள்ள நேர்மின் C=O இருமுனை அதற்கு மிக அருகிலுள்ள மற்றொரு கார்பாக்சில் தொகுதியிலிருக்கும் புரோட்டானை எளிதின் விடுபடச் செய்கிறது; ஆனால் அயனிக்கப்பட்ட அமிலத்திலுள்ள COO⁻ அயனியின் எதிர்மின் சுமை இரண்டாவது புரோட்டான் விடுபடுவதை (மற்றொரு கார்பாக்சில் தொகுதி மிக அருகில் இருப்பின்) தடுத்து விடுகிறது. எனவே, கார்பாக்சில் தொகுதிகள் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரில் இருப்பதைவிட சிஸ்-ஐசோமெரில் மிக அருகாமையில் இருக்க வேண்டும்; டிரான்ஸ்-ஐசோமெர், இருமுனை விலக்கு விசை காரணமாக, குறைந்தது பகுதியளவாவது a, a வடிவ வசத்தில் நிலவியிருக்குமானால் இம் முடிவு சரியானதொன்றாக இருக்கும்.

சிஸ்-, டிரான்ஸ்-4-t-புயூட்டைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் அவற்றின் அமில அயனி வலிவுகளில் வேறுபட்டுள்ளன. டிரான்ஸ் அமிலத்தின் அயனி வலிவு சிஸ்

அமிலத்திற்கு உரியதைவிடச் சற்று அதிகமாக உள்ளது. இக் கருத்தினைப் பின்கண்டவாறு விளக்கலாம்.

சிஸ், டிரான்ஸ் ஆகிய இரு அமிலங்களிலும் t-புயூட்டைல் தொகுதியை தளவழி பிணைப்பில் கொண்ட நாற்காலி வடிவ வசமே அதிக நிலைத்தன்மை கொண்டது. ஆகவே, அமில மூலக் கூறுகள் பெரும்பாலும் இவ்வடிவிலேயே காணப்படும். இதனால் COOH தொகுதி சிஸ் அமிலத்தில் அச்சுவழி பிணைப்பிலும் டிரான்ஸ் அமிலத்தில் தளவழி பிணைப்பிலும் இருக்கவேண்டும்.

சிஸ்

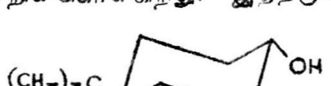
$pk'_a = 8{\cdot}23$

டிரான்ஸ்

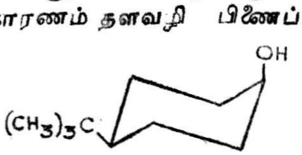
$pk'_a = 7{\cdot}79$

கரைசலில் அமிலத்தின் அயனியாக்கம் அயனி கரைப்பானேற்றத்தினால் (ion solvation) ஊக்குவிக்கப்படுகிறது. டிரான்ஸ் அமிலத்தில் COO^- அயனி தளவழி பிணைப்பில் இருப்பதால், அது எவ்விதத் தடையுமின்றி எளிதின் கரைப்பானேற்றம் அடைகிறது. மாறாக, சிஸ் அமிலத்தில் COO^- அயனி அச்சுவழி பிணைப்பில் இருப்பதால், கொள்ளிடத் தடை காரணமாகக் கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் இதை நெருங்குவது கடினமாகிறது. இக்காரணத்தினால்தான் டிரான்ஸ் அமிலத்தின் அயனி வலி, சிஸ் அமிலத்திற்கு உரியதைவிடச் சற்று அதிகமாக உள்ளது.

சில தளவழி மற்றும் அச்சுவழி தொகுதிகளிடையே இயற்புப் பண்பில் காணப்படும் மற்றொரு வித்தியாசம் ஊன்றிக் கொள்ளும் பொருள்கள்மீது அவை வேறுபட்ட கவர்ச்சி தன்மையைக் காட்டுவதாகும். சான்றாக, டிரான்ஸ்-4-t-புயூட்டைல் சைக்ளோஹெக்சனல் (தளவழி ஹைட்ராக்சில்) சிஸ்-ஐசோமெரைவிட (அச்சுவழி ஹைட்ராக்சைல்) நன்கு வலுவாக அலுமினா மீது ஊன்றிக் கொள்கிறது. இதற்குக் காரணம் தளவழி பிணைப்பில்



டிரான்ஸ்



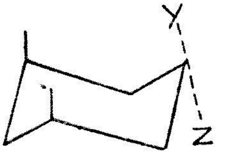
சிஸ்

உள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதி அலுமினா மீது ஊன்றுவதற்குச் சாதகமாக இடையீடு இல்லாத நிலையில் இருப்பதுவேயாகும். பரப்புக் கவர்ச்சி முறையில் (chromatographic separation) பொருள்களைப் பிரித்தெடுக்க இவ்வேற்றுமையைப் பயன்படுத்தலாம்.

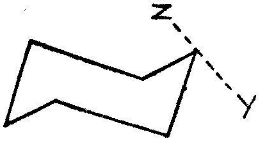
வினைகளின் வேக விதம் மற்றும் போக்கின் மீதான வடிவ வச விளைவு (Effect of conformation on the rate and course of the reactions)

அச்சுவழி பிணைப்புத் தொகுதிகள் தளவழி பிணைப்புத் தொகுதிகளைவிட அதிக நெருக்கமான சூழ்நிலையில் உள்ளன என அறிவோம். இதன் காரணமாக இருவகைத் தொகுதிகளின் வினைத் திறத்தில் (reactivity) வித்தியாசம் இருக்க வேண்டும் என எதிர் பார்க்கலாம். வடிவ வசத்திற்கும் வேதியியல் வினைத்திறனுக்கும் இடையே உள்ள தொடர்பை முதன் முதலில் தெரிவித்தவர் D. H. R. பார்டன் (1950) ஆவர். இனி, வடிவ வசம் வினையின் திறத்தை எவ்வாறு பாதிக்கிறது என்பதை விளக்கும் பொருட்டு சில எடுத்துக்காட்டுகளைக் கவனிப்போம்.

SN^2 வினைகள் : SN^2 வினைகள் எப்போதும் இடவல மாற்றத்துடன் நிகழ்கிறது. எனவே, வெளித் தள்ளப்பட வேண்டிய தொகுதிக்கு (Y) தொலைவிலிருந்து பிணைப்புக் கோட்டின் வழியே தாக்க வரும் தொகுதியைத் (Z) தடுக்கும் வகையில் மூலக்கூறின் வடிவமைப்பு இருப்பின், SN^2 வினையின் வேகம் குறைக்கப்படும். அமைப்புகள் I, II ஆகியவற்றை ஆய்ந்து பார்த்தால், SN^2 வினைக்



I a-y

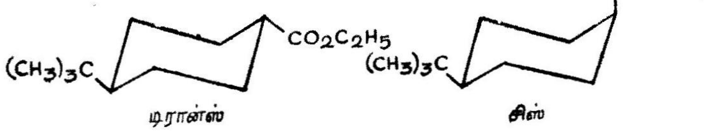


II e-y

கான இடைநிலை, Y தளவழி பிணைப்பில் இருப்பதைவிட அச்சு வழி பிணைப்பில் இருப்பின், எளிதின் உண்டாகும் என அறியப் படுகிறது; ஏனெனில், அமைப்பு I-ல் தொகுதி Z நெருங்குவது தடுக்கப்படுவதில்லை. மேலும் தொகுதி Y வெளித்தள்ளப்படுவது 1:3 இடையீடுகளினால் ஊக்குவிக்கப்படுகிறது; மாறாக, அமைப்பு II-ல் தொகுதி Z நெருங்குவதை வளையத்தின் எஞ்சியப் பகுதி தடுத்துவிடுகிறது. ஆகவே, SN^2 வினைகள் தளவழி பிணைப்புத் தொகுதியைவிட அச்சுவழி பிணைப்புத் தொகுதியுடன் எளிதின் நடைபெறுகின்றன. இதனை ஒரு பொதுக் கருத்தாக வைத்துக் கொண்டு மூலக்கூறுக்கு உரிய வடிவ வசத்தை வழங்க முடிகிறது. சான்றாக, ஃபைரன்ஸ் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் (1952) சைக்ளோ ஹெக்சைல் புரோமைடு மிகவும் குறைந்த வினைத் திறத்தைப் பெற்றுள்ளது எனக் கண்டறிந்தனர்; எனவே, இச் சேர்மத்தில் புரோமின் தளவழி பிணைப்பில் இருக்கவேண்டும்.

SN^1 வினைகள் : சைக்ளோ ஹெக்சேன் பெறுதிகளின் SN^1 வினைகளைப் படித்து அறிவது, பொதுவாக நீக்க வினைகளும் அதே சமயத்தில் எளிதின் நிகழ்கின்ற காரணத்தினால் கடினமாக உள்ளது. இருப்பினும், அச்சுவழி பிணைப்புத் தொகுதிக்கு SN^1 வினை கொள்ளிட அமைப்பு முறையில் ஊக்குவிக்கப்படும் என எதிர்பார்க்கலாம் ; ஏனெனில், 1 : 3 இடையீடுகளினால் நிலவியிருக்கும் கொள்ளிட்த் திரிபு, கார்போனியம் அயனி உண்டாவதன் வாயிலாகக் குறைக்கப்படும். மாறாக, தளவழி பிணைப்புத் தொகுதிக்கு இத்தகைய 1 : 3 இடையீடுகள் இல்லாதிருப்பதால், இவ்வடிவ வசத்தில் எவ்வித கொள்ளிட ஊக்குவித்தலும் இருக்க முடியாது. எனவே, SN^1 வினைகள் தளவழி பிணைப்புத் தொகுதியைவிட அச்சுவழி பிணைப்புத் தொகுதியுடன் நன்கு நடைபெற வேண்டும் என எதிர்பார்க்கலாம். ஆனால் நடைமுறையில் பதிலீட்டுத் தொகுதி அச்சுவழி பிணைப்பிலும், தளவழி பிணைப்பிலும் இருக்கும்போது நடைபெறும் SN^1 வினைகளின் வேக வீதத்தில் காணப்படும் வித்தியாசம் நாம் எதிர்பார்ப்பதைவிட மிகக் குறைவாக உள்ளது. சான்றாக, வின்ஸ்டெய்ன் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் (1955), சிஸ்-4-t-புயூட்டைல் சைக்ளோஹெக்சைல்-a-டொசைலேட் கரைப்பானேற்றம் அடைவது டிரான்ஸ்-e-டொசைலேட்டைவிட 3-4 மடங்கு அளவிற்குத்தான் அதிக வேகமாக நிகழ்கிறது. இதற்கான காரணங்கள் சரியான முறையில் அறியப்படவில்லை.

எஸ்டராக்குதல் மற்றும் எஸ்டர்களை நீராற்பகுக்கும் வினைகள் : 1 : 3 இடையீடுகளில் அச்சுவழி பிணைப்புத் தொகுதியின், தடுக்கும் பண்பு காரணமாக, அமிலங்களை எஸ்டராக்குதல் மற்றும் எஸ்டர்களை நீராற் பகுத்தல் போன்ற வினைகள் தளவழி பிணைப்பிலேதான் எளிதின் நடைபெறுகின்றன. எஸ்டர் தொகுதி தளவழி பிணைப்பில் இருக்கும்போது அதன் நீராற் பகுபடும் வினையின் வேகம் அதிகமாக இருக்கும்.



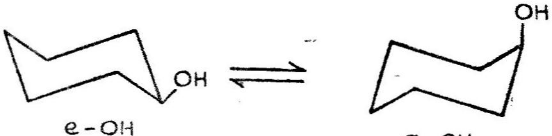
டிரான்ஸ் சிஸ்

சான்றாக, டிரான்ஸ்-4-t-புயூட்டைல் கார்பாக்சிலிக் எஸ்டர் சிஸ்-ஐசோமெரைவிட அதிக வேகமாக நீராற் பகுப்புக்கு உட்படுகிறது. டிரான்ஸ்-ஐசோமெரில் எஸ்டர் தொகுதி தளவழிப் பிணைப்பில் இருக்கிறது. சிஸ்-ஐசோமெரில் எஸ்டர் தொகுதி அச்சுவழி

பிணைப்பில் உள்ளது. எனவே, தளவழி பிணைப்பில் எஸ்டர் தொகுதியைக் கொண்ட டிரான்ஸ்-ஐசோமெர், அச்சுவழி பிணைப்பில் எஸ்டர் தொகுதியைக் கொண்ட சிஸ்-ஐசோமெரை விட வேகமாய் நீராற் பகுப்புக்கு உட்படுகிறது.

மேற்கண்ட காரணத்திற்காகவே, சைக்ளோ ஹெக்சனல் சேர்மத்தில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி அச்சுவழி பிணைப்பில் இருப்பதைவிட தளவழி பிணைப்பில் இருக்கும்போது எஸ்டராக்கலுக்கு உட்படுவது எளிதின் நடைபெறுகிறது.

அசிட்டைல் ஏற்ற வினை (Acetylation): சைக்ளோ ஹெக்சனல் சேர்மத்தை அசிட்டிக் நீரிலி கொண்டு அசிட்டைல் ஏற்றம் பெறச் செய்தால், அதன் e-OH வடிவ வசம் a-OH வடிவ வசத்தைக்

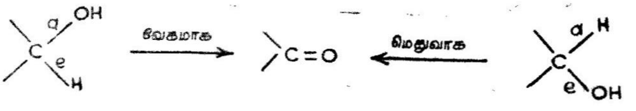


e - OH
I

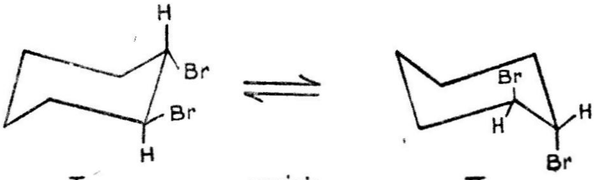
a - OH
II

காட்டிலும் வேகமாக அசிட்டைல் ஏற்றம் அடைகிறது. அமைப்பு II-ல் 1:3 இடையீடுகளின் தடுப்பு விசை நிலவுகிறது.

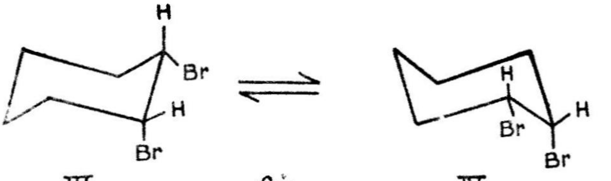
ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை: ஓர் ஈரிணைய ஆல்கஹாலை ஆக்ஸிஜனேற்றம் பெறச் செய்யும்போது அதன் a-ஹைட்ராக்சில் e-ஹைட்ராக்சிலைவிட மிக எளிதின் ஏற்றம் பெறுகிறது. இது, ஆல்கஹாலின் கார்பாக்சிலிக் எஸ்டர் நீராற் பகுப்பிற்கு உட்படுவதற்கு எதிர்மாறாக உள்ளது (e-எஸ்டர் எளிதின் நீராற் பகுக்கப்படுகிறது; மேலே காண்க). இதற்குக் காரணம், இவ்வினையில் வேக வீதத்தை நிர்ணயிக்கும்படி C—H பிணைப்பிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை நேரடியாகத் தாக்குவதாகும் (OH தொகுதியை அல்ல). எனவே, தாக்கப்படும் ஹைட்ரஜன் அணு தளவழி பிணைப்பில் இருக்க வேண்டும்; ஹைட்ரஜன் அணு தளவழி பிணைப்பில் இருக்க வேண்டுமானல் OH தொகுதி அச்சுவழி பிணைப்பில் இருந்தாக வேண்டும். எனவேதான் a-OH வேகமாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் பெறுகிறது.



நீக்க வினைகள் (Elimination reactions) : அயனி நீக்க வினைகள் சிறந்த முறையில் நடைபெற, நீக்கப்பட வேண்டிய இரு தொகுதிகளும் எதிர் எதிராகவும் அச்சுவழி பிணைப்புகளையுடையவைகளாகவும் (trans and diaxial) இருக்க வேண்டும். டிரான்ஸ்-1 : 2-டைபுரோமோசைக்ளோ ஹெக்சேன் சிஸ்-1 : 2-டைபுரோமோ சைக்ளோ ஹெக்சேனைவிட வேகமாகப் புரோமின் நீக்கம் பெறுகிறது.



I டிரான்ஸ் II

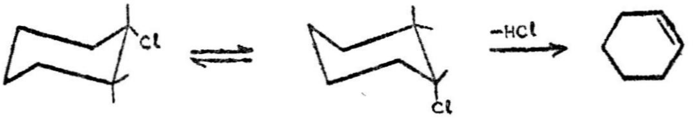


III சிஸ் IV

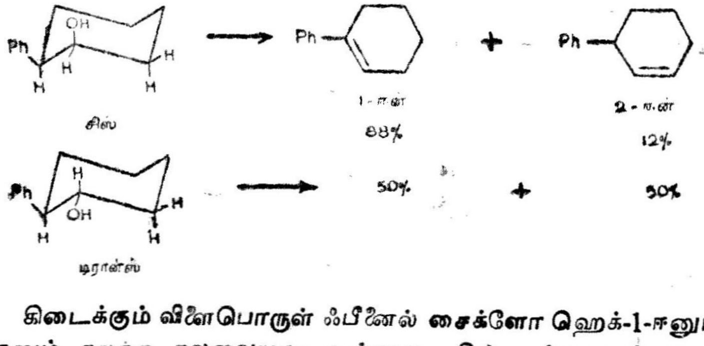
இவ்வடிவ வசங்களுள் அமைப்பு II ஒன்று மட்டும்தான் அயனி நீக்க வினைக்குத் தேவையான டிரான்ஸ்-1 : 2-a : a அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. இது, புரோமின் நீக்கத்திற்கு முன்பு அமைப்பு I-ல் நிலவியிருக்கும்; புரோமின் நீக்கத்தின்போது அமைப்பு II-ஆக இடைமாற்றம் அடைந்து புரோமின் நீக்கப்படுகிறது. எனவே, டிரான்ஸ்-1 : 2-a : a வடிவ வசத்தைக் கொண்டுள்ள டிரான்ஸ்-ஐசோமெரே சிஸ்-ஐசோமெரைவிட வேகமாகப் புரோமின் நீக்கமடைகின்றது.

சைக்ளோ ஹெக்சேன் பெறுதிகளுக்குச் சாதகமான வடிவ வசம் ஒன்று இருந்த போதிலும், சாதகமான வடிவத்திற்கும் குறைந்த நிலைத்தன்மை கொண்ட வடிவத்திற்கும் இடையேயான இடைமாற்ற ஆற்றல் மிகக் குறைவாக இருப்பதால் அவற்றை ஸ்டீரியோ வேதியியலின் வழக்க முறைகளினால் (classical method) வேறுபடுத்திக் காண இயலாது. சாதகமான வடிவம் ஓங்கி காணப்படுவது அறை வெப்பநிலையில் அல்லது அதற்குக்

குறைந்த வெப்பநிலையில் இருக்கமுடியும். உயர் வெப்பநிலைகளில் அல்லது வேதியியல்வினை நடைபெறும்போது, சாதகமான வடிவம் ஓங்கி காணப்படுவது குறைக்கப்படலாம். சில வேதியியல் வினைகளில், குறைந்த நிலைத் தன்மைகொண்ட வடிவ வசத்தின் வழியாக வினை எளிதின் நடைபெறலாம்; ஏனெனில், இடைநிலைக்குத் தேவைப்படும் வடிவமைப்பை இவ்வடிவ வசம் ஏறக்குறைய பெற்றிருக்கலாம். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக குளோரோ சைக்ளோ ஹெக்சேனிலிருந்து ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீக்கம் பெறுவதைக் குறிப்பிடலாம் (மேற்கண்ட புரோமின் நீக்க வினையையும் கவனிக்க). இச்சேர்மம் ஆல்கஹால் கலந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைபுரியும்போது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீக்கம் பெற்று சைக்ளோ ஹெக்சீன் உண்டாகிறது. டிரான்ஸ் நீக்கமே சாதகமான வினைவழி முறையாக இருப்பதால், வினை அச்சுவழி வடிவ வசத்தின் வழியாக நிகழக்கூடும்.



வடிவ வசம் வினைகளின் வேக வீதத்தைப் பாதிப்பதோடு மட்டும் அல்லாமல் வினை நிகழும் போக்கையும் (course of the reaction) பாதிக்கிறது; வினை நிகழும் போக்கை வடிவ வசம் எவ்விதம் பாதிக்கிறது என்பதை விளக்க, 2-ஃபீனைல் சைக்ளோ ஹெக்சனல் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் நீர்நீக்கம் (dehydration) அடைந்து ஃபீனைல் சைக்ளோ ஹெக்சீன் சேர்மத்தை உண்டாக்குவதைக் கவனிப்போம். சிஸ்-, டிரான்ஸ்- ஆகிய இரு ஆல்கஹால்களும் நீர்நீக்கம் பெறுகின்றன; முன்னது பின்னதைவிட வேகமாக நீர்நீக்கம் பெறுகின்றது.



கிடைக்கும் வினைபொருள் ஃபீனைல் சைக்ளோ ஹெக்-1-ஈனும், 2-ஈனும் கலந்த கலவையாக உள்ளது. சிஸ்-ஆல்கஹால் பயன்

படுத்தப்படும்போது ஃபீனைல் சைக்ளோஹெக்-1-ஈன் அதிக அளவில் (88%) உண்டாகிறது. டிரான்ஸ்-ஆல்கஹால் பயன்படுத்த படும்போது இருவகை ஒலிஃபீன்களும் சம அளவுகளில் கிடைக்கின்றன. இவற்றை பின்கண்டவாறு விளக்கலாம். சிஸ்-ஆல்கஹாலில் நீக்கப்படும் ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் டிரான்ஸ் வடிவ வசத்தில் உள்ளன; மாறாக, டிரான்ஸ்-ஆல்கஹாலில் இவ்விரண்டு தொகுதிகளும் சிஸ் வடிவ வசத்தில் உள்ளன.

வடிவ வசம் சைக்ளோ ஹெக்சேன் அமைப்புகளில் வினையின் போக்கைப் பாதிப்பதற்கான மற்றொரு எடுத்துக்காட்டு நைட்ரஸ் அமிலம் அமீன்களுடன் வினைபுரிவதாகும். அமினோ தொகுதி தளவழி பிணைப்பில் இருப்பின், கிடைக்கும் வினைபொருள் ஆல்கஹால் ஆகும்;—OH தொகுதி தளவழி பிணைப்புடையதாக உள்ளது. மாறாக, அமினோ தொகுதி அச்சுவழி பிணைப்பில் இருப்பின், முக்கிய வினைபொருளாக இருப்பது ஒலிஃபீன் ஆகும். இத்துடன் சிறிது தளவழி பிணைப்பு ஆல்கஹாலும் கிடைக்கிறது.

டிரான்ஸ்-1 : 2-a:a வடிவ வசத்துடன் டிரான்ஸ் நீக்க வினை சாதகமாக நடைபெறுவதுபோல, சைக்ளோ ஹெக்சேன்களில் உள்ள ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பில் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் கூடுவதும் பெரும்பாலும் இரு அச்சுவழி பிணைப்புடையதாக இருக்கிறது.

வினாக்கள்

1. சைக்ளோ ப்புரொப்பேன் வகைச் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியலை விவரி.
2. சைக்ளோ பென்டேன் வகைச் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியலை ஒருதள அமைப்பின் அடிப்படையில் விவரி.
3. கீழ்க்கண்டவற்றை காரணத்துடன் விளக்கு :
   (a) சைக்ளோ ஹெக்சேன் பெரிதும் நாற்காலி வடிவ வசத்தில் நிலவியுள்ளது.
   (b) சைக்ளோ ஹெக்சேனின் இரு வடிவ வசங்களிலும் கோணத் திரிபு இல்லாமல் இருந்தும் அவற்றிற்கிடையே ஆற்றலில் வித்தியாசம் உள்ளது.
   (c) சைக்ளோ ஹெக்சேனில் ஒரு தொகுதி அச்சுவழி பிணைப்பில் பதிலீடு பெறும்போது நெருக்கம் அதிகமாக இருக்கிறது.

4. சைக்ளோ ஹெக்சேனின் இரு வடிவ வசங்களும் ஆற்றலில் வித்தியாசப்பட்டிருப்பதை எவ்வாறு கணக்கிட்டு அறிவது ?

5. நாற்காலி வடிவ வசத்தில் காணப்படும் பிணைப்புகள் யாவை ? படகு வடிவ வசத்தில் காணப்படும் பிணைப்புகள் யாவை ?

6 படகு வடிவ வசத்தில் சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையத்தைப் பெற்றுள்ள சில மூலக்கூறுகளைக் குறிப்பிடுக.

7. டிரான்ஸ்-1,3-டை-t-புயூட்டைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் படகு வடிவ வசத்தில் நிலவியிருக்கக் காரணம் யாது ?

8. பதிலீடு பெறும் ஒரு தொகுதி தளவழி பிணைப்பில் இருப்பதே நெருக்கம் குறைவாக இருக்கும். இக் கூற்றினை காரணத்துடன் விளக்குக.

9. 1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனின் ஸ்டீரியோ வேதியியலை விவரி.

10. பின்கண்ட சேர்மங்களினுடைய நாற்காலி வடிவ வசங்களின் நிலைத் தன்மைகளை ஒப்பிடுக.
   (i) சிஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்
   (ii) டிரான்ஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்
   (iii) சிஸ்-1, 3-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்
   (iv) டிரான்ஸ்-1, 3-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்
   (v) சிஸ்-1, 4-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்
   (vi) டிரான்ஸ்-1, 4-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன்

11. சிஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் பிரித்தெடுக்க முடியாத சுழிமாய் வடிவமாக இருப்பதைக் காரணத்துடன் விளக்கு.

12. வடிவ வச ஐசோமெர்களுக்கும் உருவமைப்பு ஐசோமெர்களுக்கும் இடையேயுள்ள வேற்றுமையைக் குறிப்பிடுக.

13. கீழ்க்கண்டவற்றை காரணங்காட்டி விளக்கு :
   (a) 1,3-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனின் மிக நிலையான வடிவம் சிஸ்-1, 3-e : e வடிவ வசம்.
   (b) தளவழி பிணைப்பில் அதிக எண்ணிக்கையில் பதிலீட்டுத் தொகுதிகளைப் பெற்றுள்ள நாற்காலி வடிவ வசமே சாதகமான வடிவ வசமாகும்.

(c) 2-புரோமோ சைக்ளோ ஹெக்சனோன் சேர்மத்தில் a-Br வடிவ வசம் ஓங்கி காணப்படுகிறது.

14. வான் ஆவர்ஸ்-ஸ்கிடா விதி என்பது யாது? இவ்விதியின் பயன் என்ன?

15. அதிக மூலக்கூறு கன அளவைக் கொண்ட ஐசோமெர் குறைந்த உள்ளுறை வெப்பம் மற்றும் குறைந்த கொதி நிலையைப் பெற்றிருக்கும். இதனைக் காரணத்துடன் விளக்குக.

16. டிரான்ஸ்-4-t-பியூட்டைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் அயனி வலிவு சிஸ்-ஐசோமெருக்கு உரியதை விடச் சற்று அதிகமாக இருப்பதற்குக் காரணம் யாது?

17. வடிவ வசம் வினைகளின் வேக வீதத்தைப் பாதிக்கிறது என்பதைச் சில எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விளக்கு.

18. வடிவ வசம் வினை நிகழும் போக்கைப் பாதிக்கிறது என்பதை ஓர் எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்கு.

19. பின்கண்டவற்றை காரணங்காட்டி விளக்குக:

(a) SN^2 வினைகள் தளவழி பிணைப்புத் தொகுதியைவிட அச்சு வழி பிணைப்புத் தொகுதியுடன் எளிதின் நடைபெறுகின்றன.

(b) SN^1 வினைகள் தளவழி பிணைப்புத் தொகுதியைவிட அச்சு வழி பிணைப்புத் தொகுதியுடன் நன்கு நடைபெறும்.

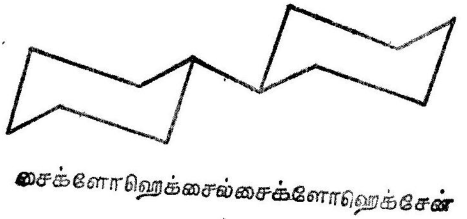
(c) எஸ்டர்களை நீராற் பகுத்தல் வினை தளவழி பிணைப்பிலே தான் எளிதின் நடைபெறுகிறது.

(d) ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது a-ஹைட்ராக்சில் e-ஹைட்ராக்சிலைவிட மிக எளிதின் ஏற்றம் பெறுகிறது.

20. சைக்ளோ ஹெக்சேன் சேர்மங்களில் நடைபெறும் நீக்க வினைகள் சிலவற்றை விளக்கு.

12. ஒட்டு வளையச் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry of Fused Rings)

இரு வளையச் சேர்மங்களை, அடுத்தடுத்து உள்ள இரு வளையங்களுக்கும் பொதுவாகக் காணப்படும் அணுக்களின் எண்ணிக்கையின் அடிப்படையில், நான்கு வகைகளாக வேறுபடுத்தலாம். சைக்ளோ ஹெக்சைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் சேர்மத்தில் உள்ளது போன்று, வளையங்கள் பொதுவான அணுக்களைப் பெற்றில்லாமல் இருப்பின், புதியதாக எவ்வித ஸ்டீரியோ வேதியியல் குணங்களும் தோன்றுவதில்லை; எனவே, இவ்வகை அமைப்புகளைத் தனியாக பிரித்துப் படிக்கவேண்டியதில்லை. இரு வளையங்களுக்கு ஓர் அணு பொதுவாகக் காணப்படும் அமைப்புகள் "ஸ்பைரேன்கள்" எனப் படும். இவை ஒரு தனிப்பட்ட வகை ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிச இயற்பைப் பெற்றுள்ளன. இவைபற்றி டைஃபீனைல் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் பகுதியில் கூறப்பட்டுள்ளது. இவ் வத்தியாயத்தில், அடுத்தடுத்து உள்ள வளையங்கள், இரண்டு

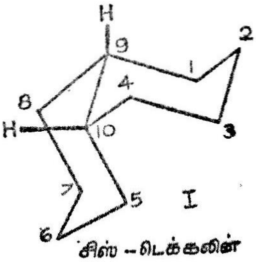


சைக்ளோஹெக்சைல்சைக்ளோஹெக்சேன்

அணுக்களை பொதுவாகக் கொண்டுள்ள அமைப்புகளைப்பற்றி காண்போம். இவற்றை "ஒட்டு வளையச் சேர்மங்கள்" என் கிறோம். வளையங்கள் அடுத்தடுத்து இல்லாத அணுக்கள் மூலமும் இணைக்கப்பட்டிருக்கலாம்; இவற்றில் குறைந்தது மூன்று

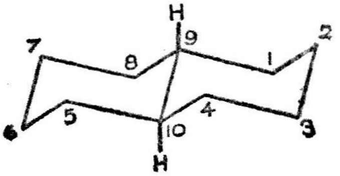
அணுக்களாவது இரண்டு வளையங்களுக்கும் பொதுவாக இருக்கும். இவ்வகை அமைப்புகளைப் பால அமைப்புகள் (bridged systems) என்கிறோம்.

ஆறு-அணு ஒட்டு வளைய அமைப்புகளில் மிகவும் முக்கியமானதாக இருப்பது டெக்கலின் எனப்படும் 6-6 சேர்மமாகும். சைக்ளோ ஹெக்சேனின் நாற்காலி, படகு ஆகிய இரு வடிவங்களும் ஒன்று மற்றொன்றாக எளிதின் இடைமாற்றம் பெறக்கூடியவை என்றும், அதன் காரணமாக அவற்றை வேறுபடுத்திக் காண இயலாது என்றும் பார்த்துள்ளோம். மாறாக, இரண்டு சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையங்கள் இணைந்த ஒட்டு வளைய அமைப்பைக்கொண்ட சேர்மம் (டெக்கலின்) தனித் தனியாக வேறுபடுத்திக் காணும் அளவிற்கு சிஸ் (படகு வடிவ வசம்), டிரான்ஸ் (நாற்காலி வடிவ வசம்) என்ற இரு வடிவங்களில் நிலவியிருக்க வேண்டும் என்ற மோஹரின் (1918) கருத்தையும் கண்டோம். 1943-ல் ஹாசல் அறிமுறை மற்றும் செய்முறை சான்றுகள் கொண்டு டெக்கலின் சேர்மத்தினுடைய படகு வடிவ வசம் (முதலில் குறிப்பிடப்பட்ட சிஸ் வடிவம்) மிகவும் நிலையற்றது என்றும், சிஸ் மற்றும் டிரான்ஸ் ஆகிய இரு டெக்கலீன்களும் நாற்காலி வடிவ வசங்களையே பெற்றுள்ளன என்றும் நிரூபித்தார். ஒரு சைக்ளோ ஹெக்சேனின் இரு கார்பன் அணுக்களின் தளவழி பிணைப்புகளைக்கொண்டு அடுத்த சைக்ளோ ஹெக்சேன் வளையம் பிணைக்கப்பட்டிருப்பின் அது டிரான்ஸ் வடிவமாகும்; மாறாக, இரு வளையங்களும் பிணைக்கப்படுவதில் ஓர் அச்சுவழி பிணைப்பும் ஒரு தளவழி பிணைப்பும் பங்கு பெற்றிருப்பின், வடிவத்தை சிஸ் வடிவம் என்கிறோம்.



I

சிஸ் – டெக்கலின்



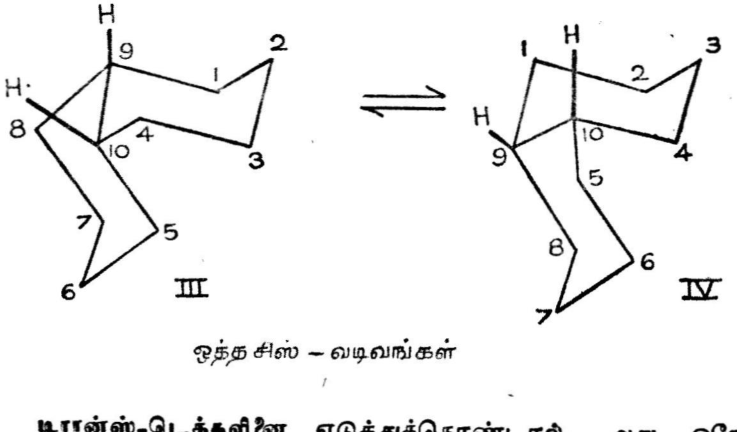
II

டிரான்ஸ் – டெக்கலின்

டிரான்ஸ்-டெக்கலினில் 6 இடைவச இடையீடுகளும், 12 சாய்வு வச இடையீடுகளும் உள்ளன; எனவே, இதன் திரிபு ஆற்றல் $= 0{\cdot}8 \times 12 = 9{\cdot}6$ கி. கலோரி/மோல் (இடை வசத்தின் திரிபு ஆற்றல் பூஜ்ஜியம் என வைத்துக்கொள்ளப்படுகிறது). மாறாக, சிஸ்-டெக்கலினில் 3 இடை வச இடையீடுகளும், 15 சாய்வு இடை

யீடுகளும் உள்ளன. எனவே, இதன் திரிபு ஆற்றல் = 0·8 × 15 = 12·0 கி. கலோரி/மோல். ஆகவே டிரான்ஸ்-டெக்கலின் சிஸ்-டெக்கலினைவிட 12—9·6 = 2·4 கி. கலோரி/மோல் ஆற்றல் அளவிற்கு அதிக நிலைத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது. இது சோதனை வாயிலாகப் பெறப்பட்ட மதிப்புடன் (2·1 கி. கலோரி/மோல்) மிகவும் நெருங்கிக் காணப்படுகிறது.

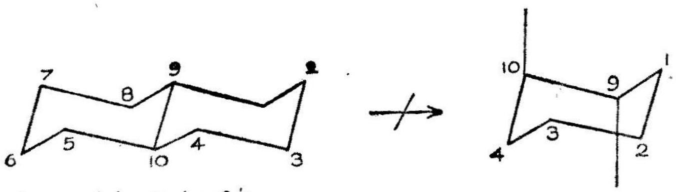
மோனோ பதிலீட்டுத் தொகுதியைக்கொண்ட சைக்ளோஹெக்சேன்களில், சாதகமான வடிவ வசமாக இருப்பது பதிலீட்டுத் தொகுதியை தளவழி பிணைப்பில் பெற்றிருப்பதாகும் என அறிவோம்; ஆனால் இதற்கும் அச்சுவழி பிணைப்பு வடிவ வசத்திற்கும் இடையே காணப்படும் தடுப்பு ஆற்றல் மிகக் குறைவாக இருப்பதால், ஒன்று மற்றொன்றாக எளிதின் இடைமாற்றம் பெறுகின்றது. சிஸ்-டெக்கலினை எடுத்துக்கொண்டால், இரு வளையங்களும் பிணைவதில் தளவழி மற்றும் அச்சுவழி பிணைப்புகள் பங்கு கொண்டிருப்பதால், மூலக்கூறு நெகிழும் தன்மையுடையதாக உள்ளது; எனவே, ஒன்று மற்றொரு சிஸ் வடிவமாக இடைமாற்றம் பெறும்; அதாவது இரு ஒத்த சிஸ் வடிவங்கள் சமநிலையில் நிலவியிருக்கக்கூடும்.



ஒத்த சிஸ் — வடிவங்கள்

டிரான்ஸ்-டெக்கலினை எடுத்துக்கொண்டால், அது ஒரே நிலையான வடிவ வசத்தைத்தான் பெற்றுள்ளது; ஏனெனில், இங்கு வளையங்கள் பிணைவதில் பயன்படுத்தப்பட்டுள்ள பிணைப்புகள் தளவழி பிணைப்புகள் ஆகும். மூலக்கூறு வடிவ வசத்தைத் தலைகீழாக படத்தில் காட்டியபடி நெகிழும்படி செய்தால் வளையங்களை இணைக்கும் பிணைப்புகள் இரண்டும் இப்போது அச்சுவழி பிணைப்புகளாக இருக்க வேண்டும்; இதுபோன்ற இணைப்பிற்கு

வழி இல்லை (அடுத்தடுத்து உள்ள கார்பன் அணுக்களினுடைய அச்சுவழி பிணைப்புகள் எதிர்-எதிர் திசைகளில் இருப்பதுபோன்ற).



டிரான்ஸ் – டெக்கலின்

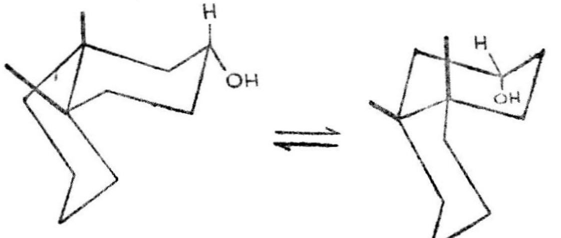
டிரான்ஸ்-டெக்கலின் ஒரு மையச் சீர்மையை (C_9-க்கும் C_{10}-க்கும் நடுவழியே) பெற்றுள்ளது ; எனவே, இம்மூலக்கூறு ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்காது. இது, மேலும் இரு மடங்கு அச்சுச் சீர்மையையும் பெற்றுள்ளது. (கிடைமட்ட வழியே C_2, C_3-க்கும் C_9, C_{10}-க்கும், மற்றும் C_7, C_6-க்கும் இடையே). எனவே, இம் மூலக்கூறின் சீர்மை எண் $=2$.

சிஸ்-டெக்கலின் சீர்மைத் தன்மையற்றது (dissymetric but not asymmetric) ; இருப்பினும், இது டிரான்ஸ்-டெக்கலினைப் போல் அல்லாமல் (வளையங்கள் பிணைக்கப்படுவது ee பிணைப்புகள் வழியேதான் இயலும் ; aa பிணைப்புகள் வாயிலாக முடியாது. எனவே, டிரான்ஸ்-டெக்கலின் கடினத் தன்மையது) சிஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனைப் போன்று இரண்டு இடை மாற்றம் பெறக்கூடிய நாற்காலி வடிவ வசங்களைப் பெற்றுள்ளது ; மேலும் பின்னது போன்றே, இதன் நாற்காலி வடிவ வசத்தினுடைய இடவல மாற்றம் இதன் ஆடி-உருவத்தை உண்டாக்குகிறது. ஆகவே, சிஸ்-டெக்கலின் சிஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சேனைப் போன்றே பிரித்தெடுக்கப்பட முடியாத ஒரு *dl* ஜோடியாக உள்ளது. சிஸ்-டெக்கலினும் ஓர் இருமடங்கு அச்சுச் சீர்மையைப் பெற்றுள்ளது; எனவே, இதன் சீர்மை எண்ணும் 2 ஆகும்.

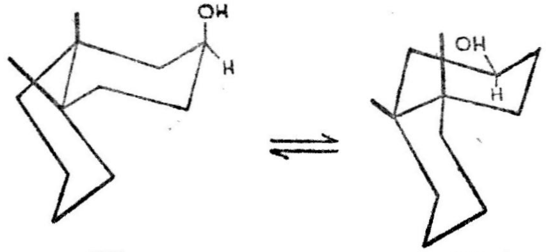
சிஸ்-2-டெக்கலால்—இவ்வடிவம், நான்கு வடிவ வசங்களை இரு ஜோடிகளாகச் சமநிலையில் பெற்றிருக்கக்கூடும். இரண்டு வடிவ வசங்கள் (IIIa, IIIb) அமைப்பு III-லிருந்து தோன்றுவன ; மற்றும் (IVa, IVb) அமைப்பு IV-லிருந்து தோன்றுவன.

அமைப்பு IIIa மற்றும் IVb-யில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி தள வழி பிணைப்புடையது ; எனவே, இவ்விரு வடிவ வசங்களும் ஏறக்குறைய ஒத்த ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளன. அமைப்பு IVa மற்றும் IIIb-யில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி அச்சுவழி பிணைப்புடையது.

எனவே, தளவழி வடிவ வசம் அச்சுவழி வடிவ வசத்தைக் காட்டிலும் அதிக நிலைத் தன்மையுடன் இருக்கும் என்ற அடிப்படையில்,



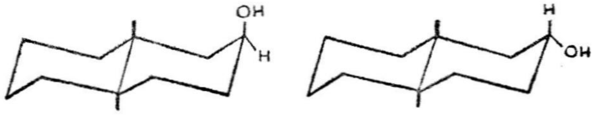
III a IV a



III b IV b

வடிவ வசங்கள் IVa, IIIb ஆகியவற்றைவிட வடிவ வசங்கள் IIIa, IVb ஆகியவையே அதிக அளவில் மூலக்கூறின் உண்மையான நிலையைக் குறிக்கும்; அதாவது, சிஸ்-2-டெக்கலாலில் உள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதி அச்சுவழி பண்பைக் காட்டிலும் தளவழி பண்பையே அதிகமாகப் பெற்றிருக்க வேண்டும். இரண்டு அச்சுவழி வடிவ வசங்களும் ஒத்த ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கவில்லை என்பதும் குறிப்பிடத் தக்கதாகும். IIIb-யில் a-OH தொகுதி இயல்பான 1 : 3-ஹைட்ரஜன் இடையீட்டுகளுடன் (C_4 மற்றும் C_9) காணப்படுகிறது; ஆனால், IVa-யில் C_4-ல் இயல்பான 1 : 3-ஹைட்ரஜன் இடையீட்டுடன் இருப்பதோடு C_8-ல் CH_2 தொகுதியுடன் அதிக 1 : 3-இடையீட்டையும் பெற்றுள்ளது. எனவே, IVa, IIIb-ஐக் காட்டிலும் குறைந்த நிலைத் தன்மையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்.

டிரான்ஸ்-2-டெக்கலால்—இவ்வடிவம், இரண்டு வடிவ வசங்களை மட்டும்தான் (V மற்றும் VI) பெற்றிருக்கக் கூடும். மேலும் e-OH வடிவ வசம் a-OH வடிவ வசத்தைக் காட்டிலும் அதிக நிலைத் தன்மையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்.



V VI

டெக்கலீன்கள் போன்றே பல்வேறு ஒட்டு வளைய அமைப்புகள் வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைக் காட்டுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, ஹைட்ரின்டனுல்கள் சிஸ், டிரான்ஸ் வடிவங்களில் நிலவியிருக்கின்றன. டெகாஹைட்ரோக்யூனேலின்களும் டெகாஹைட்ரோஐசோக்யூனேலின்களும் இவ்வாறே காணப் படுகின்றன.

வினுக்கள்

1. இரு வளையச் சேர்மங்களை எத்தனை வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்? அவை ஒவ்வொன்றிற்கும் ஓர் எடுத்துக்காட்டினைத் தருக.

2. டெக்கலினின் இரு வடிவங்கள் யாவை? அவையிரண்டும் எவ் வடிவ வசத்தில் காணப்படுகின்றன? அதற்குக் காரணம் யாது?

3. சிஸ்-, டிரான்ஸ்-டெக்கலின்களில் காணப்படும் ஆற்றல் வேற்றுமையை எவ்வாறு கணக்கிடுவாய்?

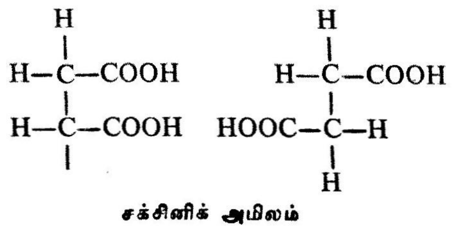
4. டிரான்ஸ்-டெக்கலின் சிஸ்-டெக்கலினைப் போன்று இடை மாற்றம் பெறுவதில்லை. இக்கூற்றை காரணத்துடன் விளக்கு.

5. டிரான்ஸ்-, மற்றும் சிஸ்-2-டெக்கலால் ஒவ்வொன்றும் எத்தனை வடிவ வசங்களைப் பெற்றிருக்கக் கூடும்? அவற்றுள் எவையெவை அதிக நிலைத் தன்மையுடன் காணப்படும்?

6. ஒட்டு வளைய அமைப்பிற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டினைக் கூறி அதன் ஸ்டீரியோ வேதியியலை விவரி.

13. வடிவ ஐசோமெரிசம்
(Geometrical Isomerism)

ஒத்த மூலக்கூறு வாய்பாட்டையும், ஒத்த அமைப்பையும், வேறுபட்ட உருவமைப்பையும், இரட்டைப் பிணைப்பையும் (அல்லது வளைய அமைப்பையும்) கொண்ட சேர்மங்கள் வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைக் காட்டுகின்றன. மலீயிக், ஃப்யூமேரிக் என்ற இரு அமிலங்களினுடைய வாய்பாடும் ஒன்றே ($C_4H_4O_4$) ; இரண்டிலும் இரட்டைப் பிணைப்பு உள்ளது. ஆனால் இவ்விரண்டும் பெரும்பாலும் எல்லா இயற்புப் பண்புகளிலும் பல வேதியியல் பண்புகளிலும் வேறுபட்டுக் காணப்படுகின்றன. இரண்டும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றவைகளாக உள்ளன. எனவே, இவ்விரு அமிலங்களும் இருவித, புறவெளி உருவமைப்புகளைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் எனக் கருதப்பட்டது. வான்ட் ஹாஃப், ஒற்றைப் பிணைப்பினால் இணைக்கப்பட்டுள்ள கார்பன் அணுக்களை, பிணைப்பை அச்சாகக் கொண்டு சுழற்ற முடியும் என்று தெரிவித்தார். சக்சினிக் அமிலத்தின் ஒரே ஒரு வடிவம் மட்டும் நிலவியிருப்பது இக் கருத்தை நிரூபிக்கிறது.



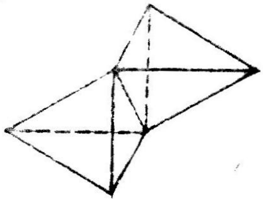
இரண்டும் ஒன்றே

சக்சினிக் அமிலம்

இங்ஙனம் ஒற்றைப் பிணைப்பில் (C—C) சுழற்சி இருப்பது போல் இரட்டைப் பிணைப்பில் சுழற்சி இல்லை எனக் கொண்டால்,

$$HOOC-CH=CH-COOH$$

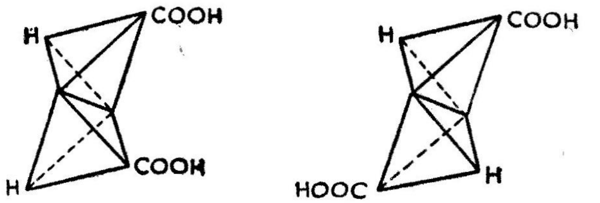
என்ற வாய்பாட்டிற்கு இருவித புறவெளி உருவமைப்புகளைக் காட்டலாம் என்ற கருத்தை வான்ட் ஹாஃப் வெளியிட்டார். இக் கருத்தின் அடிப்படையில் மலீயிக், ஃப்யூமேரிக் அமிலங்கள் ($C_4H_4O_4$) காட்டும் ஐசோமெரிச இயற்பாட்டை விளக்கலாம்.



இரண்டு நான்முகிகள் விளிம்புகளினால் இணைந்திருப்பது

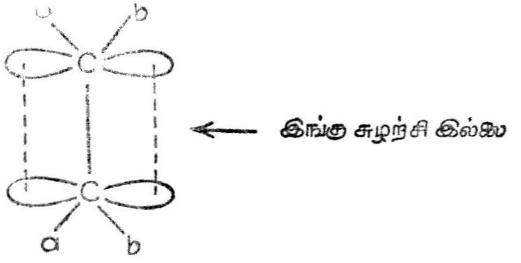
ஒரு கார்பன் மற்றொரு கார்பனுடன் இரட்டைப் பிணைப்பினால் (C=C) இணைந்திருப்பதைக் காட்டுவதற்காக, வான்ட் ஹாஃப் ஒரு நான்முகியின் விளிம்பை மற்றொரு நான்முகியின் விளிம்புடன் பொருத்திக் காட்டினார் (படத்தை கவனிக்க).

படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ள அமைப்புப்படி C=C பிணைப்பில் சுழற்சி இருக்க முடியும் என எதிர்பார்க்க முடியாது. ஒவ்வொரு நான்முகியும் அதனதன் இரண்டு முனைகளினால் மற்றொன்றைத் தொட்டுக் கொண்டிருப்பது, அவற்றின் சுழற்சிக்குத் தடையாக இருக்கக் கூடும் என்பது தெளிவு. இவ்வாறு சுழற்சி தடைபடுவதால் இரட்டைப் பிணைப்பையுடைய இரண்டு கார்பன்களுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளுக்கு இருவித உருவமைப்புகளை வழங்க முடிகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, HOOC—CH=CH—COOH வாய்பாட்டிற்கு இருவித புறவெளி உருவமைப்புகளைப் பின்வருமாறு காட்டலாம்.

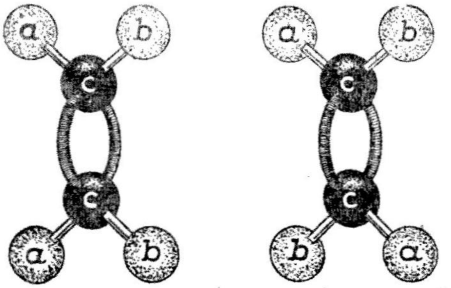


இவ்விரண்டு உருவமைப்புகளிலும், இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், இரண்டு கார்பாக்சில் தொகுதிகள் ஆகிய நான்கும் ஒரே தளத்தில் உள்ளன. இது, இரண்டு கார்பன்களுடன் இணைந்திருக்கும் எல்லா நான்கு தொகுதிகளும் வேறுபட்டிருந்தபோதும் மூலக்கூறு சீர்மைத் தன்மையுடனேயே காணப்படும் என்பதை விளக்குவதாக உள்ளது. ஆகவே, மலீயிக், ஃப்யூமேரிக் அமிலங்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றவைகளாக இருப்பதையும் இவ்வுருவமைப்பு விளக்குகிறது.

தற்காலக் கொள்கைப்படி, C=C பிணைப்பில் சுழற்சிக்குத் தடையாக இருப்பது π-பிணைப்பாகும். இதன்படி, ஒலிஃபினிக் சேர்மங்களில் இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் முக்கோண ஆர்பிட்டல்கள் கலப்பு நிலையில் (trigonal hybridisation) உள்ளன எனவே, இதில் ஒரேதள மூன்று σ-பிணைப்புகளும் மற்றும் இத் தளத்திற்குச் செங்குத்தாக கார்பனின் நான்காவது π-பிணைப்பும் உள்ளது. ஆகவே, இப்மூலக்கூறில் எல்லா அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் அமைகின்றன. இத்தளத்திற்குச் செங்குத்தாக ஒரு π-பிணைப்பு மேலேயும் மற்றொன்று கீழேயும் உள்ளன. இவ்



வமைப்பு காரணமாக ஒரு கார்பனை நிலையாக வைத்துக்கொண்டு மற்றொரு கார்பனைச் சுழற்றுவது கடினமாகிறது. எனவே, சுழற்சிக்கு வாய்ப்பில்லாத இக்கடினத் தன்மையுடைய இரட்டைப் பிணைப்பை அடுத்து, இருவித புறவெளி உருவமைப்புகள் இருக்க முடிகிறது. இதன்படி, abC=Cab என்ற வாய்பாடுள்ள சேர்மத்திற்கு புறவெளி அமைப்புகளைப் பின்வருமாறும் காட்டலாம்.



படம் 37. வடிவ ஐசோமெர்களின் மாதிரிகள்
(Models of geometrical isomers)

இங்கு காட்டப்பட்டுள்ள இரண்டு உருவமைப்புகளிலும், தொகுதிகள் மாறுபட்ட புறவெளி உருவமைப்புகளுடன் காணப்

படுகின்றன. மேலும் இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் மற்ற நான்கு தொகுதிகளும் ஒரே தளத்தில் அமைந்து காணப்படுவதால் இரண்டு உருவமைப்புகளிலுமே சீர்மைத் தன்மை காணப்படுகிறது. இந்த ஒரே தளத் தன்மையினுல் எல்லா நான்கு தொகுதிகளும் வேறுபட்டிருந்தாலும், மூலக்கூறு சீர்மைத் தன்மையைப் பெற்றிருக்கும் என அறிகிறோம். இத்தகைய ஐசோமெரிசத்தை வடிவ ஐசோமெரிசம் என்கிறோம். இரண்டு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்த ஒத்த தொகுதிகள் மூலக்கூறின் ஒரே பக்கத்தில் இருந்தால் அந்த உருவமைப்பைக் கொண்ட ஐசோமெரை சிஸ்-ஐசோமெர் என்றும், ஒத்த தொகுதிகள் மூலக்கூறின் எதிர் எதிர் பக்கங்களில் இருந்தால் அந்த உருவமைப்பைக் கொண்ட ஐசோமெரை டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் என்றும் கூறுகிறோம். இக்காரணத்தினுல், வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டை ஒருபக்க-மாறுபக்க ஐசோமெரிசம் (cis-trans isomerism) என்று கூறுவதும் உண்டு.

சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெர்களை எளிதாக இருக்கும் பொருட்டு தாளின் தளத்தின்மீது இருப்பது போலவும் காட்டலாம்.

$$\begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ a-C-b \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ b-C-a \end{array}$$

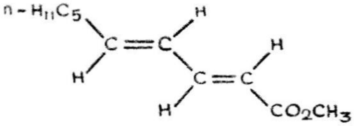
சிஸ்-ஐசோமெர் டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்

வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டை ஒரு மூலக்கூறு பெற்றிருக்க வேண்டுமானுல் அதில், C=C இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்க வேண்டும் என்றும், C=C பிணைப்பில் சுழற்சி இல்லாமல் இருக்க வேண்டும் என்றும் பார்த்தோம். இனி, இவற்றைத் தவிர வேறு என்ன நிபந்தனைகள் தேவைப்படுகின்றன எனப் பார்ப்போம். aaC=Cbb, aaC=Cbd, abC=Cab, abC=Cad ஆகிய வாய்பாடுகளைக் கவனித்தால் III மற்றும் IV ஆகிய இரண்டு மட்டும் வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைப் பெற்றிருக்கும் என அறிகிறோம்.

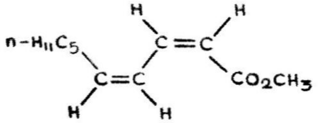
$$\begin{array}{c} a-C-a \\ \| \\ b-C-b \\ \text{I} \end{array} \qquad \begin{array}{c} a-C-a \\ \| \\ b-C-d \\ \text{II} \end{array} \qquad \begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ a-C-b \\ \text{III} \end{array} \qquad \begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ a-C-d \\ \text{IV} \end{array}$$

எனவே, ஒரு மூலக்கூறு வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைக் காட்ட வேண்டுமானுல், அதில் இரட்டைப் பிணைப்பு இருந்தால் மட்டும் போதாது; இரண்டு கார்பன்களுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளைப் பொருத்தும் வடிவ ஐசோமெரிசம் அமைந்துள்ளது என அறிகிறோம்.

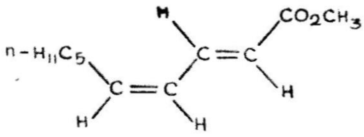
ஒரு மூலக்கூறில் வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டிற்குத் தேவையான நிபந்தனைகள் அனைத்தும் இருந்து அதில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகள் இருக்குமானால், வடிவ ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கை அதுபோன்ற ஒவ்வொரு இரட்டைப் பிணைப்புக்கும் இரண்டு என்ற அளவில் அதிகரிக்கிறது. எனவே, n வெவ்வேறு இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்ட ஓர் அமைப்பு 2^n வடிவ ஐசோமெர்களைப் பெற்றிருக்கக் கூடும் என அறிகிறோம்; n = 2-ஆக இருக்கும்போது கிடைக்கும் ஐசோமெர்கள் நான்கு. இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக ஒரு டையீனின் ஐசோமெர்கள் இங்கு காட்டப்பட்டுள்ளது.



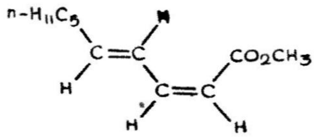
டிரான்ஸ் – டிரான்ஸ்



சிஸ் – சிஸ்



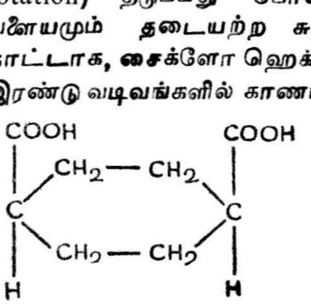
சிஸ் — டிரான்ஸ்



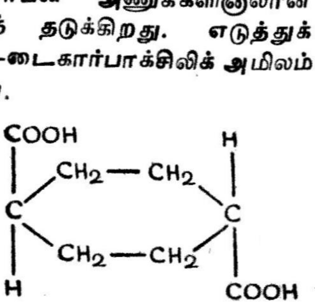
டிரான்ஸ் – சிஸ்

ஒரு டையீனில் வடிவ ஐசோமெரிசம்

வளையச் சேர்மங்களும் வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைக் காட்டுகின்றன. இவ்வகைச் சேர்மங்களின் வளைய அமைப்பை ஒலிஃபினிக் சேர்மங்களிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்புடன் ஒப்பிடலாம். இரட்டைப் பிணைப்பு தடையற்ற சுழற்சியைத் (free rotation) தடுப்பது போலவே கார்பன் அணுக்களினாலான வளையமும் தடையற்ற சுழற்சியைத் தடுக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சைக்ளோ ஹெக்சேன் 1, 4-டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம் இரண்டு வடிவங்களில் காணப்படுகிறது.



சிஸ் – ஐசோமெர்



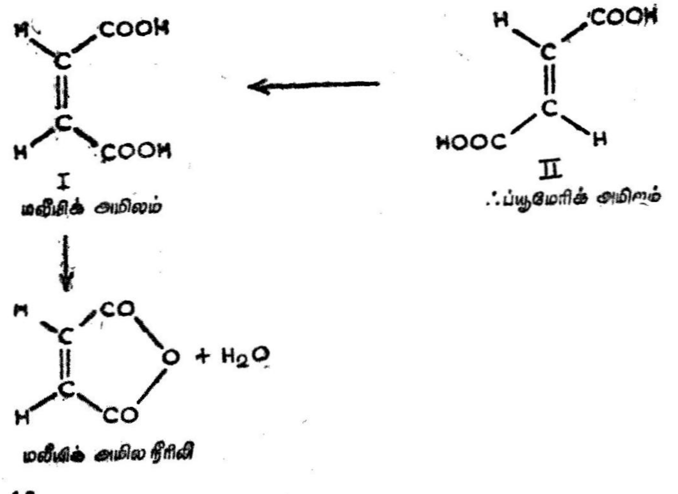
டிரான்ஸ் – ஐசோமெர்

வடிவ ஐசோமெர்களின் உருவமைப்பை நிர்ணயித்தல்

வடிவ ஐசோமெர்களின் உருவமைப்பை நிர்ணயிக்கப் பொதுவான முறை எதுவும் கிடையாது ; நடைமுறையில் பல முறைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. பயன்படுத்தும் முறை எடுத்துக்கொள்ளும் சேர்மத்தின் தன்மையைப் பொருத்து அமைகிறது. இங்கு சில முக்கியமான முறைகளைக் கவனிப்போம்.

(1) வளைய நீரிலி உண்டாதல் (Formation of cyclic anhydride): ஒரு மூலக்கூறில், வினைபுரியும் தொகுதிகள் அருகில் இருந்தால் மூலக்கூறு உட்சார்ந்தவினை எளிதில் நடைபெறும் என்ற கருத்தை முதன் முதலில் தெரிவித்தவர் விஸ்லிஸெனஸ் ஆவர். அதாவது ஒரு மூலக்கூறில் வினைபுரியும் இரண்டு தொகுதிகள் அருகாமையில் இருந்தால், திறந்த அமைப்பையுடைய மூலக்கூறு வளைய அமைப்பைப் பெறுவது எளிதில் நடைபெறும் என்பதாகும்.

(a) மலீயிக் மற்றும் ஃப்யூமேரிக் ஆகிய இரண்டு அமிலங்களில் மலீயிக் அமிலம் மட்டும்தான் சூடு செய்யும்போது எளிதில் அதன் நீரிலியைத் தருகிறது. மாருக, ஃப்யூமேரிக் அமிலத்தை நன்ருக அதிக வெப்பநிலைக்குச் சூடு செய்தால் அதன் நீரிலியைத் தராமல் மலீயிக் அமிலத்தின் நீரிலியைத் தருகிறது. எனவே, மேற்குறிப்பிட்ட கருத்துப்படி, I மலீயிக் அமிலத்தையும், II ஃப்யூமேரிக் அமிலத்தையும் குறிக்கும். எனவே, மலீயிக் அமிலத்தில் கார்பாக்சில் தொகுதிகள் ஒரே பக்கத்தில் அருகாமையிலும் ஃப்யூமேரிக் அமிலத்தில் எதிர் எதிர் பக்கங்களிலும் இருக்க வேண்டும் என அறிகிரேம். ஃப்யூமேரிக் அமிலமும், மலீயிக் அமிலம் உண்டாக்கும் அதே நீரிலியை அதிக வெப்பநிலையில்



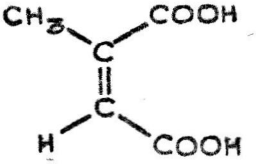
I
மலீயிக் அமிலம்

II
ஃப்யூமேரிக் அமிலம்

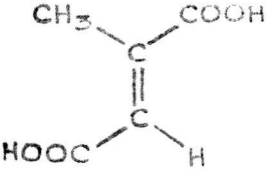
மலீயிக் அமில நீரிலி

தருவதால், சூடு செய்யும்போது ஃப்யூமேரிக் அமிலம் சிஸ்-ஐசோமெராக, அதாவது மலீயிக் அமிலமாக மாற்றம் அடைந்து இருக்கக் கூடும் என்று கருதப்படுகிறது.

(b) சிட்ரகானிக் அமிலம் எளிதில் வளைய நீரிலியை உண்டாக்குகிறது; இதன் வடிவ ஐசோமெரான மெசகானிக் அமிலமும் இதே நீரிலியை உண்டாக்குகிறது; ஆனால் நீரிலி உண்டாவது அவ்வளவு எளிதில் நடப்பது இல்லை. எனவே, சிட்ரகானிக் அமிலம் சிஸ்-ஐசோமெராகவும், மெசகானிக் அமிலம் டிரான்ஸ்-ஐசோமெராகவும் இருக்க வேண்டும்.

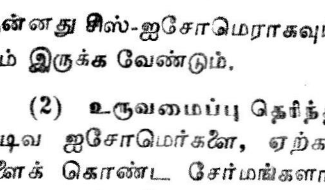


சிட்ரகானிக் அமிலம்

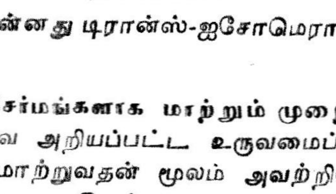


மெசகானிக் அமிலம்

(c) ஹெக்சாஹைட்ரோ டெரிதேலிக் அமிலம் இரண்டு வடிவங்களைப் பெற்றுள்ளது. அவற்றுள் ஒன்று வளைய நீரிலியைத் தருகிறது. மற்றொன்று வளைய நீரிலியைத் தருவதில்லை. எனவே,



சிஸ் அமிலம்

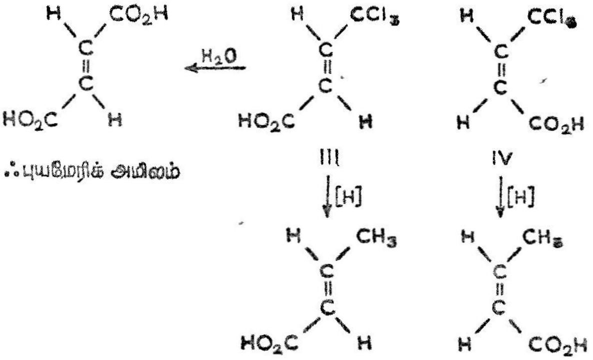


டிரான்ஸ் அமிலம்

முன்னது சிஸ்-ஐசோமெராகவும் பின்னது டிரான்ஸ்-ஐசோமெராகவும் இருக்க வேண்டும்.

(2) உருவமைப்பு தெரிந்த சேர்மங்களாக மாற்றும் முறை: வடிவ ஐசோமெர்களை, ஏற்கனவே அறியப்பட்ட உருவமைப்புகளைக் கொண்ட சேர்மங்களாக மாற்றுவதன் மூலம் அவற்றின் உருவமைப்புகளை அறிய முடிகிறது. இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாக, குரோட்டானிக் அமிலத்தின் இரண்டு வடிவங்களை எடுத்துக்கொள்வோம்; இவற்றுள் ஒன்றை குரோட்டானிக் அமிலம் (உருகு நிலை 72°) என்றும், மற்றொன்றை ஐசோகுரோட்டானிக் அமிலம் (உ. நி. 15·5°) என்றும் கூறுகிறோம்.

இப்போது இரண்டு டிரைகுளோரோகுரோடானிக் அமிலங்கள் (III மற்றும் IV) உள்ளன; நீராற் பகுப்பின்போது இவற்றுள்



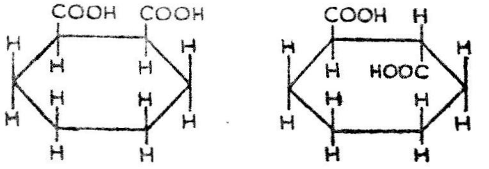
ஃபுயமேரிக் அமிலம்   III   IV   V   VI

குரோடானிக் அமிலம்   ஐசோகுரோடானிக் அமிலம்

ஒன்று ஃப்யூமேரிக் அமிலத்தைத் தரவல்லதாக உள்ளது. எனவே, இந்த டிரைகுளோரோகுரோடானிக் அமிலம் டிரான்ஸ்-ஐசோமெராக, III, இருக்க வேண்டும்; ஆகவே மற்றொன்று, IV, சிஸ்-ஐசோமெராகும்; இவ்விரண்டு டிரைகுளோரோகுரோடானிக் அமிலங்களையும் சோடியம் இரசக் கலவை—நீர், அல்லது சிங்க்—அசெட்டிக் அமிலம் கொண்டு ஒடுக்கம் பெறச் செய்யலாம். ஒடுக்கத்தின் போது, III, குரோடானிக் அமிலத்தையும், V, IV, ஐசோகுரோடானிக் அமிலத்தையும், VI, தருகின்றன. ஆகவே, குரோடானிக் அமிலம் டிரான்ஸ்-ஐசோமெராகவும், ஐசோகுரோடானிக் அமிலம் சிஸ்-ஐசோமெராகவும் இருக்க வேண்டும்.

(3) ஒளி சுழற்றும் தன்மை முறை: வடிவ ஐசோமெர்களின் பல ஜோடிகளில் ஒன்று ஒளி சுழற்றும் தன்மைக்கு வேண்டிய தேவைகளைப் பெற்றிருக்கும்; மற்றொன்று பெற்றில்லாமல் இருக்கும். இதுபோன்றஎடுத்துக்காட்டுகளில், ஒரு வடிவ ஐசோமெரைச் சிறப்பாக பிரித்தெடுக்க முடிவது அதன் உருவமைப்பை நிர்ணயிக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, இரண்டு ஹெக்சாஹைட்ரோதேலிக் அமிலங்கள் உள்ளன; சிஸ் வடிவம் ஒரு சீர்மைத் தளத்தைப் பெற்றுள்ளது; எனவே, இது ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றது. டிரான்ஸ் வடிவம் எவ்வித சீர்மைப் பண்புகளையும் பெற்றிருக்க

வில்லை ; எனவே, இது பிரித்தெடுக்கக் கூடியதாக இருக்க வேண்டும் ; உண்மையில் இது பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளது.



சிஸ் – வடிவம்
ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றது

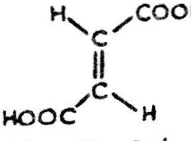
டிரான்ஸ் – வடிவம்
ஒளி சுழற்றும் தன்மையது

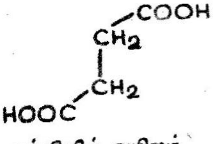
(4) இருமுனை திருப்புத்திறன் (Method of dipole moment) : டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் அதிக சீர்மைத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது. சிஸ்-ஐசோமெர் சீர்மைத் தன்மையற்றது. ஆகவே சிஸ்-ஐசோமெர் அதிக இருமுனை திருப்புத்திறனையும், டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் மிகக் குறைந்த அல்லது பூஜ்ஜிய இருமுனை திருப்புத்திறனையும் பெற்றிருக்க வேண்டும் என எதிர்பார்க்கிறோம்; ஏனெனில், டிரான்ஸ்-ஐசோமெரில் தொகுதிகளின் இருமுனை திருப்புத்திறன்கள் சமமான அளவில் எதிர் எதிர் திசைகளில் செயல்படும். எடுத்துக்காட்டாக, abC=Cab வகையைச் சேர்ந்த ஒரு சேர்மத்தில் C—a தீவிர பிணைப்பு திருப்புத்திறனையும் C—b திருப்புத்திறனைப் பெற்றில்லாமலும் இருப்பின், சிஸ்-ஐசோமெர் மிகுதியான அளவிற்கு மொத்தத்தில் இருமுனை திருப்புத்திறனைப் பெற்றிருக்கும். மாறாக, சீர்மைத் தன்மை கொண்ட டிரான்ஸ்-ஐசோமெரில் பிணைப்பு திருப்புத்திறன்கள் ஒன்றிற்கு ஒன்று எதிராகச் செயல்படுகின்றன; எனவே, மொத்தத்தில் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரின் இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியமாக உள்ளது. சான்றாக, சிஸ்-1, 2-டைகுளோரோ-, சிஸ்-1, 2-டைபுரோமோ- மற்றும் சிஸ்-1, 2-டைஅயோடோ எத்திலீன் ஆகியவற்றின் இருமுனை திருப்புத்திறன்கள் முறையே 1·89, 1·35 மற்றும் 0·75D ஆகும்; ஆனால் இவை மூன்றிற்கும் உரிய டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்களின் இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியமாக இருக்கிறது. ஆகவே, இருமுனை திருப்புத்திறனில் காணப்படும் இவ் வேற்றுமை உருவமைப்பை அறிவதற்கு உதவும் என்பது தெளிவு.

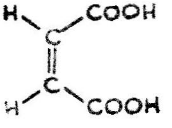
எத்திலீன் அமைப்பில் பதிலீடு பெற்றுள்ள தொகுதிகளில் ஏதேனும் ஒன்று எலெக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதியாகவும் மற்றொன்று எலெக்ட்ரான் கவரும் தொகுதியாவும் இருப்பின், இருமுனை திருப்புத்திறன்களின் மதிப்பு கூட்டுத் தொகையாக இருக்கும். இதுபோன்ற தொகுதிகளைக்கொண்ட சேர்மங்களில்

டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் அதிக திருப்புத்திறனைப் பெற்றிருக்கும் (டிரான்ஸ்-ஐசோமெரில் இருமுனைகள் இணையாக உள்ளன; எனவே, மொத்த மதிப்பு முழுமையாக, கூட்டுத் தொகைக்குச் சமமாகும்). எடுத்துக்காட்டு: 1-குளோரோ-1-புரொப்பீன் $ClCH = CHCH_3$. சிஸ், $\mu = 1{\cdot}71D$; டிரான்ஸ், $\mu = 1{\cdot}97D$.

(5) **திண்மக் கரைசல்கள் உண்டாகும் முறை (Method of formation of solid solutions)**: ஒலிஃபீனிக் பிணைப்புக் காரணமாக வடிவ ஐசோமெரிச பண்பைப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களில், டிரான்ஸ்-ஐசோமெரின் வடிவம் அதற்குரிய பூரித சேர்மத்தின் வடிவத்துடன் ஒத்துள்ளது; மாறாக, சிஸ்-ஐசோமெரின் வடிவம் வேறுபட்டுள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, ஃப்யூமெரிக் மற்றும் சக்சினிக் அமிலங்களின் வடிவங்கள் ஒத்துள்ளன; ஆனால், மலீயிக் அமிலத்தின் வடிவம் சக்சினிக் அமிலத்தின் வடிவத்திலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது.


ஃப்யூமெரிக் அமிலம்


சக்சினிக் அமிலம்


மலீயிக் அமிலம்

ஒத்த பருமனையும், ஒத்த வடிவத்தையும் கொண்ட மூலக்கூறுகள் திண்மக் கரைசல்களை உண்டாக்கக் கூடியவைகளாக உள்ளன. சான்றாக, ஃப்யூமெரிக் அமிலம் சக்சினிக் அமிலத்துடன் திண்மக் கரைசலை உண்டாக்குகிறது; மாறாக, மலீயிக் அமிலம் சக்சினிக் அமிலத்துடன் திண்மக் கரைசலை உண்டாக்குவதில்லை. எனவே, இது மலீயிக், ஃப்யூமெரிக் அமிலங்களின் உருவமைப்பை நிர்ணயிக்க வழி வகுக்கிறது.

(6) **பிரிகை வீதம் (Degree of dissociation)**: இரு காரத்துவ எத்திலினிக் அமில அயனி வலிவுகள் (acid strengths) உருவமைப்பைச் சார்ந்து காணப்படுகின்றன. மலீயிக், ஃப்யூமெரிக் ஆகிய இரு அமிலங்களின் பிரிகை வீதத்தைக் கண்டறிந்து ஆய்ந்து பார்த்தால், மலீயிக் அமிலத்தில் இரண்டு —COOH தொகுதிகளும் ஒரே பக்கத்தில் இருக்க வேண்டும் என அறியப்படுகிறது. டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் இரண்டு படிகளில் பிரிகை அடைகின்றன. மலீயிக் அமிலத்திற்கு முதல் படி பிரிகை வீதம் இரண்டாவது படி பிரிகை வீதத்தைவிட மிக அதிகமாக உள்ளது; இவ்வாறு இருக்க வேண்டுமானால், மலீயிக் அமிலம் சிஸ் உருவமைப்பைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். ஏனெனில், இரண்டு —COOH தொகுதிகளும் மூலக்கூறின் ஒரே பக்கத்தில் இருப்பின், ஒரு —COOH தொகுதியிலிருந்து

ஹைட்ரஜன் பிரிகை அடைவதை, அதனருகிலுள்ள இரண்டாவது —COOH தொகுதியிலுள்ள C=O-வினுடைய இரு முனையின் விளைவால் உண்டாகும் நிலை மின்விசை ஊக்குவிக்கக் கூடியதாக இருக்கும். இதன் காரணமாக முதல் படியில் மலீயிக் அமிலத்தின் பிரிகை வீதம், K_1 அதிகமாகக் காணப்படும். மேலும் சிஸ் உருவமைப்பில் ஒரு —COOH தொகுதியிலிருந்து புரோட்டான் விடுபட்டதும் உண்டாகும் எதிர் மின்சுமை கொண்ட அயனி, CO_2^- அருகிலுள்ள —COOH தொகுதியிலிருக்கும் ஹைட்ரஜன்மீது கவர்ச்சி விசையைக் காட்டக்கூடுமாதலால், இது இரண்டாவது படியில் ஹைட்ரஜன் பிரிகை அடைவதைத் தடை செய்கிறது. எனவே, இரண்டாவது படியில் சிஸ் அமிலத்தின் பிரிகை வீதம் K_2 மிகக் குறைவாக இருக்கிறது. மாறாக, ஃப்யூமேரிக் அமிலத்திற்கு முதல் படி பிரிகை வீதத்திற்கும், இரண்டாவது படி பிரிகை வீதத்திற்கும் அதிக வித்தியாசம் இல்லை; இதற்குக் காரணம் இம் மூலக்கூறில் இரண்டு — COOH தொகுதிகளும் எதிர் எதிர் பக்கங்களில் இருப்பதேயாகும்.

மலீயிக் அமிலம் (சிஸ்)—$K_1 = 1{\cdot}3 \times 10^{-2}$; $K_2 = 3{\cdot}2 \times 10^{-7}$
ஃப்யூமேரிக் அமிலம் (டிரான்ஸ்)—$K_1 = 1{\cdot}0 \times 10^{-3}$; $K_2 = 3{\cdot}2 \times 10^{-5}$

ஒரு காரத்துவ அமிலங்களில், வடிவ ஐசோமெர்களுக்கு இடையே மிகக் குறைந்த அளவில் வித்தியாசங்கள் காணப்படுகின்றன. பொதுவாக, சிஸ்-ஐசோமெர் அதிக அயனி வலிவுடையதாக இருக்கிறது; ஆனால் வித்தியாசம் அதிக அளவில் காணப்படுவதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, சிஸ்-குரோடானிக் அமிலத்தின் $pK_a = 4{\cdot}44$; மாறாக, டிரான்ஸ்-ஐசோமெரின் $pK_a = 4{\cdot}70$. இவ் வித்தியாசம் சிஸ் மற்றும்- டிரான்ஸ்-சின்னமிக் அமிலங்களிடையே சிறிது அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. இச் சிறிய வித்தியாசங்களுக்கு கொள்ளிட உடனிசைவுத் (steric inhibition of resonance) தடை காரணமாக இருக்கலாம் எனக் கருதப்படுகிறது.

$$\underset{\displaystyle\mid\atop\displaystyle OH}{RCH{=}CH{-}C{=}O} \leftrightarrow \underset{\displaystyle\mid\atop\displaystyle OH}{R\overset{+}{C}H{-}CH{=}C{-}O^-}$$

போன்ற உடனிசைவு அமிலத்தின் நேர் அயனியில் (anion) இருப்பதைவிட அமிலத்திலேயே இருப்பது அதிக முக்கியம் வாய்ந்ததாக உள்ளது. (இது நேர் அயனியில் கார்பாக்சில் கார்பனுடைய ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின்மீது இரண்டு எதிர் மின்சுமைகள் சேகரமடையும்படி செய்யும்). எனவே, இதுபோன்ற உடனிசைவுக் காரணமாக நேர் அயனியைவிட அமிலம் அதிக அளவிற்கு

நிலைப்புத் தன்மையைப் பெறுகிறது. இவ்வுடனிசைவு அமிலத்தின் அயனி வலிவைக் குறையச் செய்கிறது. உடனிசைவு தடைபடும் போது அமிலம் அதிக அயனி வலிவைப் பெறுகிறது. இவ்விளைவு குரோடானிக் அமிலத்தில் இருப்பதைவிட சின்னமிக் அமிலத்தில் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது; ஏனெனில், சின்னமிக் அமிலத்தில் பென்சீன் வளையமும் உடனிசைவில் பங்கு பெறுகிறது. உடனிசைவின் மொத்த விளைவு (எனவே அதன் தடை) அதிகமடைகிறது.

(7) நிலைப்புத் தன்மையும் மூலக்கூறு எரிதல் வெப்பமும் (Stability and heat combustion): ஃப்யூமேரிக் அமிலம் மலீயிக் அமிலத்தைவிட அதிக உருகு நிலையையும், அதிக அடர்த்தியையும் குறைந்த கரைதிறனையும் பெற்றுள்ளது. இது ஃப்யூமேரிக் அமிலத்தின் அமைப்பு மலீயிக் அமிலத்தின் அமைப்பைவிட அதிக நிலையானதாக இருக்கவேண்டும் என்பதைக் காட்டுகிறது. டிரான்ஸ்-ஐசோமெரில் ஒத்த தொகுதிகள் மூலக்கூறின் இரு பக்கங்களிலும் சமனாக இருக்கக் கூடுமாதலால், இக்கருத்தும், சிஸ்-ஐசோமெரைவிட டிரான்ஸ்-ஐசோமெரே அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடன் இருக்க வேண்டும் என்பதை வலியுறுத்துகிறது. எனவே, நிலை மாறும் (labile) அமைப்பைக் கொண்ட சிஸ்-ஐசோமெர் அதிக ஆற்றலைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். இதன் காரணமாக இது எரியும்போது அதிக ஆற்றலை வெளியிட வேண்டும்; மூலக்கூறு எரிதல் வெப்பம் டிரான்ஸ்-ஐசோமெருக்கு இருப்பதைவிட சிஸ்-ஐசோமெருக்கு அதிகமாக இருக்கவேண்டும். மலீயிக் அமிலம் ஃப்யூமேரிக் அமிலத்தைவிட 7 கி. கலோரிகள் அளவிற்கு அதிக மூலக்கூறு எரிதல் வெப்பத்தைப் பெற்றுள்ளது. எனவே, மலீயிக் அமிலம் சிஸ்-ஐசோமெரையும், ஃப்யூமேரிக் அமிலம் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரையும் குறிக்கும்.

(8) உருகு நிலை, கொதி நிலை, அடர்த்தி மற்றும் ஒளிவிலகல் எண்: டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் சிஸ்-ஐசோமெரைவிட அதிக சீர்மைத் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதால், அதன் மூலக்கூறுகள் படிகக் கூடு (crystal lattice) அமைப்பில் மிகவும் நெருக்கமாக எளிதின் சேர்ந்து காணப்படுகின்றன. எனவே, மூலக்கூறுகள் இடைப்பட்ட கவர்ச்சி இவ்வடிவில் அதிகமாக இருக்கும். மாறாக, சிஸ்-ஐசோமெரின் படிகக் கூடு அமைப்பில் மூலக்கூறுகளிடையே குறைந்த நெருக்கமே எதிர்பார்க்கப்படுவதால், அதில் மூலக்கூறுகளிடையே குறைவான கவர்ச்சியே இருக்கும் என்பது தெளிவு. படிகக் கூடு அமைப்பு உருக்குலைகிறபோது உள்ள வெப்பநிலை அதன் உருகு நிலையைக் குறிப்பதாக இருப்பதால், மூலக்கூறுகளிடையே அதிகக்

கவர்ச்சி இருப்பின் உருகு நிலையும் அதிகமாக இருக்கும். ஆகவே, மூலக்கூறுகளிடையே அதிகக் கவர்ச்சியைக் கொண்ட டிரான்ஸ்-ஐசோமெர், சிஸ்-ஐசோமெரைவிட அதிக உருகு நிலையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். எனவே, இதன் அடிப்படையில் வடிவ ஐசோமெர்களின் உருவமைப்பை நிர்ணயிக்கலாம். சான்றாக, ஃபயூமேரிக் அமிலம் (உ. நிலை 300°) மலீயிக் அமிலத்தைவிட (உ. நிலை 130°) அதிக உருகு நிலையைப் பெற்றுள்ளது. எனவே, ஃப்யூமேரிக் அமிலம் டிரான்ஸ்-ஐசோமெராகவும், மலீயிக் அமிலம் சிஸ்-ஐசோமெராகவும் இருக்க வேண்டும் என அறிகிறோம். இக் கருத்தை வலியுறுத்தும் பொருட்டு பல எடுத்துக்காட்டுகள் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

வடிவ ஐசோமெர்களின் உருகு நிலைகள்

சேர்மம்	சிஸ்	டிரான்ஸ்
சின்னமிக் அமிலம்	68°	133°
குரோடானிக் அமிலம்	15°	72°
ஒலீயிக் அமிலம்	16°	51°
1,2-டைகுளோரோ எத்திலீன்	−80·5°	−50°
1,2-டைபுரோமோ எத்திலீன்	−53°	−6.5°
1,2-டைஅயோடோ எத்திலீன்	−14°	+72°
ஸ்டில்பீன்	1°	125°
2-புயூட்டீன்	−139°	−106°

மேற்கண்டவற்றைத் தவிர, கொதி நிலை, அடர்த்தி, ஒளி விலகல் எண், கரைதிறன் போன்ற இயற்புப் பண்புகளைக் கொண்டும் எடுத்துக்கொண்ட சேர்மம் சிஸ், டிரான்ஸ் ஆகிய இரு உருவமைப்புகளில் எந்த உருவமைப்பைப் பெற்றுள்ளது என அறியலாம். இவ்வியற்புப் பண்புகளின் மதிப்புகள் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரைவிட சிஸ்-ஐசோமெருக்கு அதிமாக உள்ளன. இதற்கு சில விதி விலக்குகளும் உள்ளன என்பதைக் கவனத்தில் கொள்ள வேண்டும்.

(9) புறஊதா நிறநிரல் (Ultraviolet spectra): abC=Cbc ஒலிஃபீனிக் சேர்மங்களின் சிஸ்-மற்றும் டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்கள் உட்கவர் நிறநிரலில் (absorption spectrum) வேற்றுமையைக் காட்டுகின்றன. இவ்வகைச் சேர்மங்களில் தொகுதிகள் a மற்றும் c ஒலிஃபினிக் அமைப்புடன் உடனிசைவு இடையீட்டில் (resonance

interaction) பங்கு பெறலாம். உடனிசைவு இடையீடு பாலின் வகை, C=C=C−C, ஸ்டைரீன் வகை, $C=C—C_6H_5$, அல்லது α-, β-அபூரித கார்பனைல் வகையாக, C=C—C=O இருக்கலாம். அட்டவணையில் சில எடுத்துக்காட்டுகள் தரப்பட்டுள்ளன. இவற்றுள் பெரும்பாலான சேர்மங்களின் சிஸ்-ஐசோமெர்கள் உச்ச உட்கவர்தலை (maximum absorption) டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்களைவிடச் சிறிது குறுகிய அலைநீளங்களிலேயே (shorter wave-length) பெற்றுள்ளன; மற்றும் எல்லா எடுத்துக்காட்டுகளிலும் சிஸ்-ஐசோமெர்களின் அழிவு எண் (extinction coefficient) டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்களுக்கு உரியதைவிட மிகவும் குறைவாக உள்ளன. அழிவு எண் குறைவு என்பது குறைந்த உட்கவர் செறிவைக் குறிக்கும். இவ்வடிவ ஐசோமெர்களின் புறஊதா நிற நிரல் சிறப்பியல்புகள் வேற்றுமைக்குக் கொள்ளிட உடனிசைவுத்

சேர்மம்	λ உச்ச	ε உச்ச
டிரான்ஸ்-ஸ்டில்பீன்	2955	29,000
சிஸ்-ஸ்டில்பீன்	2800	10,500
டிரான்ஸ்-α-மீத்தைல் ஸ்டில்பீன்	2700	20,100
சிஸ்-α-மீத்தைல் ஸ்டில்பீன்	2600	11,900
டிரான்ஸ்-1-ஃபீனைல் புயூட்டாடையீன்	2800	28,300
சிஸ்-1-ஃபீனைல் புயூட்டாடையீன்	2650	14,000
டிரான்ஸ்-சின்னமிக் அமிலம்	2950	27,000
சிஸ்-சின்னமிக் அமிலம்	2800	13,500
டிரான்ஸ்-அசோபென்சீன்	3190	20,000
சிஸ்-அசோபென்சீன்	3240	15,000
டைமீத்தைல் ஃபூமேரேட்	2140	34,000
டைமீத்தைல் மலீயேட்	1980	26,000

தடை முக்கிய காரணமாக இருக்கும் எனக் கருதப்படுகிறது. இக்கருத்தினை விளக்கும் பொருட்டு ஸ்டில்பீன் சேர்மத்தை $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ எடுத்துக்கொள்வோம். டிரான்ஸ்-ஸ்டில்பீன் ஒருதள அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது; எனவே, இரட்டைப் பிணைப்பிற்கும் ஃபீனைல் வளையங்களுக்கும் இடையேயான உடனிசைவு உச்ச நிலையை எய்துகிறது (மூலக்கூறின் எல்லா அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருந்தால்தான் உடனிசைவு நிகழும்). மாறாக, சிஸ்-ஐசோமெரில் ஒருதள அமைப்பு மிகவும் நெருக்கமுடையதாக இருக்கும். இதன் காரணமாக, மிகையான

வான்டர் வால்ஸ் விலக்கு விசைகளைத் தவிர்க்கும் பொருட்டு இரண்டு பென்சீன் வளையங்களும் எத்திலீனிலுடைய இரட்டைப் பிணைப்புத் தளத்தினின்று கணிசமான கோண அளவிற்குத் திருப் பப்பட வேண்டும். எனவே, சிஸ்-ஸ்டில்பீன் குறைந்த உடனிசைவு ஆற்றலைப் (resonance energy) பெற்றிருக்கும்; நிலைப்புத் தன்மை யும் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரைவிடக் குறைவாகவே இருக்கும். இக் கொள்ளிட உடனிசைவுத் தடையின் விளைவு, கீழ்மட்ட நிலையில் (ground state) இருப்பதைவிட ஒளி கிளர்வுற்ற நிலையில் (photo-excited) மிகவும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாக உள்ளது. சிஸ்-ஐசோமெருக்கும் டிரான்ஸ்-ஐசோமெருக்கும் ஆற்றல் மட்டங் களில்காணப்படும் வித்தியாசம் கீழ்மட்ட நிலையில் இருப்பதைவிடக் கிளர்வுற்ற நிலையில் அதிகமாக உள்ளது. இதன் விளைவாக எலெக்ட்ரான் மாற்றம் நிகழ சிஸ்-ஐசோமெருக்கு அதிக ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது; மேலும் $\lambda = hc/\Delta E$ என்றிருப்பதால், சிஸ்-ஐசோமெர் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரைவிடக் குறைந்த அலைநீள ஒளியை உட்கவர்கிறது.

(10) புறச்சிவப்பு மற்றும் ராமன் நிறநிரல் (Infrared and Raman spectra): வடிவ ஐசோமெர்களின் புறச்சிவப்பு நிற நிரலில், 1650 செ.மீ.$^{-1}$ பகுதியிலும் ($C=C$ நீட்சி) 970, 690 செ.மீ.$^{-1}$ பகுதிகளிலும் ($=C-H$ தளத்திற்கு வெளிப்பட்ட அதிர்வு) வேற்றுமைகள் காணப்படுகின்றன. புறச்சிவப்பு உட்கவர்தல் நடைபெற வேண்டுமானால், மூலக்கூறு அதிர்வு (frequency) மூலக் கூறின் இருமுனை திருப்புத்திறனில் மாற்றத்தை உண்டாக்க வேண்டும். இது போன்ற மாற்றம் டிரான்ஸ்-1, 2-டைகுளோரோ எத்திலீனில் உண்டாவது இல்லை; ஏனெனில் இம் மூலக்கூறின் இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியமாகும்; அதிர்வின் போதும் இம்மதிப்பு மாறாமல் பூஜ்ஜியமாகவே உள்ளது. இக்காரணத்தி னால், டிரான்ஸ்-1, 2-டைகுளோரோ எத்திலீன், புறச்சிவப்பு நிறநிரலில் எவ்வித இரட்டைப் பிணைப்பு நீட்சி அதிர்வையும் தோற்றுவிப்பது இல்லை. (ஆனால், இவ்வதிர்வின் காரணமாக ராமன் நிறநிரலில் 1577 செ.மீ.$^{-1}$ பகுதியில் செறிந்த உட்கவர்தல் நிகழ்கிறது.) மாறாக, சிஸ்-1, 2-டைகுளோரோ எத்திலீன் 1590 செ.மீ.$^{-1}$ பகுதியில் செறிந்த உட்கவர்தலைக் காட்டுகிறது. இது போன்ற வேற்றுமைகள் ஃப்யூமேரிக், மலீயிக் அமிலங்களிடையே யும் மற்றும் டிரான்ஸ்-,சிஸ்-ஹெக்சீன், $C_2H_5CH=CHC_2H_5$ சேர்மங்களுக்கு இடையேயும் காணப்படுகின்றன. எத்திலீனில் பதிலீடு நிகழ்வது டிரான்ஸ்-ஐசோமெரிலும் சிறிது இருமுனை திருப்புத்திறன் இருக்கும்படி சீர்மையற்று இருப்பின், இவ்வேற்று மைகள் குறைந்து காணப்படுகின்றன. சான்றாக, டிரான்ஸ்-

2-ஹெக்சீன், $CH_3CH=CHC_3H_7$, 1670 செ.மீ.$^{-1}$ பகுதியில் C=C நீட்சி அதிர்வைக் காட்டுகிறது. இது 1656 செ.மீ.$^{-1}$ பகுதியில் சிஸ்-2-ஹெக்சீன் காட்டும் C=C நீட்சி அதிர்வைக் காட்டிலும் மிகக் குறைந்த செறிவுடையதாக உள்ளது. குரோட்டானிக் அமிலம் போன்று டிரான்ஸ்-ஐசோமெருக்குத் தீவிர இருமுனை திருப்புத்திறனைக் கொண்ட சேர்மங்களிலும் செறிந்த C=C உட்கவர்தல் காணப்படுகிறது.

தளத்திற்கு வெளிப்பட்ட C—H அதிர்வும் 1, 2-டை பதிலீட்டு ஒலிஃபீன்களின் சிஸ்-, டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்களை வேறுபடுத்திக் காண உதவுகிறது. டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்கள் ஒளியைப் பெரிதும் 895—990 செ.மீ.$^{-1}$ பகுதியில் உட்கொள்கின்றன. எடுத்துக் காட்டுகள் :

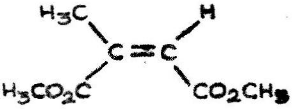
டிரான்ஸ்-2-புயூட்டீன்— 964 செ.மீ.$^{-1}$
டிரான்ஸ்-1-குளோரோ-1-புரொப்பீன்—930 செ.மீ.$^{-1}$
டிரான்ஸ்-1, 2, டைகுளோரோ எத்திலீன்—895 செ.மீ.$^{-1}$

சிஸ்-ஐசோமெர்கள் இப்பகுதிகளில் பெரும்பாலும் உட்கவர்தலைப் பெற்றில்லாமல் இருக்கின்றன. மாறாக, 675—730 செ.மீ. பகுதியில் ஓர் உட்கவர் பட்டையைக் காட்டுகின்றன. எடுத்துக் காட்டுகள் :

சிஸ்-2-புயூட்டீன் —674 செ.மீ.$^{-1}$
சிஸ்-1-குளோரோ-1-புரோப்பீன்—675 செ.மீ.$^{-1}$
சிஸ்-1, 2 டைகுளோரோ எத்திலீன்—697 செ.மீ.$^{-1}$

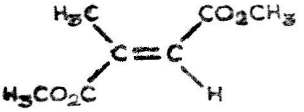
(11) அணுக்கரு காந்த உடனிசைவு நிறநிரல் (Nuclear magnetic resonance spectra): மோனோ பதிலீட்டு ஒலிஃபீன்களின், R—CH = CH_2NMR, நிறநிரலை ஆய்ந்து பார்த்தால், இணையும் மாறிலியில் (coupling constant) சிஸ்-புரோட்டான்களுக்கும் டிரான்ஸ்-புரோட்டான்களுக்கும் இடையே குறிப்பிடத் தகுந்த அளவிற்கு வித்தியாசம் இருப்பது தெரியவருகிறது. முக்கியமாக இணையும் மாறிலிகள் சிஸ்-புரோட்டான்களுக்கு 8—11 c.p.s.-ஆகவும் டிரான்ஸ்-புரோட்டான்களுக்கு 17—18 c.p.s.-ஆகவும் உள்ளன. இதுபோன்ற வேற்றுமைகள் aCH = CHb வகையைச் சேர்ந்த ஒலிஃபீன்களின் சிஸ்-,டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்களை வேறுபடுத்திக் காணவும் பயன்படுகின்றன. எத்திலீனிகளின் இரு புரோட்டான்களிடையே வலுவான இணைதல் உண்டாவது, தொகுதிகள் a, b ஆகியவை போதுமான அளவிற்கு வேதியியல் தன்மையில் வேறுபட்டிருந்தால்தான் நடைபெறுகிறது. இல்லையெனின் இரண்டு புரோட்டான்களும் சமமானவைகளாகவோ அல்லது ஏறக் குறைய சமமானவைகளாகவோ இருக்கும்; இணைதல் நிகழ்வது இல்லை.

டிரை-பதிலீட்டு எத்தலீன் வகையில், $CH_3aC = CHb$, சிஸ்-டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்களை வேறுபடுத்திக்காண, இணையும் மாறிலிகளைப் பயன்படுத்துவதைவிட வேதியியல் பெயர்வுகளில் (chemical shifts) காணப்படும் வேற்றுமைகளைப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. C_1 மீதுள்ள மீத்தைல் தொகுதிகளின் புரோட்டான்கள், அவற்றின் கண்டறியப்பட்ட வேதியியல் பெயர்வுகள் C_2 மீதுள்ள சிஸ்-பதிலீட்டுத் தொகுதியின் தன்மையினால் (இது H அல்லது அணு அல்லது தொகுதி b-ஆக இருக்கலாம்) பாதிக்கப்படும் அளவிற்கு, அதன் மிக அருகாமையில் அமைந்துள்ளன. இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக, 2-மீத்தைல் புயூட்டீன்டையோயிக் அமிலங்களின் மீத்தைல் எஸ்டர்களைக் குறிப்பிடலாம்.



டைமீத்தைல் சிட்ரகானேட்

δCH_3 190 c.p.s.



டைமீத்தைல் மெசகானேட்

δCH_3 184 c.p.s.

சிஸ்-ஐசோமெரின் (சிட்ரகானிக் அமிலம்) மீத்தைல் எஸ்டரில் C-மீத்தைல் தொகுதி சிஸ்-ஹைட்ரஜனுக்கு அருகாமையில் உள்ளது; மீத்தைல் புரோட்டான்களின் வேதியியல் பெயர்வு 190 c.p.s. ஆகும். டிரான்ஸ் - ஐசோமெரின் (மெசகானிக் அமிலம்) மீத்தைல் எஸ்டரில், C-மீத்தைல் தொகுதி கார்போமீத்தாக்சி தொகுதியின் ($—CO_2CH_3$) அருகில் உள்ளது. இதற்குரிய வேதியியல் பெயர்வு 184 c.p.s.-ஆகத்தான் உள்ளது. இரண்டிற்கும் இடையே காணப்படும் இவ்வித்தியாசம் மிகவும் தெளிவாக உள்ளது. இது, டைமீத்தைல்-β-மீத்தைல் குளுடாகானேட்டின் சிஸ்-, டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்களை வேறுபடுத்தி அறியவும் பயன்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

$$H_3CO_2CCH_2C(CH_3) = CHCO_2CH_3$$

NMR நிறநிரல், ஆக்சைம்கள், செமிகார்பசோன்கள் மற்றும் 2, 4-டைநைட்ரோஃபீனைல் ஹைட்ரசோன்களின் வடிவ ஐசோமெர்களை ஆய்ந்தறியவும் பயன்படுகிறது.

(12) X-கதிர் எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு (X-ray and electron diffraction): $aCH = CHb$ வகைச் சேர்மங்களின் சிஸ்-, டிரான்ஸ்-ஐசோமெர்களில் a, b போன்ற கனமான அணுக்களின் சார்பு இடங்கள் வேறுபட்டிருப்பதால், ஐசோமெர்களின் X-கதிர் அல்லது எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு அமைப்பு முறைகள்

(patterns) எடுத்துக்கொண்ட சேர்மம் என்ன வடிவத்தைப் பெற்றுள்ளது என்பதை தெரியப்படுத்தக் கூடியதாக இருக்க வேண்டும். சான்ருக, சார்பிக் அமிலத்தின், $CH_3CH=CH—CH=CHCO_2H$, முழுமையான X-கதிர் ஆய்வு அதற்கு டிரான்ஸ் வடிவமைப்பை வழங்குகிறது. ஒரு மூலக்கூறு சீர்மை மையத்தைப் பெற்றுள்ளதா இல்லையா என்பதை மேலோட்டமான X-கதிர் ஆய்வும்கூட தெரிவிக்கக் கூடியதாக உள்ளது; இவ்வாறு aCH = CHa வகைச் சேர்மங்களின் உருவமைப்பை நிர்ணயிக்க உதவுகிறது. சான்ருக, டைமீத்தைல் ஃப்யுமெரேட் டிரான்ஸ் உருவமைப்பைப் பெற்றுள்ளது என நிரூபிக்கப் பட்டுள்ளது. இதுபோன்றே, எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு முறையையும் 2-புயூட்டீன்கள், 1, 2-டைகுளோரோ எத்திலீன்கள் போன்ற எளிதின் ஆவியாகும் சேர்மங்களுக்கு உருவமைப்பை வழங்கிடப் பயன்படுத்தலாம்.

வடிவ ஐசோமெர்கள்—ஒன்றை மற்றென்ருக மாற்றுதல்

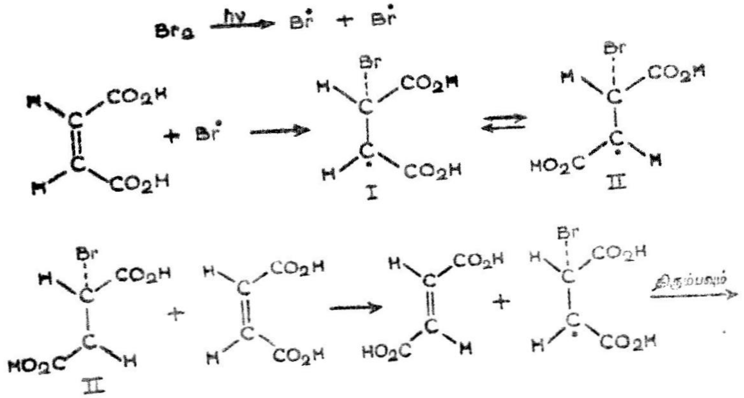
சிஸ்-ஐசோமெரை டிரான்ஸ்-ஐசோமெராகவும், டிரான்ஸ்-ஐசோமெரை சிஸ்-ஐசோமெராகவும் மாற்ற முடிகிறது. பொதுவாக, எளிதின் நிலைமாறும் இயல்பைக் கொண்ட சிஸ்-ஐசோமெர் தகுந்த இயற்பு அல்லது வேதியியல் சூழ்நிலைகளில் டிரான்ஸ்-ஐசோமெராக மாற்றப்படுகிறது. சிஸ்-, டிரான்ஸ்-ஐசோமெரிச மாற்றத்தை உண்டாக்கப் பல வகைப்பட்ட வினைவேக மாற்றிகள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. அவற்றுள் சில: தனி உறுப்புகள் மற்றும் ஒளியின் முன்னிலையில் நைட்ரஜனின் ஆக்ஸைடுகள் மற்றும் ஹாலஜன்கள் போன்ற தனி உறுப்பு உண்டாக்கிகள்; ஹாலஜன் அமிலங்கள்; சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் மற்றும் போரன் டிரைஃபுளுரைடு போன்ற அமிலங்கள்; சோடியம் போன்ற கார உலோகங்கள்.

காய்ச்சி வடித்தல் அல்லது உருகு நிலைக்கும் உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் நீண்ட நேரம் சூடு செய்தல் போன்ற பிற முறைகளும் சிஸ்-ஐசோமெரை டிரான்ஸ்-ஐசோமெராக மாற்றம் பெறச் செய்கின்றன; ஆனால், பொதுவாகக் கிடைப்பது இரண்டு வடிவங்களின் கலவையாக உள்ளது.

டிரான்ஸ்-ஐசோமெரை சிஸ்-ஐசோமெராக மாற்ற சூரிய ஒளியைப் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், சிறிது புரோமின் முன்னிலையில் புறஊதா ஒளியைப் பயன்படுத்துவதே சிறந்த முறையாக உள்ளது.

வடிவ ஐசோமெர்களிடையே ஐசோமெரிச மாற்றம் நிகழ்வதை விளக்கப் பல கொள்கைகள் தெரிவிக்கப்பட்டுள்ளன, ஐசோமெர்களிடையே இடை மாற்றம் (interconversion) நிகழ.

இரட்டைப் பிணைப்பு சிதைந்து ஒற்றைப் பிணைப்பில் சுழற்சி நடைபெற வாய்ப்பு உண்டாக்கப்பட வேண்டும். இடை மாற்ற வினையின் வினைவழி முறை (mechanism) பயன்படுத்தப்படும் கரணியைச் சார்ந்துள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, சிறிது புரோமின் முன்னிலையில் ஒளியின் செயலினால் மலீயிக் அமிலம் ஃப்யூமேரிக் அமிலமாக இடை மாற்றம் அடைவதைக் கவனிப்போம். இதற்குத் தெரிவிக்கப்பட்டுள்ள ஒரு வினைவழி முறை தனி உறுப்பு சங்கிலித் தொடர் வினையாகும். ஒளியின் செயலினால் புரோமினிலிருந்து புரோமின் தனி உறுப்புகள் உண்டாக்கப்படுகின்றன. புரோமின் தனி உறுப்புகள் இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடி கூட்டுத் தனி உறுப்பை (adduct radical), I, உண்டாக்குகின்றன. கார்பாக்சில் தொகுதிகளுக்கு இடையே ஏற்படும் விலக்கு விசை காரணமாக, உருவமைப்பு I ஒற்றைப் பிணைப்பு வழியே சுழன்று

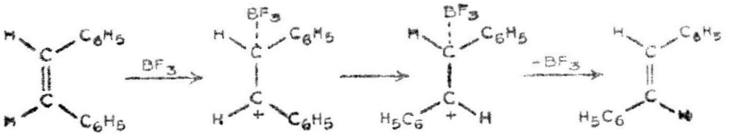


உருவமைப்பு II-ஆக மாற்றம் பெற முயற்சி செய்கிறது. இப்போது உருவமைப்பு II மலீயிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவதால், மலீயிக் அமிலம் புரோமின் அணுவைக் கொண்ட ஒரு தனி உறுப்பாகவும், உருவமைப்பு II ஃப்யூமேரிக் அமிலமாகவும் மாற்றம் பெறுகின்றன. உருவமைப்பு II ஃப்யூமேரிக் அமிலமாக மாறுவது, கீழே உள்ள கார்பன் அணுவில் இடவல மாற்றம் நடைபெற்றால் தான் நிகழும்; இடவல மாற்றம் நடைபெற வில்லையெனின், உருவமைப்பு II மீண்டும் மலீயிக் அமிலத்தையே உண்டாக்கக் கூடும்.

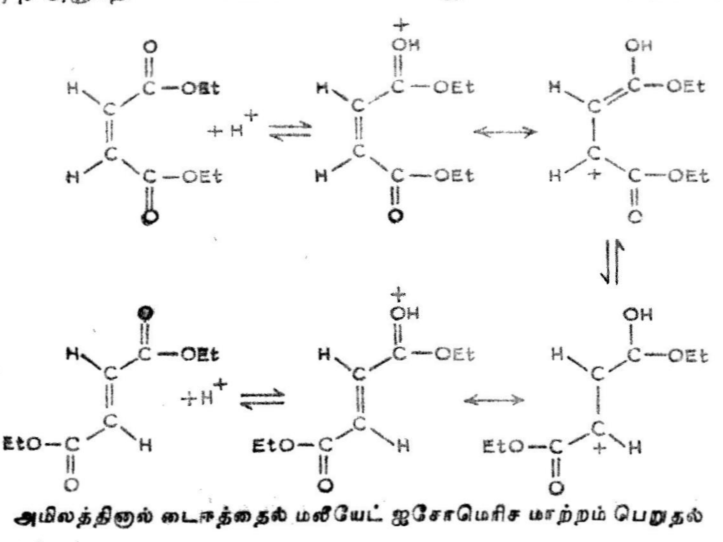
மேற்கண்டது போன்றே, வேறு பல கரணிகளும் தனி உறுப்பு வினைவழி முறையில் செயல்படுகின்றன என அறியப்பட்டுள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் முன்னிலையில் ஒளியின் செயலினால் சிஸ்-ஸ்டில்பீன் டிரான்ஸ்-ஸ்டில்பீனாக இடை

மாற்றம் அடைகிறது. ஒளி இல்லாத சூழ்நிலையில் இந்த இடை மாற்றம் மிகவும் மெதுவாக நடைபெறுகிறது. ஆனால், தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கும் ஆக்ஸிஜன் அல்லது பென்சாயல் பெராக்சைடின் முன்னிலையில் இடை மாற்றம் வேகமாக நடைபெறுகிறது. மற்றும் இவ் விடை மாற்றம் தனி உறுப்புகளை நீக்கும் ஹைட்ரோக்யுனோன் முன்னிலையில் தடைபடுகிறது. இவை, இவ் வினை தனி உறுப்பு வினைவழி முறையில் நடைபெறுகிறது என்ற கருத்தை வலியுறுத்துகின்றன. வினை ஹைட்ரஜன் புரோமைடிலிருந்து உண்டாக்கப்படும் புரோமின் தனி உறுப்புகளினால் மேலே பார்த்தபடி துவக்கி வைக்கப்படுகிறது.

அமில வினைவேக மாற்றிகளும் இரட்டைப் பிணைப்பில் தற்காலிகமாகக் கூடுவதன் மூலம் மேற்கண்டவாறே செயல்படுகின்றன. சான்றாக, போரன் டிரைஃபுளூரைடு சிஸ்-ஸ்டில்பீனை டிரான்ஸ்-ஸ்டில்பீனாக இடைமாற்றம் பெறச் செய்கிறது. இங்கு வினைவழி முறை அவ்வளவு உறுதிப்படத் தெரியவில்லையெனினும், ஏற்றுக்கொள்ளத் தக்க ஒரு வினைவழி முறை பின்வருமாறு :



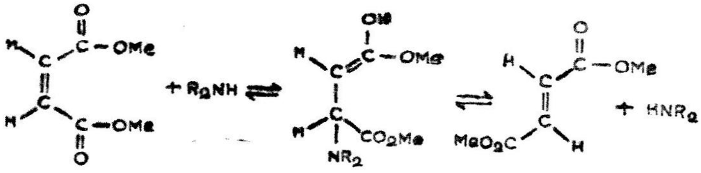
அமிலங்கள், முக்கியமாக டைஈத்தைல் மலீயேட் போன்ற α-, β-அபூரித கார்பனைல் சேர்மங்களில் ஐசோமெரிச மாற்றத்தை



அமிலத்தினால் டைஈத்தைல் மலீயேட் ஐசோமெரிச மாற்றம் பெறுதல்

உண்டாக்குவதில் சிறப்பாகச் செயல்படுகின்றன. இம் மாற்றம் பின் கண்ட வினைவழி முறையில் நடைபெறுகிறது எனக் கருதப் படுகிறது.

ஈரிணைய அமீன்கள் (காரமாகச் செயல்படுதல்) டைமீத்தைல் மலீயேட்டை டைமீத்தைல் ஃப்யூமேரேட்டாக மாற்றம் அடையச் செய்கின்றன. இம்மாற்றத்தில், அமீன் ஹைட்ரஜன் எஸ்டரினுடைய கார்பனைல் ஆக்ஸிஜனுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை உண்டாக்குகிறது எனக் கருதப்பட்டது; அதாவது வினை வழி முறை மேற்கண்டதைப் போன்றதாகும். இருப்பினும், இதனைக் காட்டிலும் அமீனுடைய மீளும் 1, 4-சேர்க்கை சிறந்த முறையில் விளக்கம் தரக்கூடியதாக உள்ளது.



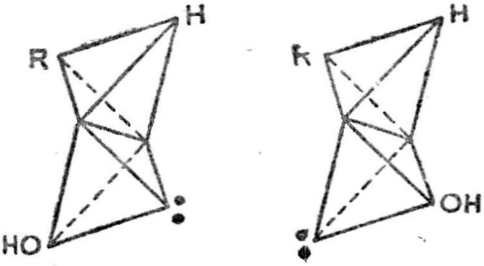
காரத்தினால் இடைமாற்றம் நிகழ்தல்

வடிவ ஐசோமெர்கள் ஒளி வேதியியல் முறையில் இடைமாற்றம் அடைவது முற்றிலும் வேறுபட்டுக் காணப்படுகிறது. ஒலிஃபீனிக் அமைப்பு உட்கவரக் கூடிய அலைநீளத்தைக் கொண்ட ஒளியினால் மட்டும்தான் (பொதுவாக புறஊதா ஒளி) இவ் விடைமாற்றம் செயல்படுத்தப்படுகிறது. இடைமாற்றத்தின்போது முடிவில் ஒரு மாறாத நிலை எய்தப்படுகிறது. அந்நிலையில் குறைந்த நிலைப்புத் தன்மை கொண்ட சிஸ்-ஐசோமெர் அதிக அளவு ஓங்கி காணப் படுகிறது. சான்றாக, மலீயிக் அல்லது ஃப்யூமேரிக் அமிலத்தை புறஊதா ஒளியைக் கொண்டு தாக்கினால் 75% மலீயிக் அமிலத்தைக் கொண்ட ஒரு கலவை கிடைக்கிறது. பென்சால் அசிட்டோஃபினோன் சேர்மத்தை ஒரு படிகப் பாத்திரத்தில் சூரிய ஒளியைக் கொண்டு தாக்கும்போது 74% சிஸ்-ஐசோமெரும் 26% டிரான்ஸ்-ஐசோமெரும் கலந்த கலவை உண்டாகிறது. ஸ்டில்பீனை எடுத்துக் கொண்டால் 68% சிஸ்-ஐசோமெரும், 32% டிரான்ஸ்-ஐசோமெரும் கலவையில் காணப்படுகின்றன. ஒளி வேதியியல் முறையில் (photo chemical) நிகழும் இடைமாற்றம் ஒளியினால் தூண்டப்பட்டு (photosensitised) தனி உறுப்பு வினைவழி முறையில் நிகழும் இடைமாற்றத்தினின்று வேறுபட்டதாகும் என்பதைக் கவனத்தில் கொள்ள வேண்டும். பின்னர் குறிப்பிட்ட முறையில் ஒளியை, இரட்டைப் பிணைப்பு உட்கவர வேண்டும் என்ற அவசியம் இல்லை.

ஆக்சைம்களின் வடிவ ஐசோமெரிசம் (Geometrical isomerism of oximes)

கார்பனுக்கும் நைட்ரஜனுக்கும் இடையே இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டுள்ள ஆக்சைம்கள் வடிவ ஐசொமெரிச இயற்பாட்டைக் காட்ட வேண்டும் என்ற கருத்தை 1890-ல் ஹான்ட்ஸ் (Hantzsch), வெர்னர் (Werner) என்பவர்கள் வழங்கினர். கார்பனைப்போன்று நைட்ரஜனும் நான்முகி உருவமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. எனவே, கலந்த கீட்டோன்களில் (mixed ketones) இருந்து பெறப்படும் எல்லா கீட்டாக்சைம்களும், எல்லா ஆல்டாக்சைம்களும் சிஸ், டிரான்ஸ் உருவமைப்புகளைக் கொண்டிருக்க வேண்டும் என அறிகிறோம்.

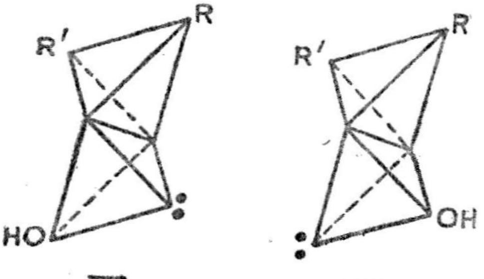
R—CH=N—OH வகையைச் சேர்ந்த ஆல்டாக்சைம்களின் வடிவமைப்புகள் பின்வருமாறு:



I II

ஆல்டாக்சைம்களின் வடிவமைப்புகள்

ஆல்டாக்சைம்களுக்கு வடிவமைப்புகள் வழங்கியது போன்றே RR'C=N—OH வாய்பாடுடைய கீட்டாக்சைம்களுக்கும் இருவித உருவமைப்புகளைத் தெரிவிக்கலாம்.



III IV

கீட்டாக்சைம்களின் வடிவமைப்புகள்

இங்கு காட்டப்பட்டுள்ள வடிவமைப்புகளில் நைட்ரஜன் நான்முகியின் ஒரு மூலையானது பகிர்ந்து கொள்ளப்படாத (unshared) ஒரு ஜோடி எலெக்ட்ரான்களினால் வியாபிக்கப்பட்டுள்ளது. மலீயிக், ஃப்யூமேரிக் அமிலங்களில் பார்த்ததுபோல ஆக்சைம்களிலும் C=N பிணைப்பில் சுழற்சிக்குத் தடை இருக்குமாதலால், மேற்குறிப்பிட்ட இருவகைச் சேர்மங்களுக்கும் இருவித உருவமைப்புகள் இருக்க முடியும். இங்கு தரப்பட்டுள்ள நான்கு ஐசோமெர்களையும் பின்வருமாறு எளிய முறையில் காட்டலாம்.

R—C—H ‖ HO—N: (I) R—C—H ‖ :N—OH (II) R′—C—R ‖ HO—N: (III) R′—C—R ‖ :N—OH (IV)

எத்திலீன் சேர்மங்களின் ஐசோமெர்களை வேறுபடுத்திக் காட்ட, சிஸ், டிரான்ஸ் என்ற சொற்களைப் பயன்படுத்தியது போன்று, ஆக்சைம்களின் ஐசோமெர்களை வேறுபடுத்திக்காட்ட சின்-(syn), ஆன்ட்டி-(anti) என்ற சொற்களைப் பயன்படுத்தலாம். H அணுவையும் OH தொகுதியையும் மூலக்கூறின் எதிர் எதிர் பக்கத்தில் பெற்றுள்ள அமைப்பு Ia-ஐ ஆன்ட்டி-பென்சால்டாக்சைம் என்றும், இவ்விரு தொகுதிகளையும் மூலக்கூறின் ஒரே பக்கத்தில் கொண்ட அமைப்பு IIa-ஐ சின்-பென்சால்டாக்சைம் என்றும் கூறுகிறோம்.

C_6H_5—C—H ‖ HO—N: (Ia) C_6H_5—C—H ‖ :N—OH (IIa)

கீட்டாக்சைம்களில், கார்பன், நைட்ரஜன் ஆகிய இரண்டினுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளின் இட அமைப்புகளின் அடிப்படையில் சின்-, ஆன்ட்டி- என்ற பெயர் வழங்கப்படுகிறது.

C_6H_5—C—CH_3 ‖ HO—N

சின்-ஃபீனைல் மீத்தைல் கீட்டாக்சைம் அல்லது ஆன்ட்டி-மீத்தைல் ஃபீனைல் கீட்டாக்சைம்

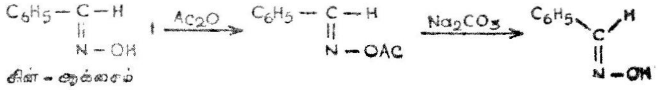
C_6H_5—C—CH_3 ‖ N—OH

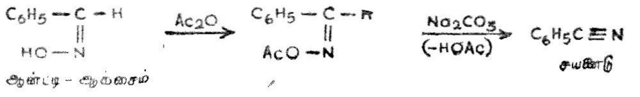
ஆன்ட்டி-ஃபீனைல் மீத்தைல் கீட்டாக்சைம் அல்லது சின்-மீத்தைல் ஃபீனைல் கீட்டாக்சைம்

உருவமைப்புகளை நிர்ணயித்தல்

(1) ஆல்டாக்சைம்கள்: எடுத்துக்கொண்ட ஆல்டாக்சைமின் இரு ஐசோமெர்களினுடைய அசிட்டைல் பெறுதிகள் சோடியம் கார்பனேட் கரைசலுடன் வினைபுரியும் தன்மையில் வேறுபட்டுக்

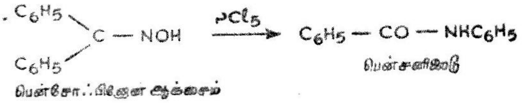
காணப்படுகின்றன. இதனை அடிப்படையாகக் கொண்டு இரு ஐசோமெர்களினுடைய உருவமைப்புகளையும் நிர்ணயிக்கலாம். ஆல்டாக்சைமின் இரு ஐசோமெர்களையும் அசிட்டிக் நீரிலியுடன் வினைபுரியச் செய்து உண்டாகும் பெறுதிகளை சோடியம் கார்பனேட் கரைசலுடன் வினைபடுத்தினால், ஓர் ஐசோமெர் திரும்பவும் ஆக்சைமையும் மற்றொரு ஐசோமெர் சயனைடையும் தருகின்றன. ஆன்ட்டி-ஆல்டாக்சைம் சயனைடையும், சின்-ஆல்டாக்சைம் மீண்டும் ஆக்சைமையும் தருகின்றன என பிராடே (1925) நிரூபித்துக்காட்டியுள்ளார். சயனேடு பெறுதி உண்டாதல் ஆன்ட்டி-நீக்க முறையில் (anti-elimination) நடைபெறுகிறது என அறியப்படுகிறது.

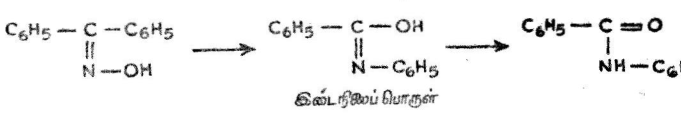




எனவே, சயனைடை உண்டாக்கும் ஆல்டாக்சைம் ஆன்ட்டி-ஐசோமெராகவும், திரும்பவும் ஆக்சைமையே உண்டாக்கும் ஆல்டாக்சைம் சின்-ஐசோமெராகவும் இருக்க வேண்டும்.

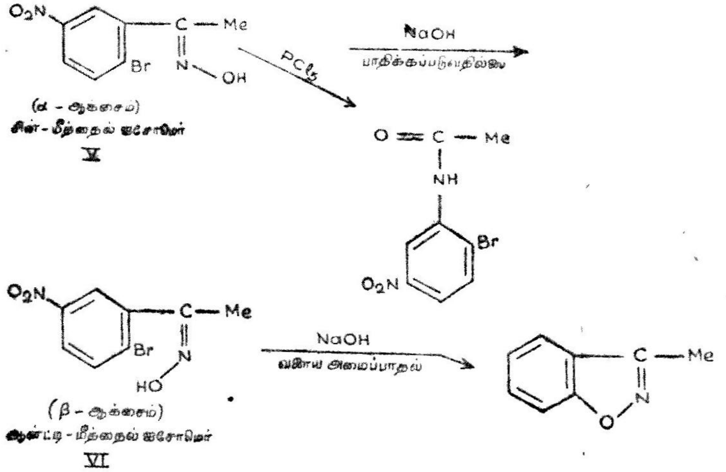
(2) கீட்டாக்சைம்கள்: கீட்டாக்சைம்களின் உருவமைப்பு பெக்மன் இடமாற்றம் (**Beckmann rearrangement**) என்ற வினையினால் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. கீட்டாக்சைம்கள் PCl_5, H_2SO_4, BF_3, $SOCl_2$ போன்ற வினைப் பொருள்களுடன் வினைபுரியும்போது N-பதிலீடு அடைந்த அமைடுகளாக மாற்றம் அடைவதை பெக்மன் இடமாற்றம் என்கிறோம். இவ்விடமாற்றம் கீழே காட்டியிருப்பதுபோன்று, ஃபீனைல் தொகுதி நைட்ரஜனுக்கும்





OH தொகுதி கார்பனுக்கும் பரிமாற்றம் பெறுவதன் வாயிலாக நடைபெறுகிறது.

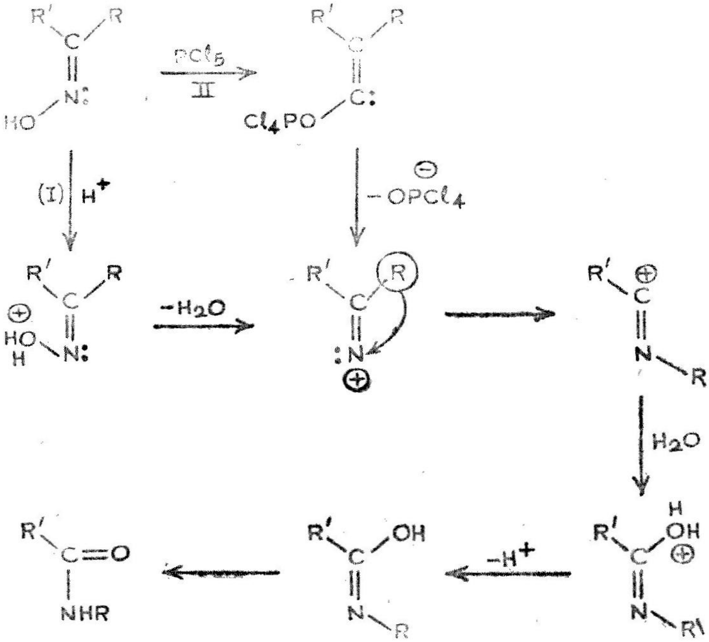
பெக்மன் இடமாற்றம் ஆன்ட்டி-இடமாற்ற முறையில் நடைபெறுகிறது என்பதை மெய்சன் ஹெய்மர் (1925) நிரூபித்துக் காட்டியுள்ளார்; 2-புரோமோ-5-நைட்ரோ அசிட்டோஃபீனோன் α-ஆக்சைம் NaOH கரைசலுடன் வினைபுரிவதில்லை என்றும், β-ஆக்சைம் NaOH கரைசலுடன் வினைபுரிந்து வளைய அமைப்பைக் கொண்ட 3-மீத்தைல்-5-நைட்ரோபென்ச்ஐசோ-ஆக்சசோல் (3-methyl-5-nitrobenziso-oxazole) என்ற சேர்மத்தை உண்டாக்குகிறது என்றும் கண்டறிந்தார். ஆகவே, β-ஆக்சைம் வளைய அமைப்பைத் தருவதற்கு உகந்த ஆன்ட்டி-மீத்தைல் ஐசோமெராக, VI, இருக்க வேண்டும் என்றும் α-ஆக்சைம் சின்-மீத்தைல் ஐசோமெராக, V, இருக்க வேண்டும் என்றும் அறியப்படுகிறது. மேலும் α-ஆக்சைம் சேர்மத்தை PCl_5-உடன் வினைபுரியச் செய்து பெக்மன் இடமாற்றத்திற்கு உட்படுத்தினால், N-பதிலீடு அடைந்த அசிட்டமைடு கிடைக்கிறது. α-ஆக்சைமிலிருந்து இவ்வமைடு உண்டாக வேண்டுமானால், ஆன்ட்டி-இடமாற்றம் நடைபெற்றிருக்க வேண்டும் என அறிகிறோம். இது போன்றே β-ஆக்சைமும், VI, பதிலீடு அடைந்த N-மீத்தைல்



பென்சமைடு சேர்மத்தை வழங்குகிறது. எனவே, கிடைக்கும் அமைடைக் கண்டறிந்தும், வினை ஆன்ட்டி-இடமாற்ற முறையில் நடைபெறுகிறது என்ற கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டும் கீட்டாக்சைம்களின் உருவமைப்புகளை நிர்ணயிக்க முடியும் என அறிகிறோம்.

வினைவழி முறை (Mechanism): பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடு, சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் போன்ற வினைப் பொருள்கள்

இல்லாத சூழ்நிலையில் கீட்டாக்சைம் சேர்மம் மட்டும் தனித்து இடமாற்றத்திற்கு உட்படுவதில்லை. எனவே, வினை நடைபெறும் போது வினைப்பொருளும் ஆக்சைமும் இணைந்து ஓர் இடைநிலைப் பொருள் தோன்றுகிறது என்றும், இவ் விடைநிலைப் பொருள்தான் இடமாற்றத்திற்கு உட்படுகிறது என்றும் கருதப்படுகிறது. இதனை குஹரா (1916) நிரூபித்துக் காட்டியுள்ளார். எனவே, பெக்மன் இடமாற்றத்திற்கான வினைவழி முறை பின்வருமாறு:



அமிலங்களை (H_2SO_4) வினைப் பொருளாகப் பயன்படுத்தும் போது வினை ஆக்சைமின் புரோட்டானேற்ற முறையில் (I) நடைபெறுகிறது; அமிலக் குளோரைடுகளை (PCl_5) பயன்படுத்தும்போது மேலே காட்டியிருப்பது போன்று எஸ்டர் உண்டாதல் முறையில் (II) வினை நடைபெறுகிறது.

பெக்மன் இடமாற்றம் மூலக்கூறு உட்சார்ந்த முறையில் (intramolecular rearrangement) நடைபெறுகிறது எனக் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இதற்கான சான்றுகள் பின்வருமாறு: (i) பெக்மன் இடமாற்றத்தில் பெயர்ந்து செல்லும் தொகுதி, R இடமாற்றத்திற்குப் பின்னும் உருவமைப்பைத் தக்க வைத்துக்கொண்டிருக்கிறது; (ii) ஒரே கரைசலில் இரு வேறுபட்ட ஆக்சைம்களை இவ்

விடமாற்றத்திற்கு உட்படுத்தினுல், கலந்த விளைபொருள்கள் கிடைப்பது இல்லை. எனவே, இவ் விடமாற்றத்தில் பெயர்ச்சி அடையும் தொகுதி எப்போதும் அதன் மூலக்கூறிலிருந்து பிரிந்து செல்வதில்லை என அறிகிறோம்.

வினுக்கள்

1. வடிவ ஐசோமெரிசம் என்றால் என்ன? இவ்வியற்பாட்டைக் காட்ட மூலக்கூறுகள் பெற்றிருக்க வேண்டிய நிபந்தனைகள் யாவை?

2. மலீயிக், ஃப்யூமேரிக் அமிலங்கள் காட்டும் ஐசோமெரிசத்தை விளக்கு.

3. C=C இரட்டைப் பிணைப்பில் சுழற்சிக்குத் தடை இருக்கக் காரணம் யாது?

4. வடிவ ஐசோமெர்களின் உருவமைப்பை நிர்ணயிக்க உதவும் முறைகளை விவரி.

5. கீழ்க்கண்டவற்றை காரணத்துடன் விளக்கு:
   (i) சிஸ்-1, 2-டைகுளோரோ எத்திலினுடைய இருமுனை திருப்புத்திறன் 1.89D; ஆனுல் அதன் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரின் இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியம்.
   (ii) அமில அயனி வலிவுப் பண்பின் அடிப்படையில் மலீயிக் அமிலத்தில் இரு—COOH தொகுதிகளும் ஒரே பக்கத்தில் இருக்க வேண்டும்.
   (iii) ஃப்யூமேரிக் அமிலம் மலீயிக் அமிலத்தைவிட அதிக உருகு நிலையைப் பெற்றுள்ளது.

6. வடிவ ஐசோமெர்களிடையே இடைமாற்றம் நிகழ்வதை விவரி.

7. ஆக்சைம்கள் காட்டும் ஐசோமெரிச இயற்பாட்டினை எடுத்துக் காட்டுகளுடன் விவரி.

8. கீட்டாக்சைம்களின் உருவமைப்பை எவ்வாறு நிர்ணயிப்பாய்?

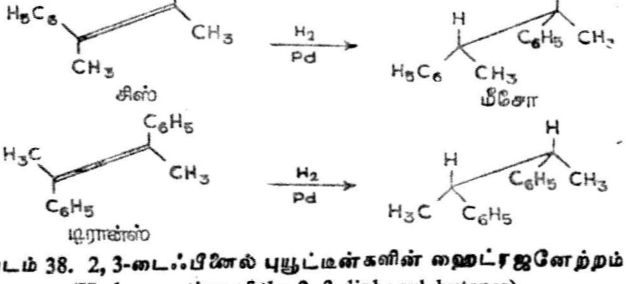
14. கூட்டு வினைகளின் ஸ்டீரியோ வேதியியல்

(Stereochemistry of Addition Reactions)

ஒலிஃபீன்களினுடைய கூட்டு வினைகளின் ஸ்டீரியோ வேதியியல்

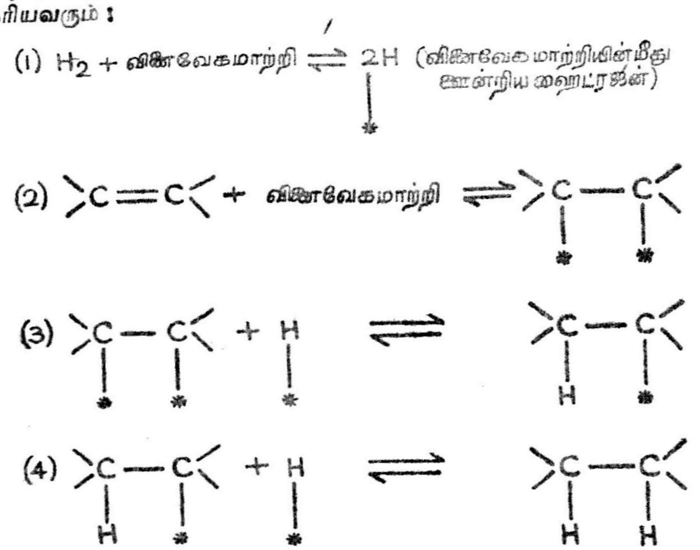
ஒலிஃபீன்களினுடைய கூட்டு வினைகளை ஆறு வகைகளாகப் பிரித்துப் படிக்கலாம். அவை: ஹைட்ரஜனேற்றம் (வினைவேக மாற்றிய அல்லது வேதியியல்) எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினை, மூலக்கூறு கூட்டு வினை (ஹைட்ரஜனேற்றம் அல்லாத) தனி உறுப்பு கூட்டு வினை, கார்பீன்கள் கூடுதல் மற்றும் கருக்கவர் கூட்டு வினை.

(1) ஹைட்ரஜனேற்றம் (Hydrogenation): ஒலிஃபீன்களின் இரட்டைப் பிணைப்பில் சேர்க்கை எவ்வாறு நடைபெறுகிறது என்பதை விளக்க முதலில் ஹைட்ரஜனேற்ற வினையை எடுத்துக் கொள்வோம். 2, 3-டைஃபீனைல் புயூட்டீன்களை அசிட்டிக் அமிலத்தில் பலாடியம் கொண்டு வினைவேக மாற்றிய ஹைட்ரஜனேற்றத்திற்கு உட்படுத்தினால், சிஸ்-ஐசோமெர் மீசோ-2, 3-டைஃபீனைல் புயூட்டேனையும் (98%; 2% *dl*-ஐசோமெர் கலந்த) டிரான்ஸ்-ஐசோமெர் (±)-2, 3-டைஃபீனைல் புயூட்டேனைச் சம அளவிலும்

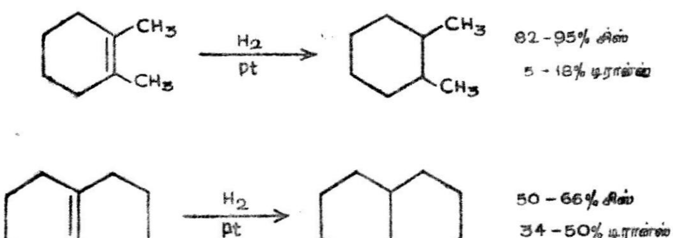


படம் 38. 2, 3-டைஃபீனைல் புயூட்டீன்களின் ஹைட்ரஜனேற்றம்
(Hydrogenation of the 2, 3-diphenyl butenes)

தருகின்றன. இவ்வித விளைபொருள்கள் உண்டாக வேண்டுமானால் ஹைட்ரஜனேற்றம் சிஸ் முறையில் நிகழ்ந்து இருக்க வேண்டும் என்பது தெளிவு. பொலானி என்பவரால் தெரிவிக்கப்பட்ட வினைவழி முறையை நோக்கின் இம்முடிவு சரியானது என்பது தெரியவரும்:



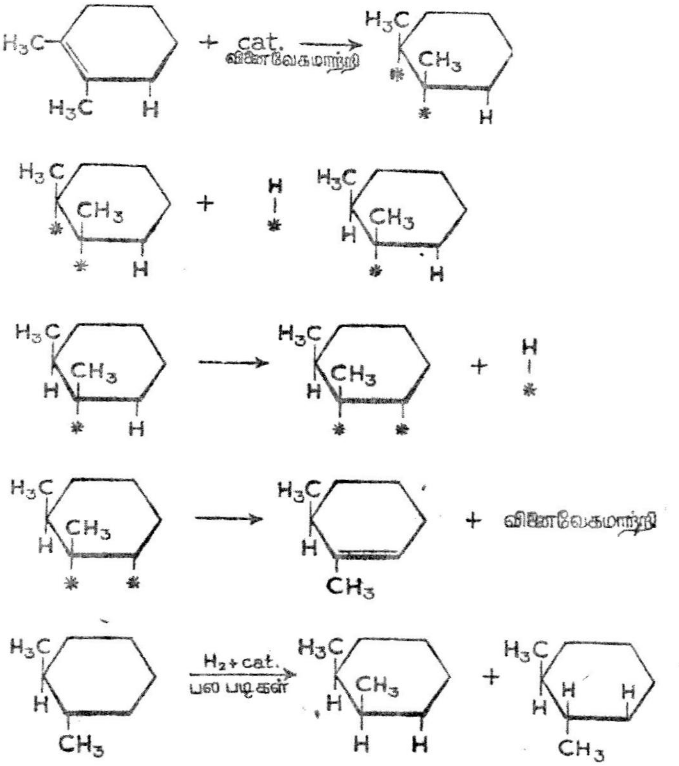
ஒலிஃபீன் வினைவேக மாற்றியின் மீது இரண்டு இடங்களில் ஊன்றிக் கொள்கிறது (நங்கூரம் போன்று); இவ்விரண்டு இடங்களும் கட்டாயமாக இரட்டைப் பிணைப்பின் ஒரே பக்கத்தில் இருக்க வேண்டும். ஹைட்ரஜன் கூடுதல் படிப்படியாக நடைபெற்ற போதிலும் [படி (3) மற்றும் (4)], படிகள் (2) மற்றும் (3) அதிக அளவிற்கு மீளும் தன்மையுடையனவாக இல்லாமல் இருக்கும் வரை, மேற்குறிப்பிட்ட வினைவழி முறை சிஸ்-ஹைட்ரஜனேற்றத்தை வலியுறுத்துகிறது. இருப்பினும், வினைவழி முறை பல எடுத்துக்காட்டுகளில் இதனைவிட மிகவும் சிக்கலானதாகக்



வளைய ஒலிஃபீன்களின் ஹைட்ரஜனேற்றம்

காணப்படுகிறது என்பதற்கான சான்றுகள் உள. சான்றாக, 1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சீன், 9, 10-ஆக்டலின் ஆகியவற்றை அசிட்டிக் அமிலத்தில் பிளாட்டினம்கொண்டு ஹைட்ரஜனேற்றம் அடைய செய்தால், டிரான்ஸ் விளைபொருள் குறிப்பிடத்தகுந்த அளவில் கிடைக்கிறது.

1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சீனை எடுத்துக் கொண்டால், உண்டாகும் டிரான்ஸ்-ஹைட்ரஜனேற்ற விளைபொருளின் அளவு அழுத்தத்தைச் சார்ந்து காணப்படுகிறது ; 300 வளிமண்டல அழுத்தத்தில் 5%-ஆக இருப்பது 1 வளி மண்டல அழுத்தத்தில் 18%-ஆக உயர்கிறது. பலாடியத்தை வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தினால், டிரான்ஸ்-ஹைட்ரஜனேற்றம் 3 : 1 அளவிற்கு ஓங்குகிறது. ஹைட்ரஜனேற்றத்தின்போது டிரான்ஸ்-கூட்டு விளைபொருள் உண்டாவது பின்வரும் வினைவழி முறையினால் நிகழ்கிறது என்பதற்கான சான்றுகள் அறியப்பட்டுள்ளன. இவ்வினை



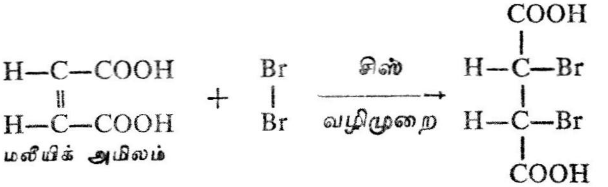
படம் 39. டிரான்ஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோஹெக்சேன் உண்டாதல்
(Formation of trans-1, 2-dimethyl cyclohexane by hydrogenation of 1, 2-dimethyl cyclohexane)

வழி முறையில், படி (3)-ல் உண்டான பாதி ஹைட்ரஜனேற்றம் கொண்ட இடைநிலைப் பொருள் மீண்டும் முன்பிருந்த நிலையை அடைகிறது; H விடுபடுகிறது. படி (2) திரும்புவதன் வாயிலாக
|
*
வினைவேக மாற்றியின்மீது ஊன்றிய 2, 3-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சீன் ஊன்றுகையை இழக்கிறது; இதனைத் தொடர்ந்து, சிஸ்-, டிரான்ஸ்-1, 2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சீன் ஆகிய இரண்டும் கலந்த கலவை உண்டாகும் வகையில் மீண்டும் வினை வேக மாற்றியின்மீது ஊன்றுகை நிகழ்கிறது.

(—)-3-ஃபீனைல்-1-புயூட்டீனே, $CH_2=CHCH(Ph)CH_3$, (—)-2-ஃபீனைல் புயூட்டேனாக, $CH_3CH_2CH(Ph)CH_3$, வினைவேக மாற்றிய ஹைட்ரஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் 1—11% இட-வலம்புரி சமநிலையாக்கல் நிகழ்கிறது என்பது குறிப்பிட வேண்டிய தொன்றாகும்; ஹைட்ரஜனேற்றத்தின்போது சீர்மையற்ற கார்பன் நேரடியாகப் பங்கு பெறாது இருந்தும் இங்ஙனம் நிகழ்கிறது; இட-வலம்புரி சமநிலையாதலின்போது, ஒடுக்கம் அடைவதற்கு முன்னர் அல்லைல் ஹைட்ரஜனின் பரிமாற்றம் நிகழ்வது இல்லை என்று காட்டப்பட்டுள்ளது; ஆனால் இதற்கான சரியான வினைவழி முறை அறியப்படவில்லை. இருப்பினும், 3-ஃபீனைல்-1-புயூட்டீனின் பாதி ஹைட்ரஜனேற்ற நிலை 3-ஃபீனைல்-2-புயூட்டீனாக, $CH_3CH=C(Ph)CH_3$, திரும்புவது நிகழக் கூடும். இது ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றது. இது மேலும் ஹைட்ரஜனேற்றம் அடையும்போது சுழிமாய் 2-ஃபீனைல் புயூட்டேனை உண்டாக்கக் கூடும். 1,2-டைமீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சீனில் பெரிதும் டிரான்ஸ்-ஹைட்ரஜனேற்றத்தை உண்டாக்கும் பலாடியம் வினைவேக மாற்றிகள், (—)-3-ஃபீனைல்-1-புயூட்டினின் ஹைட்ரஜனேற்றத்தில் பெரிதும் இட-வலம்புரி சமநிலையாக்கலையும் உண்டாக்குகின்றன.

(2) எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினை (Electrophilic addition): இரட்டைப் பிணைப்பில் எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டு வினை நிகழ்வதை விளக்கப் பல எடுத்துக்காட்டுகள் உள்ளன. ஹாலஜன்கள், ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள், ஹைப்போஹாலஸ் அமிலங்கள், அமிலங்களின் முன்னிலையில் நீர் ஆகியன இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடுவது இவ்வகையைச் சாரும். இதுபோன்ற வினையின் ஸ்டீரியோ வேதியியலை ஆய்ந்து பார்த்தால் பெரும்பாலும் எல்லா எடுத்துக்காட்டுகளிலும் டிரான்ஸ்-சேர்க்கையே நிகழ்கிறது எனத் தெரிய வருகிறது. முதலில் மலீயிக், ஃப்யூமேரிக் அமிலங்களுடன் புரோமின் கூடுவதைக் கவனிப்போம்.

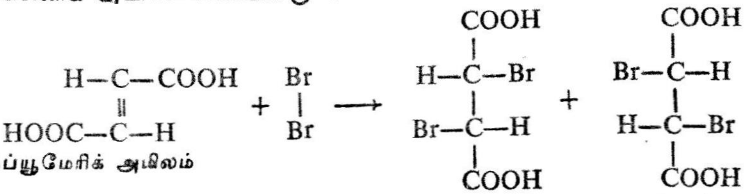
மலீயிக் அமிலத்தை புரோமினுடன் வினைபுரியச் செய்யும் போது, இரண்டு புரோமின் அணுக்களும் அமிலத்தின் மூலக்கூறின் ஒரே பக்கத்தில் இருந்து (முன்பக்கம் அல்லது பின்பக்கம்) இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடுமானால் மீசோ-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம் உண்டாகும்.



மலீயிக் அமிலம்

மீசோ-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடுகின்ற இரு அணுக்களும் ஒரே பக்கத்திலிருந்து சேருகின்ற இந்தச் சேர்க்கை சிஸ்-சேர்க்கை எனப்படும். இந்த சிஸ்-வினைவழி முறையில் புரோமின் ஃப்யூமேரிக் அமிலத்துடன் கூடுமானால் dl-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம் உண்டாகும்.



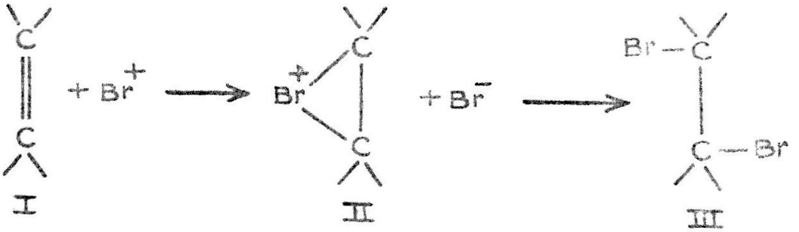
ஃப்யூமேரிக் அமிலம்

dl-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

மேற்குறிப்பிட்ட வினைவழி முறைக்கு மாறாக, இரண்டு புரோமின் அணுக்களும் மூலக்கூறின் எதிர் எதிர் பக்கங்களிலிருந்து, அதாவது ஒன்று முன்பக்கமிருந்தும் மற்றொன்று பின்பக்கமிருந்தும் இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடுமானால், மலீயிக் அமிலம் dl-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தையும் ஃப்யூமேரிக் அமிலம் மீசோ-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தையும், உண்டாக்கும். இவ்வகைச் சேர்க்கை டிரான்ஸ்-சேர்க்கை எனப்படும்.

புரோமின் நீரை இரண்டு அமிலங்களுடனும் சேர்க்கும்போது, மலீயிக் அமிலம் dl-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தையும், ஃப்யூமேரிக் அமிலம் மீசோ-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தையும் உண்டாக்குகின்றன எனச் சோதனைகள் வாயிலாகக் கண்டறியப் பட்டுள்ளது. எனவே, மலீயிக், ஃப்யூமேரிக் அமிலங்களுடன் புரோமின் கூடும்போது டிரான்ஸ்-வினைவழி முறையில் கூட வேண்டும் என அறிகிறோம்.

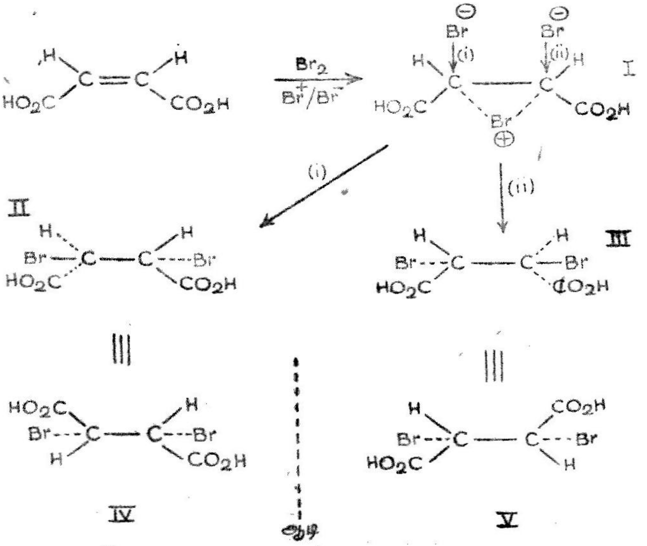
இரட்டைப் பிணைப்பில் டிரான்ஸ்-வினைவழி முறையில் கூடுதல் நடைபெறுவதை ராபர்ட்ஸ், கிம்பால் ஆகியோர் விளக்கியுள்ளனர். இவர்களது கொள்கைப்படி, புரோமின் கூடுவது கீழே காட்டியபடி படிப்படியாக நடைபெறுகிறது:



புரோமோனியம் அயனி இடை நிலை

நேர் மின்சுமை கொண்ட புரோமின் அயனி இரட்டைப் பிணைப்புடன் இணைந்து புரோமோனியம் அயனியை வளைய அமைப்புடன் உண்டாக்குகிறது. இப் புரோமோனியம் அயனியுடன் எதிர் மின்சுமை கொண்ட இரண்டாவது புரோமின் அயனி எதிர்த் திசையில் கூடுவதால், வளைய அமைப்பு திறக்கப்படுகிறது.

கொள்ளிடத் திசையை கருத்தில் கொண்டு நோக்கினல் மேற் குறிப்பிட்ட புரோமோனியம் அயனியை Br⁻அயனி பின்புறமாக, அதாவது முதலில் சேர்ந்த புரோமினுக்கு எதிர்த் திசையிலிருந்து தாக்குவதுதான் எளிதாக இருக்கக் கூடும் என அறியலாம்.

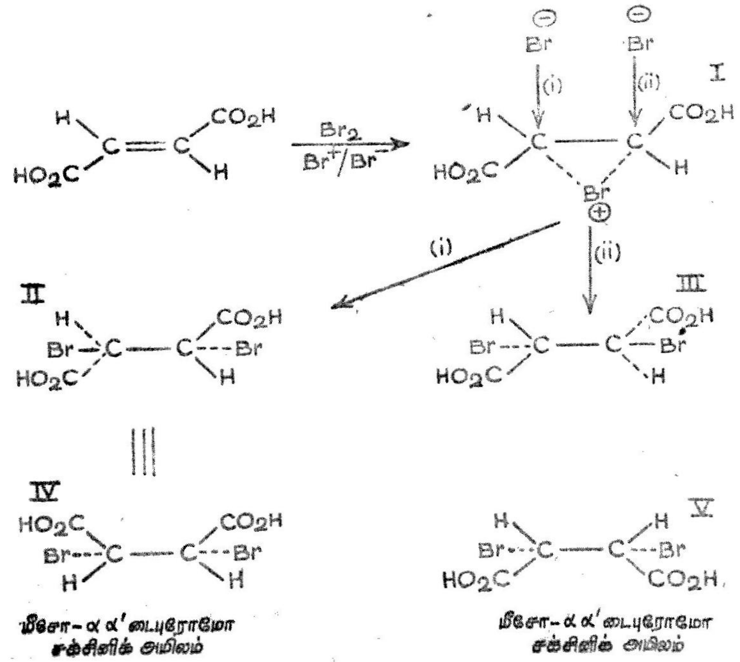


[...... இதுபோன்ற புள்ளிகள், தாளின் தளத்தின் பின் புறத்தை நோக்கியபடி தொகுதிகள் இருத்தலைக் குறிக்கின்றன.]

ஆகவே, சேர்க்கை டிரான்ஸ்-வினைவழி முறையில் நடைபெறும் என்பது தெளிவு. இனி, மலீயிக் அமிலத்துடன் புரோமின் கூடுவதால், *dl*-α-α'-டைபுரோமா சக்சினிக் அமிலம் சுழிமாய் கலவையாக உண்டாவதைக் கவனிப்போம்.

உண்டான புரோமோனியம் அயனியின், I, இரண்டு கார்பன் அணுக்களையும், Br^- அயனி முன்பே சேர்ந்த புரோமினுக்குப் பின் பக்கத்திலிருந்து சமமான அளவில் தாக்கக் கூடுமாதலால், வினைகள் (i)-ம் (ii)-ம் நடைபெற்று முறையே II-ஐயும் III-ஐயும் சமமான அளவில் உண்டாக்குகின்றன. இப்போது இரண்டு அமைப்புகளிலும் (II, III) இரண்டு புரோமின் அணுக்களும் மூலக்கூறின் ஒரே பக்கத்தில் இருக்கும்படி C—C பிணைப்பில் சுழற்சியை உண்டாக்கினுல், அமைப்புகள் IV-ம் V-ம் உண்டாகின்றன. அமைப்புகள் IV-ம் V-ம் பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பைப் பெற்றுள்ளன. இவைகள் சம மூலக்கூறு எண்ணிக்கை அளவில் உண்டாவதால் கிடைக்கும் வினைபொருள் *dl*-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலமாக உள்ளது.

மேற்கண்ட வினைவழி முறையைக் கொண்டு ஃப்யூமேரிக் அமிலம் மீசோ-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலத்தை உண்டாக்குவதையும் விளக்கலாம்.



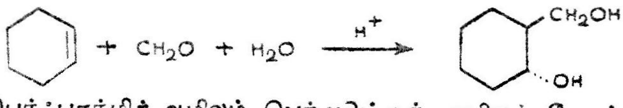
மீசோ-$\alpha\alpha'$ டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

மீசோ-$\alpha\alpha'$ டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

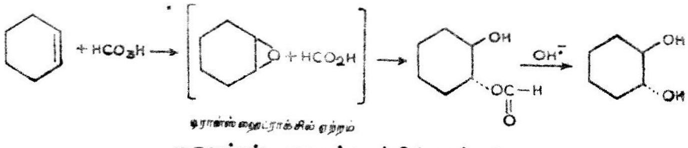
இவ்வினையில், Br^- அயனி புரோமோனியம் அயனியின், I, எந்த கார்பன் அணுவைத் தாக்கினாலும், ஒரேவிதமான வினைபொருள் தான் (III, IV), அதாவது மீசோ-α-α'-டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்தான் கிடைக்கிறது.

சிஸ்- மற்றும் டிரான்ஸ்-2-ப்யூட்டீன்களுடன் புரோமின் கூடும் போதும் மேற்கண்டவாறே வினைபொருள்கள் கிடைக்கின்றன.

ஹைட்ரஜன் அயோடைடு, ஏன்ஜெலிக் மற்றும் டிஜ்லிக் அமிலங்களுடன், $CH_3CH=C(CH_3)CO_2H$, கூடும்போதும் டிரான்ஸ்-சேர்க்கையே நிகழ்கிறது. ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலம் சைக்ளோ ஹெக்சீனுடன் கூடுவது ஃபார்மால்டிஹைடு மற்றும் அமிலம் சைக்ளோ ஹெக்சீனுடன் கூடுவது ஆகியவையும் டிரான்ஸ்-வினைவழி முறையிலேயே நடைபெறுகின்றன.

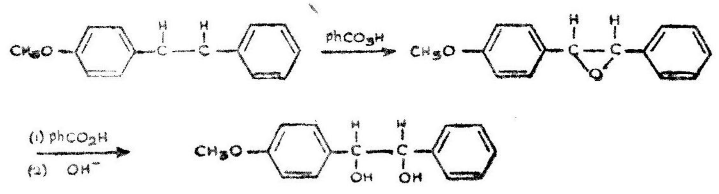


பெர்ஃபார்மிக் அமிலம், பெர்அசிட்டிக் அமிலம் போன்றவை கனிம அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஒலிஃபீன்களுடன் கூடும் வினையும் டிரான்ஸ் வினைவழி முறையிலேயே நிகழ்கிறது. இங்கு முதலில் உண்டாகும் பொருள் ஈபாக்சைடாக இருக்கக்கூடும். பின்புற தாக்குதலினால் ஈபாக்சைடு திறக்கப்பட்டு ஒரு கிளைக்காலின் மோனோஎஸ்டர் உண்டாக்கப்படுகிறது; முடிவாகக் கிடைக்கும் பொருள் டிரான்ஸ்-சேர்க்கையினால் உண்டான வினைபொருளாக உள்ளது. சான்றாக, சைக்ளோ ஹெக்சீனை பெர்ஃபார்மிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்து பின்னர் நீராற் பகுத்தால் டிரான்ஸ்-1, 2-சைக்ளோ ஹெக்சேன்டையால் கிடைக்கிறது.



டிரான்ஸ்- ஹைட்ராக்சில் ஏற்றம்

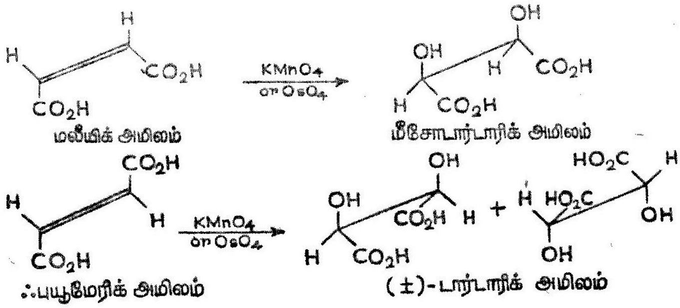
மேற்கண்ட ஸ்டீரியோ வேதியியல் வினைவழி முறைக்கு விதிவிலக்குகளும் கண்டறியப்பட்டுள்ளன; எடுத்துக்காட்டாக, சிஸ்- மற்றும் டிரான்ஸ்-p-மீத்தாக்சிஸ்டில்பீன் குளோரஃபார்ம் முன்னிலை பெர்பென்சாயிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து பின்னர் நீரால் பகுக்கப்பட்டு p-மீத்தாக்சி-ஹைட்ரோ பென்சாயினுடைய எரித்திரோ மற்றும் திரியோ ஐசோமெர்களை முறையே உண்டாக்குகிறது. இங்கு ஹைட்ராக்சில் ஏற்றம் படத்தில் காட்டியிருப்பது போன்று சிஸ்- வினைவழி முறையில் நிகழ்கிறது.



சிஸ் ஹைட்ராக்சில் ஏற்றம்

இவ்வினையில் இடைநிலை ஈபாக்சைடுகள் திறக்கப்படும்போது உருவமைப்பு தக்க வைத்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

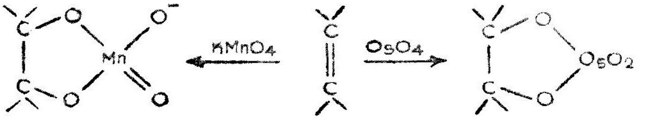
(3) மூலக்கூறு கூட்டு வினை (Molecular additions): வினைவேக மாற்றிய ஹைட்ரஜனேற்றம் அல்லாமல் வேறு சில மூலக்கூறு கூட்டு வினைகளும் உள்ளன. இவை சிஸ்-வினைவழி முறையில் நிகழ்கின்றன; ஆஸ்மியம் டெட்ராக்சைடு, பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் ஆகியவற்றைக் கொண்டு ஒலிஃபீன்களை ஹைட்ராக்சில் ஏற்றம் அடையச் செய்வது இவற்றுள் நன்கு அறியப்பட்டதொன்றாகும். பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கொண்டு மலீயிக் அமிலத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றம் பெறச் செய்தால் மீசோ டார்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது; இது போன்றே ஃப்யூமேரிக் அமிலத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் (±)-டார்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



படம் 40. மலீயிக், ஃப்யூமேரிக் அமிலங்களை டார்டாரிக் அமிலமாக மாற்றுதல் (Conversion of maleic and fumaric acids into tartaric acid)

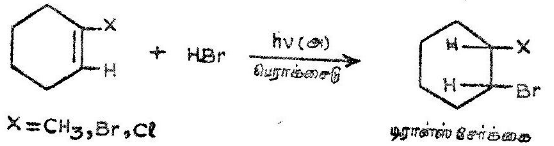
சைக்ளோஹெக்சீன் (சிஸ்) பெர்மாங்கனேட்டுடன் வினை புரியும்போது சிஸ்-சைக்ளோ ஹெக்சேன்டையால்-1, 2 கிடைக்கிறது. இச்சேர்மங்கள் சோடியம் பெர்குளோரேட் அல்லது ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு கலந்த ஆஸ்மியம் டெட்ராக்சைடினால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும்போதும் மேற்கண்டது போன்ற ஸ்டீரியோ வேதியியல் வினைபொருள்களே உண்டாகின்றன. ஆஸ்மியம் டெட்ராக்சைடு வினையில் பங்கு பெறும்போது, படத்தில் காட்டியது போன்ற வளைய எஸ்டர்கள் இடைநிலைப் பொருள்

களாகத் தோன்றுகின்றன; இதுபோன்ற இடைநிலைப் பொருள்களே பெர்மாங்கனேட் ஆக்ஸிஜனேற்றத்திலும் தோன்றுகின்றன. இது சிஸ்-சேர்க்கையை விளக்குவதாக உள்ளது.



ஒலிஃபீன்கள் கிளைக்கால்களாக ஏற்றம் அடையும்போது தோன்றும் இடைநிலைப் பொருள்கள்

(4) தனி-உறுப்பு கூட்டு வினை (Free-radical addition): ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடும் போது டிரான்ஸ்-வினைவழி முறையில் கூடுகிறது என முன்பே பார்த்தோம். HBr இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடுவது ஒளி அல்லது பெராக்சைடின் முன்னிலையில் நடைபெறும்போதும் டிரான்ஸ்-சேர்க்கையே உண்டாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, 1-மீத்தைல் சைக்ளோஹெக்சீன், 1-புரோமோ சைக்ளோ ஹெக்சீன், 1-குளோரோ சைக்ளோ ஹெக்சீன் ஆகிய சேர்மங்களுடன் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, ஒளியின் முன்னிலையில் அல்லது பெராக்சைடின் முன்னிலையில் (இவை தனி-உறுப்பு வினைவழி முறையைத் துவக்கி வைக்கின்றன) டிரான்ஸ் சேர்க்கையில் ஈடுபட்டு சிஸ்-1,2-இரு பதிலீட்டைக் கொண்ட சைக்ளோ ஹெக்சேன்களை உண்டாக்குகிறது.



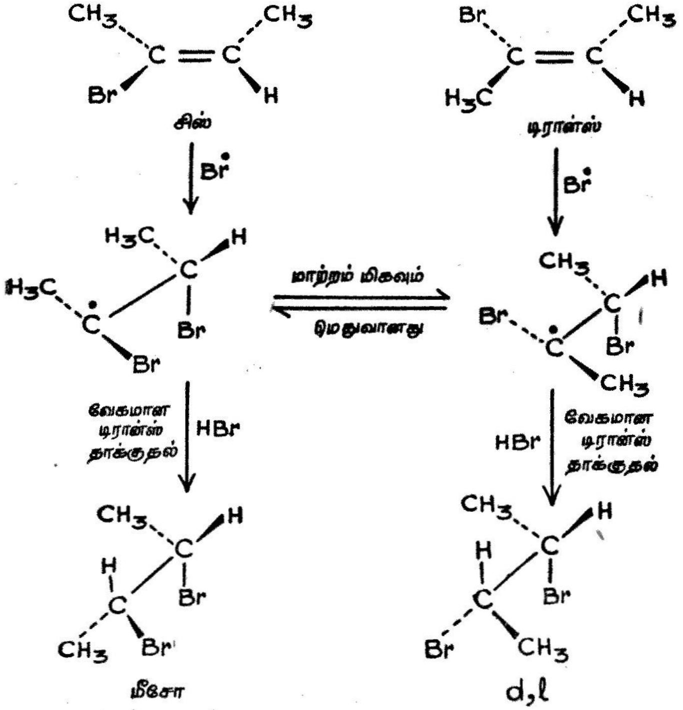
1-பதிலீடு சைக்ளோஹெக்சீன்களில் HBr-ன் தனி-உறுப்பு சேர்க்கை

ஹாலோசைக்ளோ ஹெக்சீன்களை எடுத்துக்கொண்டால், சேர்க்கையின் ஸ்டீரியோ தேர்வு திறம் (stereo selectivity) 99% அளவிற்கும் அதிகமாக இருப்பதாக அறியப்பட்டுள்ளது. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு, தயோஃபீனல், தயோலாக்டிக் அமிலம் ஆகியவை 1-குளோரோசைக்ளோ ஹெக்சீன் மற்றும் 1-மீத்தைல் சைக்ளோ ஹெக்சீனுடன் கூடும்போது, இதனைவிடக் குறைந்த (66—90% டிரான்ஸ்-சேர்க்கை) தேர்வு திறம் காணப்படுகிறது.

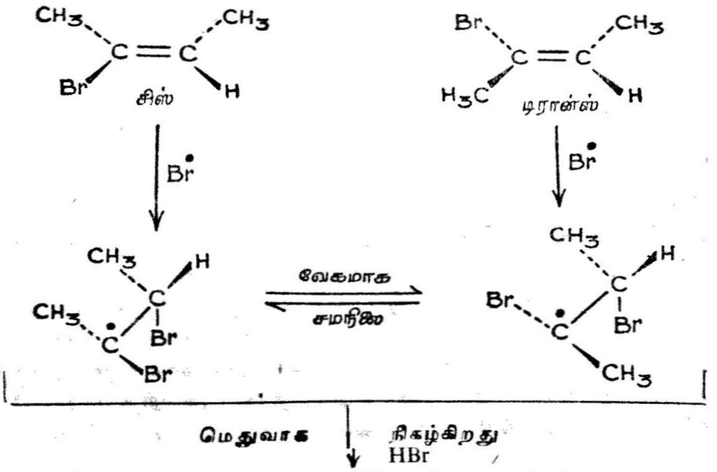
வளையம் அல்லாத ஒலிஃபீன்களில் தனி உறுப்பு சேர்க்கை நிகழ்வது சில குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் மட்டும்தான் ஸ்டீரியோ தேர்வு திறத்துடன் (டிரான்ஸ்-சேர்க்கையில்) காணப்படுகிறது.

சான்றாக, 2-புரோமோ-2-புயூட்டீன் சேர்மத்தில், ஒளியின் செயலினால், எதிர்பார்க்கும் ஸ்டீரியோ அமைப்புப்படி (டிரான்ஸ்-சேர்க்கை) ஹைட்ரஜன் புரோமைடு கூடுவது வெப்பநிலை —78°C-ஆக இருக்கும்போது மட்டும்தான் நடைபெறுகிறது; மேலும் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு மிகையான அளவில் இருக்க வேண்டும். அதிக வெப்பநிலைகளிலும் குறைந்த அளவு HBr இருக்கும்போதும், டிரான்ஸ்-சேர்க்கை நடைபெறுவது குறைந்து விடுகிறது. இது வெப்பநிலை 25°C வரும் வரை நிகழ்ந்து, இருவகை ஒலிஃபீன்களும் (சிஸ் மற்றும் டிரான்ஸ்) ஒத்த மீசோ, *dl* கலவையைத் தருகின்றன. இதிலிருந்து, இங்கு வினைவழி முறையில் இருவகை வடிவமைப்புகள் கொண்ட, இடைநிலை உறுப்புகள் தோன்றுகின்றன என்றும், ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் அடர்வு மிகவும் குறைவாக இருக்கும் போது, டிரான்ஸ் தாக்குதல் நிகழும்முன், இருவகை உறுப்புகளும் C—C பிணைப்பைச் சார்ந்து சுழல்வதால் அவற்றிற்கிடையே சமநிலையை உண்டாக்கிக் கொள்கின்றன என்றும் அறிகிறோம்.

குறைந்த வெப்பநிலையும், அதிக அடர்வு HBr-ம் இருப்பின் :



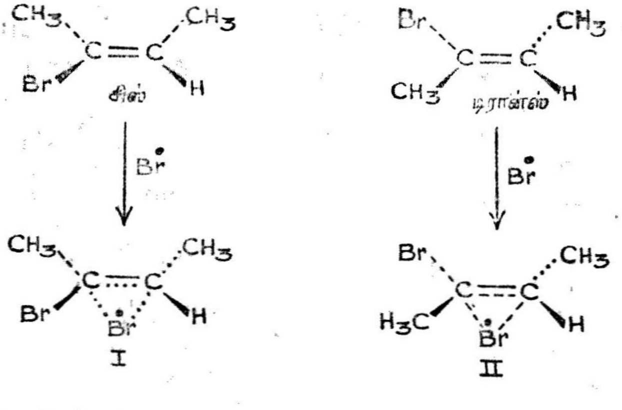
அதிக வெப்பநிலையும், குறைந்த அடர்வு HBr-ம் இருப்பின்:



இரு ஐசோமெர்களும் ஒத்த மீசோ, *dl* கலவையைத் தருதல்

இனி, இரட்டைப் பிணைப்பில் HBr கூடுவதைப் பற்றிய ஸ்டீரியோ வேதியியலைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம்.

இங்கு, புரோமின் அணுக்கள் ஒலி:ஃபீனுடன் கூடுவது ஒரு வளைய அமைப்பு (bridged structure) உண்டாகுமாறு நடைபெறுகிறது.

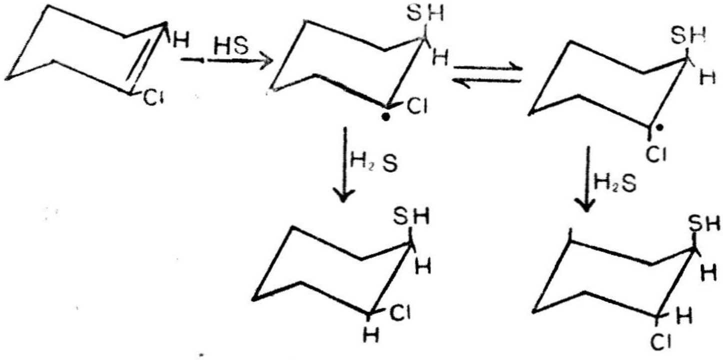


கொள்ளிடத் தடையைக் கருத்தில் கொண்டு பார்க்கும்போது மேலே காட்டப்பட்டுள்ள வளைய உறுப்புகளை (I, II) ஹைட்ரஜன்

புரோமைடு பின்புறமாகத் தாக்குவதுதான் எளிதாக இருக்கக் கூடும்; எனவே, சேர்க்கை, டிரான்ஸ் வினைவழி முறையில் நடைபெறக்கூடும் என்பது தெளிவு. சான்ருக, சிஸ்-ஒலிஃபீன் சேர்மத்திலிருந்து உண்டான உறுப்பு (I) மீசோ வினைபொருளை உண்டாக்க வேண்டும்.

வெப்பநிலை அதிகமாகவும், ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் அடர்வு குறைவாகவும் இருக்கும்போது, மேலே காட்டப்பட்ட இரு உறுப்புகளும் (I, II) திறந்த சங்கிலி உறுப்புகள் பங்கு பெறும் வினைவழி முறையில் ஒன்று மற்ருென்ருக மாறக் கூடும் எனக் கூறலாம்.

ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு ஒலிஃபீன்களில் கூடுவது பொதுவாக அயனி வழி முறையில் நிகழ்கிறது; இருப்பினும் தனி உறுப்பு துவக்கிகள் அல்லது செறிந்த ஒளி, வினையைத் தனி உறுப்பு வழி முறையில் நிகழச் செய்கின்றன. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் அடர்வு அதிகமாக இருக்கும்போது ஸ்டீரியோ அமைப்புப்படி எதிர்பார்க்கப்படும் வினைபொருள் உண்டாகிறது; அடர்வு குறைவாக இருப்பின் நாம் எதிர்பார்க்கும் ஸ்டீரியோ வினைபொருள் உண்டாவதில்லை. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் அடர்வு அதிகமாக இருக்கும்போது வினையின் வேகம் அதிகமாக உள்ளது; ஆனுல் அதன் அடர்வு குறைவாக இருக்கும்போது, கீழே காட்டியபடி உறுப்புகளிடையே சமநிலை நிலவுகிறது. சான்ருக, அதிக அடர்வு ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் முன்னிலையில், 1-குளோரோசைக்ளோ ஹெக்சீன் அதிக அளவு சிஸ்-வினைபொருளைத் தருகிறது. இந்த சிஸ்-வினைபொருள் உண்டாவது, குறிப்பிட்ட ஸ்டீரியோ டிரான்ஸ்-சேர்க்கை வினைவழி முறையில் நடைபெறுகிறது என்பது கவனிக்கத் தக்கதாகும்.



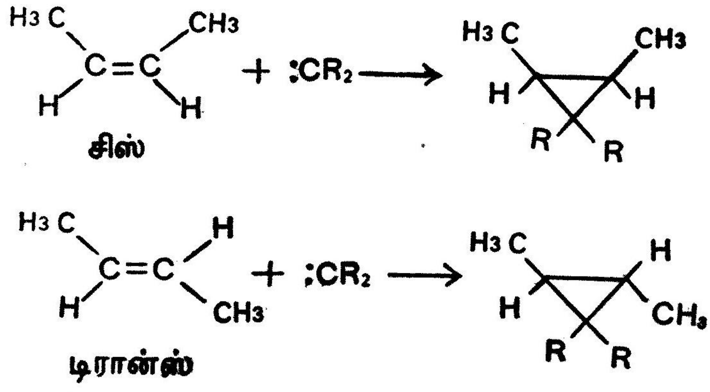
சிஸ் டிரான்ஸ்

ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் அதிக அடர்வு, முதலில் உண்டாகும் உறுப்பு தலைகீழாக மாறும் முன்பே, அதனை வினைக்கு உட்படுத்தி விடுகிறது. எனவேதான் அதிக சிஸ்-வினைபொருள் உண்டாகிறது.

(5) கார்பீன்கள் மற்றும் மெத்திலீன்களின் சேர்க்கை (Addition of carbenes and methylenes): இப் பகுதியில் ஈரிணைதிறன் கார்பன் சேர்மங்களின் $:CR_2$ சேர்க்கையைப்பற்றிய ஸ்டீரியோ வேதியியலைக் காண்போம். $:CR_2$-ல் காணப்படும் பிணைப்பில் பங்குபெறாத (non-bonded) இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும் இணைந்த (paired or antiparallel) அல்லது இணையா (unpaired or parallel) சுழற்சிகளைப் பெற்றிருக்கக் கூடும். முன்னதில்சேர்மம் ஒருமை நிலையில் (singlet state) உள்ளது; இப்போது சேர்மத்தை கார்பீன் என்கிறோம். பின்னதில் சேர்மம் மும்மை நிலையில் (triplet state) உள்ளது; இப்போது சேர்மத்தை மெத்திலீன் என்கிறோம். எடுத்துக்கொண்ட ஈரிணைதிறன் கார்பன் சேர்மம் கார்பீனா அல்லது மெத்திலீனா என்பது ஓரளவிற்கு $:CR_2$-ல் உள்ள R தொகுதிகளின் தன்மையைச் சார்ந்து காணப்படுகிறது. பலவகை ஒலிஃபீன்களுடன் ஒரு கார்பீன் வினைபுரியும்போது எலெக்ட்ரான் கவர் வினைதிறனைக் காட்டுகிறது; ஆனால், ஒரு மெத்திலீன் தனி உறுப்புகளுக்கே உரித்தான வினைத்திறனைக் காட்டுகிறது. இவ்வித்தியாசத்தைக் கொண்டு இவ்விரண்டையும் வேறுபடுத்தலாம்.

சேர்க்கை பற்றிய ஸ்டீரியோ வேதியியலை நோக்கின், கார்பீன்கள் ஒலிஃபீன்களுடன் கூடும்போது எதிர்பார்க்கப்படும் ஸ்டீரியோ அமைப்புப்படி கூடுகின்றன; சிஸ்-ஒலிஃபீன் சிஸ்-1,2-

இருபதிலீட்டு சைக்ளோ ப்புரொப்பேனையும், டிரான்ஸ்-ஒலிஃபீன் டிரான்ஸ்-1, 2-இருபதிலீட்டு சைக்ளோ ப்புரொப்பேனையும் தருகின்றன. மாறாக, டைஃபீனைல் மெத்திலீன், புரொப்பர்கைலீன் போன்ற மெத்திலீன்கள் 2-புயூட்டீன்களுடன் கூடும்போது குறிப்பிட்ட ஸ்டீரியோ அமைப்புப்படி கூடுவதில்லை; இரண்டு வடிவ ஐசோமெர்களையும் சிஸ்- மற்றும்-டிரான்ஸ் 1, 2-டைமீத்தைல் பதிலீட்டைக்கொண்ட சைக்ளோ ப்புரொப்பேன்களாக மாற்றுகின்றன.

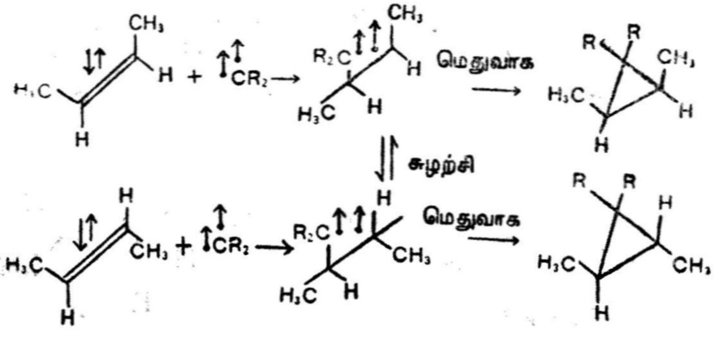


R=Br (:CBr_2—$CHBr_3$ மற்றும் t-BrOK-விலிருந்து பெறப்படுகிறது)
R=H (:CH_2—CH_2N_2 (அ) CH_2=C=O-யின் ஒளிச்சிதைவால் பெறப் | படுகிறது)

ஒலிஃபீன்களுடன் கார்பீன்களின் குறிப்பிட்ட ஸ்டீரியோ சேர்க்கை

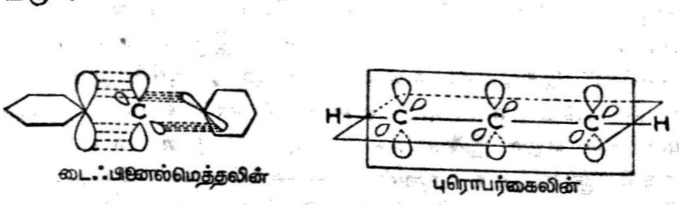
ஒலிஃபீனுடன் ஒரு கார்பீன் கூடுவது ஓர் உடனடி வினையாக இருக்கக்கூடும்; இது ஈபாக்சைடு உண்டாவதில் OH^+ கூடுவதை ஒத்ததாகும். ஈபாக்சைடு உண்டாவது குறிப்பிட்ட ஸ்டீரியோ (stereospecific) சேர்க்கையாகும்; சிஸ்-ஒலிஃபீனிலிருந்து சிஸ்-ஈபாக்சைடும், டிரான்ஸ்-ஒலிஃபீனிலிருந்து டிரான்ஸ்-ஈபாக்சைடும் உண்டாகின்றன. மாறாக, பின்கண்ட காரணத்தினால், ஒலிஃபீனுடன் ஒரு மெத்திலீன் சேர்வது படிப்படியாக நடைபெற வேண்டும்: மெத்திலீனில் இரு எலெக்ட்ரான்களின் சுழற்சிகள் இணையாக உள்ளன; மாறாக, ஒலிஃபீனுடைய பை-ஆர்பிட்டலில் (pi-orbital) உள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களின் சுழற்சிகள் எதிர் இணையாக (antiparallel) உள்ளன. எனவே, மெத்திலீனுடைய ஏதேனும் ஓர் எலெக்ட்ரான் ஏதேனும் ஒரு பை-எலெக்ட்ரானுடன் பிணைப்பில் ஈடுபட்டு முதல் பிணைப்பை உண்

டாக்கும் போது, மெத்திலீனுடைய மற்றொரு எலெக்ட்ரானும் இரண்டாவது பை-எலெக்ட்ரானும் இணையான சுழற்சிகளைப் பெறுகின்றன ; மேலும் ஏதேனும் ஒரு சுழற்சி தலைகீழாக மாறும்வரை இவை பிணைப்பில் ஈடுபட முடியாது. இங்ஙனம் நிகழ்வதற்கு நேரம் ஆகிறது ; எனவேதான் மெத்திலீன்கள் கூடுவது படிப் படியாக நடைபெறுகிறது. இவ்வாறு படிப்படியாக நிகழ்வது மைய பிணைப்பைச் சார்ந்து சுழல்வதற்கேற்ப நீண்ட நேரம் நிலவும் ஓர் இடைநிலை வழியாக நடைபெறுகிறது. இக்காரணத்தினால் குறிப்பிட்ட ஸ்டீரியோ அமைப்பு இழக்கப்படுகிறது.



ஒலிஃபீன்களில் மெத்திலீன்களின் திட்டமில்லாத ஸ்டீரியோ சேர்க்கை

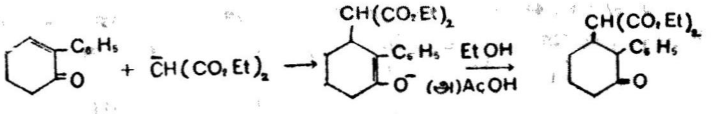
இரண்டு புயூட்டீன்களிலிருந்து இரண்டு சைக்ளோப்புரொப்பேன்கள் உண்டானபோதும், அவற்றின் விகிதம் எடுத்துக்கொண்ட பொருள் மற்றும் அத்துடன் கூடும் மெத்திலீனை சார்ந்திருப்பதால், இடைநிலைப் பொருள்கள் சமநிலையை எய்துவது (equilibration) முழுமைப் பெறுவதில்லை. பிற :CR_2 சேர்மங்களைப் போல் அல்லாமல் டைஃபீனைல் மெத்திலீனும் புரொப்பர்கைலீனும் இரட்டை உறுப்புகளாக (bi-radicals) இருப்பதற்குக் காரணம் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள படத்தை நோக்கின் விளங்கும்.



படம் 41

இச் சேர்மங்களில் உள்ள இணையா (unpaired) எலெக்ட்ரான்கள் பை-ஆர்பிட்டல் மேற்பொருந்துதல் காரணமாக நன்கு நிலைப்படுத்தப்படுகின்றன.

(6) கருக்கவர் கூட்டு வினை (Nucleophilic addition) : மிகவும் இடுக்கமான சூழ்நிலைகளைத் தவிர மற்ற சமயங்களில் கருக்கவர் கரணிகள் இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடுவது, அவற்றை எலெக்ட்ரான் வெளியீர்க்கும் (withdrawing) தொகுதிகளினால் கிளர்வு பெறச் செய்யும்போதுதான் நடைபெறுகிறது. α-,β-நிறைவுறு கார்பனைல் வகைச் சேர்மங்களில், —C=C—C=O மைக்கேல் (Michael) சேர்க்கை நடைபெறுவது கருக்கவர் கூட்டு வினைக்கு மிகச் சிறந்ததொரு எடுத்துக்காட்டாகும். α,β ஆகிய இரண்டு கார்பன்களும் பதிலீடு பெற்றிருப்பின் டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர் வினைபொருள்கள் உண்டாகக் கூடும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக, மலோனிக் எஸ்டர் 2-ஃபீனைல்-2-சைக்ளோ ஹெக்சனோன் உடன் கூடுவதைக் கூறலாம்; டிரான்ஸ் வினைபொருள் முழுவதுமாக



2-ஃபீனைல்-2-சைக்ளோ ஹெக்சனோனில் மலோனிக் எஸ்டர் கூடுதல்

உண்டாகிறது. இருப்பினும், சேர்க்கை 1,4 சேர்க்கையாக இருக்கக் கூடுமாதலாலும், சேர்க்கை நிகழ்வது ஈனோலேட் வழியாக நடைபெறுவதாலும், வினையின் முழுவதும் தழுவிய ஸ்டீரியோ வேதியியல், கருக்கவர் சேர்க்கையின் ஸ்டீரியோ வேதியியலைக் காட்டிலும் கீட்டோனாதலைப் பற்றிய ஸ்டீரியோ வேதியியலைத் தெரிவிப்பதாக இருக்கலாம். கீட்டோனாதல் வெப்ப இயக்க முறையில் (thermodynamically) கட்டுப்படுத்தப்படலாம் (இதனால் மிகவும் நிலையான டிரான்ஸ் வினைபொருள் உண்டாகிறது) ; அல்லது ஒரு புரோட்டானுடைய கிடைமட்ட அச்சு அணுகு முறையைப் பெற்றிருக்கலாம்; இங்கு எடுத்துக்கொண்ட வினையில் வெப்ப இயக்க முறையில் கட்டுப்படுத்தப்பட்ட வினைபொருள் உண்டாகிறது.

அசிட்டிலீன்களினுடைய கூட்டு வினைகளின் ஸ்டீரியோ வேதியியல்

கார்பன்-கார்பன் முப்பிணைப்பில் நடைபெறும் சேர்க்கையின் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப் பற்றி இங்கு காண்போம்

அசிட்டிலீன் டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்துடன் புரோமினைச் சேர்த்தால், 70% டிரான்ஸ்-ஐசோமெரும் (டைபுரோமோஃப்யூமேரிக் அமிலமும்), 30% சிஸ்-ஐசோமெரும் (டைபுரோமோமலீயிக் அமிலமும்) கிடைக்கின்றன :

$$\mathrm{HOOC{-}C{\equiv}C{-}COOH} \xrightarrow{Br_2} \begin{array}{c} \mathrm{Br{-}C{-}COOH} \\ \| \\ \mathrm{HOOC{-}C{-}Br} \\ \text{70\% (டிரான்ஸ்)} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{Br{-}C{-}COOH} \\ \| \\ \mathrm{Br{-}C{-}COOH} \\ \text{30\% (சிஸ்)} \end{array}$$

இதன் டைஈத்தைல் எஸ்டரின் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு கரைசலுடன் புரோமின் வினைபுரியும் போதும் இது போன்ற வினைபொருள்களே கிடைக்கின்றன. எனவே, டிரான்ஸ்-சேர்க்கை சிஸ்-சேர்க்கையைவிட ஓங்கி காணப்படுகிறது என்பது தெளிவு; ஆனால் சிஸ்-சேர்க்கையும் குறிப்பிடத் தகுந்த அளவிற்கு நடைபெறுகிறது என்பது கவனிக்கத்தக்கது. மாறாக, அசிட்டிலீன் டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்துடன் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கூடும் போது ஏறக்குறைய முழுவதுமாக டிரான்ஸ்-சேர்க்கையின் வினைபொருள், குளோரோஃப்யூமேரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$\mathrm{HOOC{-}C{\equiv}C{-}COOH} \xrightarrow{HCl} \begin{array}{c} \mathrm{H{-}C{-}COOH} \\ | \\ \mathrm{HOOC{-}C{-}Cl} \\ \text{பெரிதும் டிரான்ஸ்} \end{array}$$

மேலும், 2-புயூட்டைனுடன் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு கூடும்போது முழுமையாக டிரான்ஸ்-2-புரோமோ-2-புயூட்டீனை உண்டாக்குகிறது.

$$\mathrm{H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3} \xrightarrow{HBr} \begin{array}{c} \mathrm{H{-}C{-}CH_3} \\ \| \\ \mathrm{H_3C{-}C{-}Br} \end{array}$$

ஆகவே, மேற்குறிப்பிட்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் சேர்க்கை டிரான்ஸ்-வினைவழி முறையில் நடக்க வேண்டும் என அறிகிறோம். இதற்கு மாறாக, முப்பிணைப்பில் கூடும் வினைப்பொருள் ஹைட்ரஜனாக இருக்கும்போது, வினைவழி முறை பெரும்பாலும் சோதனையின் நிபந்தனைகளைப் பொருத்து மாறுபட்டுக் காணப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, டைஃபீனைல் அசிட்டிலீன் சேர்மத்தை நிக்கல் வேகமாற்றியால் ஹைட்ரஜன் கொண்டு

ஒடுக்கம் பெறச் செய்தால் முக்கியமாக சிஸ்-ஸ்டில்பீன் கிடைக்கிறது. எனவே, வினை சிஸ்-வினைவழி முறையில் நடைபெறுகிறது.

$$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow[Ni]{H_2} \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ C_6H_5-C-H \end{array}$$

சிஸ்-ஸ்டில்பீன்

மாறாக, டைஃபீனைல் அசிட்டிலீன் சேர்மத்தையே, சோடியம் மற்றும் ஆல்கஹால் கொண்டு ஒடுக்கம் அடையச் செய்தால், டிரான்ஸ்-ஸ்டில்பீன் கிடைக்கிறது. இங்கு வினை டிரான்ஸ்-வினை வழி முறையில் நடைபெறுகிறது.

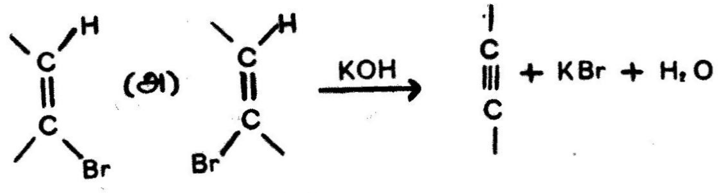
$$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow[\text{Na/ஆல்கஹால்}]{H_2} \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-C_6H_5 \end{array}$$

டிரான்ஸ்-ஸ்டில்பீன்

முன்னதில் சிஸ்-ஹைட்ரஜனேற்றம் நிகழ்வதற்குக் காரணம் வினை பெரிதும் ஒருபடி வினையாக இருக்க வேண்டும்; அதில் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே பக்கத்திலிருந்து முப்பிணைப்பை நெருங்க வேண்டும் (ஒலிஃபீன்களின் ஹைட்ரஜனேற்றப் பகுதியைக் காண்க).

நீக்க வினைகளின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் (Stereochemistry of elimination reactions)

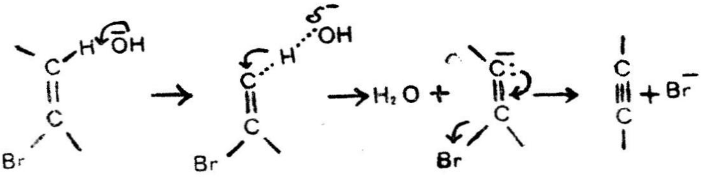
நீக்க வினைகளின்போது நீங்கும் அணுக்கள் சிஸ்-ஐசோமெரைக்காட்டிலும் டிரான்ஸ்-ஐசோமெரிலிருந்து எளிதில் நீக்கம்



சிஸ் டிரான்ஸ்

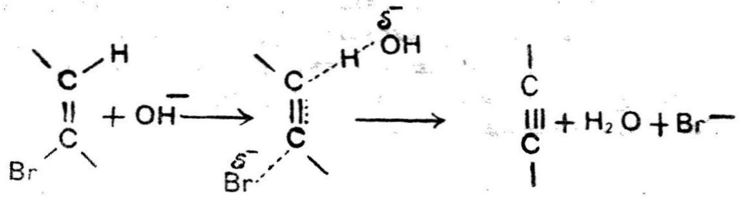
அடைகின்றன; வினையின்போது, நீங்கும் தொகுதிகள் பின்

கண்டவாறு ஒவ்வொன்றாக நீக்கம் பெறுகின்றன என அனுமானம் செய்து கொண்டு, இதனை விளக்கலாம்.



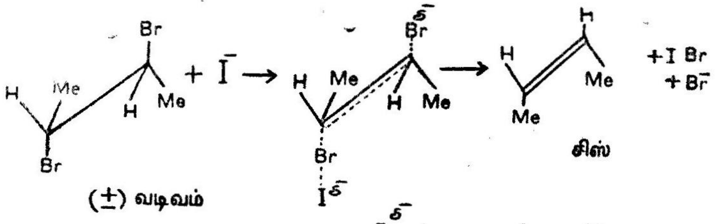
ஹைட்ரஜன் புரோமினுக்கு எதிராக டிரான்ஸ் இடத்தில் இருக்குமானால் ஹைட்ராக்சில் அயனி எளிதின் ஹைட்ரஜனை நெருங்கமுடியும்; ஏனெனில், டிரான்ஸ்-மூலக்கூறில் சிஸ்-மூலக்கூறில் இருப்பதைவிட எதிர்மின் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிக்கும் எதிர்மின் புரோமின் அணுவிற்கும் இடையேயான விலக்கு விசை குறைவாக இருக்கும்.

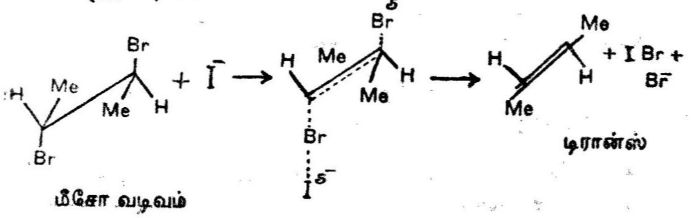
மேற்கண்டதற்கு மாறாக, நீக்க வினை ஒரே சமயத்தில் நிகழும் வினை (simultaneous) என்பது பலருடைய கருத்தாகும்; இவ்வினையில் இடைநிலை ஒருதள அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது.



இனி, ஈத்தேன் பெறுதிகளில் நீக்கம் நடைபெற்று எத்திலீன் பெறுதிகள் உண்டாகும் நீக்க வினைகளைக் கவனிப்போம்; எடுத்துக்காட்டு: பொட்டாசியம் அயோடைடினால் 2:3-டைபுரோமோ பியூட்டேனின் புரோமின் நீக்கம், ஹாகே, இன்கோல்டு ஆகியோரின் கருத்துப்படி, இதுபோன்ற நீக்க வினைகள் (இரு மூலககூறு நீக்க வினைகள், E_2), வினையில் பங்குபெறும் நான்கு மையங்களும் ஒருதளத்தில் இருப்பின், எளிதின் நடைபெறுகின்றன. சான்றாக, இடைநிலையில் இரு கார்பன் அணுக்கள் (CBr தொகுதிகளின்) மற்றும் இரு புரோமின் அணுக்கள் ஆகிய நான்கும் ஒரே தளத்தில் அமைந்திருக்கும்; மேலும் அதே சமயத்தில் இரு புரோமின் அணுக்களும் இடை வடிவ வசத்தில் காணப்படும். 2:3-டைபுரோமோ பியூட்டேன் (+), (—) மற்றும் மீசோ வடிவங்களில் நிலவியிருக்கிறது. இவற்றுள் (±)-வடிவம் சிஸ்-பியூட்டீனையும் மீசோ வடிவம் டிரான்ஸ்-பியூட்டீனையும் தருகின்றன. ஆகவே, நீக்க வினைகளைப் பின்கண்டவாறு (அயோடின் அணுவும் இடைநிலை

யிலுள்ள மற்ற நான்கு தொகுதிகளினுடனேயே ஒரே தளத்தில் இருக்கலாம்) காட்டலாம் :





(±)-வடிவத்தில், இடைநிலை எத்திலீன் சேர்மமாக மாறும்போது, இரண்டு மீத்தைல் தொகுதிகளும் மறை வடிவத்தைப் பெறுகின்றன; மீசோ வடிவத்தில் ஒரு மீத்தைல் தொகுதி ஒரு ஹைட்ரஜனுடன் மறை வடிவத்தைப் பெறுகிறது. எனவே, (±)-வடிவத்தினுடைய இடைநிலையின் கிளர்வுறு ஆற்றல் (energy of activation) மீசோ-வடிவத்திற்குரியதைவிட அதிகமாக இருக்கும்; இதன் காரணமாக மீசோ வடிவத்தினுடைய இடைநிலை எளிதின் தோன்றும். அதாவது மீசோ வடிவம் (±)-வடிவத்தைவிட எளிதின் புரோமின் நீக்கம் பெறும். யங் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் நடைமுறையில் மீசோ வடிவத்தின் புரோமின் நீக்கம் (±)-வடிவத்திற்குரியதைவிட இரு மடங்கு வேகமாக நடைபெறுகிறது என நிரூபித்துக் காட்டியுள்ளனர். இவர்களே, மீசோ-ஸ்டில்பீன் டைபுரோமைடின் (Ph.CHBr.CHBr.Ph) புரோமின் நீக்கம் (±)-வடிவத்திற்குரியதைவிடச் சுமார் 100 மடங்கு வேகமாக நடைபெறுகிறது என்றும் காட்டியுள்ளனர்.

வினாக்கள்

1. இரட்டைப் பிணைப்பில் நிகழும் கூட்டு வினைகளின் வகைகள் யாவை? ஒவ்வொன்றையும் ஓர் எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்கு.
2. மலீயிக், ஃப்யூமேரிக் அமிலங்களுடன் புரோமின் எச் சேர்க்கை மூலம் கூடுகிறது? அச் சேர்க்கையின் வினைவழி முறையினை விளக்கு.

3. பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கொண்டு ஃப்யூமேரிக் அமிலத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் (±)-டார்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதனை விளக்கு.

4. ஒலிஃபீன்களில் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, தனி உறுப்பு வினை வழி முறையில் கூடும்போது, அதிக வெப்பநிலையும், குறைந்த அடர்வு HBr-ம் இருப்பின் இரு ஐசோமெர்களும் ஒத்த மீசோ, *dl* கலவையைத் தருகின்றன. இதனைக் காரணத்துடன் விளக்குக.

5. ஒலிஃபீனில், மெத்திலீன் கூடுவது கார்பீன் கூடுவதைப் போல் அல்லாமல் படிப்படியாக நடைபெறுவதற்குக் காரணம் யாது?

6. அசிட்டிலீன் வகைச் சேர்மங்களில் நிகழும் கூட்டு வினையை இரண்டு எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விளக்கு.

7. நீக்க வினைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டினைக் கூறி அதன் வினைவழி முறையினை விளக்கு.

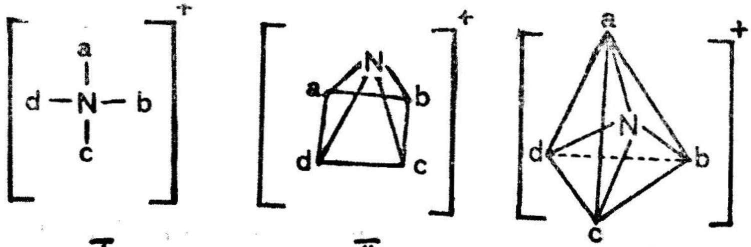
15. கார்பன் அணு அல்லாத வேறு தனிமங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல்

(Stereochemistry of Some Elements other than Carbon)

கார்பனுடைய நான்கு இணைதிறன்களும் ஒரு நான்முகியின் நான்கு மூலைகளை நோக்கியவாறு இருப்பதால்தான், கார்பனின் சேர்மங்கள் ஒளியியல் ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைப் பெற்றுள்ளன என அறிவோம்; ஆதலால் கார்பனைப் போன்றே இணை திறன்களின் புறவெளி அமைப்பைக் கொண்ட தனிமங்களைப் பெற்றுள்ள சேர்மங்களும் ஒளியியல் ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். இதனைச் சோதனைச் சான்றுகள் வலியுறுத்துகின்றன.

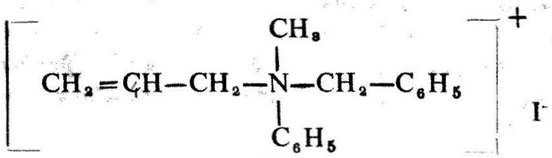
(1) நான்கிணைப்பு (quaternary) அம்மோனியம் உப்புகள்: அம்மோனியம் அயனியில் நான்கு தொகுதிகளும் நான்முகியின் நான்கு மூலைகளிலும் நைட்ரஜன் அதன் மையத்திலும் உள்ளது எனக் கருதப்படுகிறது சோதனையின் சான்றுகளும், அம்மோனியம் அயனி நான்முகி அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது என்ற கருத்தையே வலியுறுத்துகின்றன. சான்றாக, நான்கிணைப்பு அம்மோனியம் உப்புகளுக்கு [Nabcd]+X− என்ற வாய்பாட்டை வைத்துக்கொண்டு, (நைட்ரஜன் அணுமீதுள்ள மின்சுமை, எதிர் அயனியின் (cation உருவமைப்பைப் பாதிப்பது இல்லை என அனுமானம் செய்து கொண்டால், Cabde வகைச் சேர்மங்களில் கார்பன் காணப் படுவது போல, எதிர் அயனியையும் ஓர் ஐந்து-அணு அமைப்பாகக் கருதலாம். இந்த ஒற்றுமை, அம்மோனியம் அயனியில் நான்கு இணைதிறன்களும் சமானமானவை (equivalent) என்ற கருத்தின் அடிப்படையில் அமைந்ததாகும். இவ் வனுமானம், அறிமுறை மற்றும் சோதனைச் சான்றுகள் மூலம் நிரூபிக்கப்

பட்டுள்ளது. எனவே, எதிர்அயனி [Nabcd]+ மூன்றுவித உருவமைப்புகளைப் (I, II, III) பெற்றிருக்கக்கூடும். எதிர் அயனி



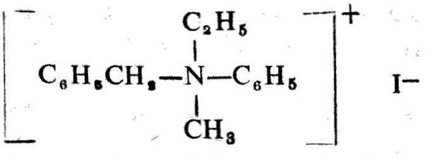
I II III

ஒருதள அமைப்பைப் (I) பெற்றிருப்பின், அது ஒளியியல் ஐசோமெர்களாக பிரித்தெடுக்கக் கூடியதாக இருக்க முடியாது; இருப்பினும் உருவமைப்பு பிரமிடாகவோ (II) அல்லது நான்முகியாகவோ (III) இருப்பின் அது பிரித்தெடுக்கக் கூடியதாக இருக்கும். போப், பீச்சே (1899) ஆகியோர் அல்லைல்பென்சைல் மீத்தைல் ஃபீனைல் அம்மோனியம் அயோடு சேர்மத்தைப், IV, பிரித்தெடுத்தனர். இதுவே கார்பன் அல்லாத வேறொரு மைய அணுவைக் கொண்ட ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய முதல் சேர்மமாகும்.



IV

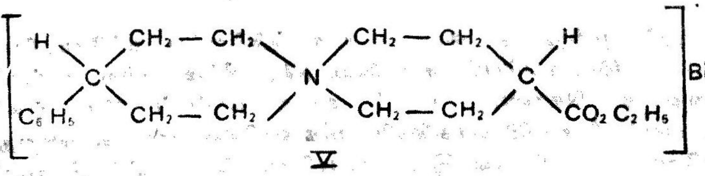
இதனைப் பின் தொடர்ந்து 1905-ல் ஜான்ஸ் பென்சைல் ஈத்தைல்-மீத்தைல் ஃபீனைல் அம்மோனியம் அயோடைடு சேர்மத்தை, V, ஐசோமெர்களாகப் பிரித்தெடுத்தார்.



இதுவரை கண்ட சான்றுகளிலிருந்து, அம்மோனியம் அயனி ஒருதள அமைப்புடன் இருக்க முடியாது என்றும், ஆனல் பிரமிடாகவோ அல்லது நான்முகியாகவோ இருக்க வேண்டும் என்றும் அறிகிறோம். பிஸ்காஃப் (1890) பிரமிட் அமைப்பைத் தெரிவித்தார். இக்கருத்து ஜான்ஸ், டன்லப் (1912) ஆகியோரின் ஆதரவையும் பெற்றது. மாறாக, வெர்னர் (1911) நான்முகி

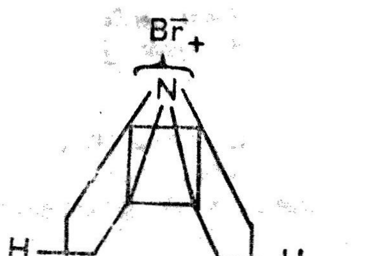
அமைப்பைத் தெரிவித்தார். இதனை நியாகி (1919), மில்ஸ் மற்றும் வாரன் (1925) ஆகியோர் ஆதரித்தனர். அம்மோனியம் அயனி நான்முகி உருவமைப்பையே பெற்றுள்ளது என்பதற்கான உறுதிச் சான்றை வழங்கியவர்கள் மில்ஸ் மற்றும் வாரன் ஆகியோரே ஆவர்; இவர்களுடைய சான்று பின்வரும் ஆய்வின் அடிப்படையில் அமைந்ததாகும்:

கார்பன் நான்முகி உருவமைப்பைப் பெற்றிருப்பதால், abC = C = Cab வகைச் சேர்மங்கள் பிரித்தெடுக்கக் கூடியவைகளாக உள்ளன; எனவே, நைட்ரஜனும் நான்முகி உருவமைப்பைப் பெற்றிருப்பின், abC = N = Cab வகைச் சேர்மமும் பிரித்தெடுக்கப் படக் கூடியதாக இருக்க வேண்டும்; ஆனால் நைட்ரஜன் பிரமிட் உருவமைப்பைப் பெற்றிருப்பின் இவ்வகைச் சேர்மத்தைப் பிரித்தெடுக்க முடியாது. மில்ஸ், வாரன் ஆகிய இருவரும், 4-கார்பீதாக்சி-4'- ஃபீனைல்பிஸ்பிப்பரடினியம்-1 : 1'-ஸ்பைரேன் புரோமைடை தயாரித்து ஐசோமெர்களாகப் பிரித்தெடுத்தனர். இம் மூலக்கூறின் உருவமைப்பு ஸ்பைரேன் உருவமைப்பாக (V)



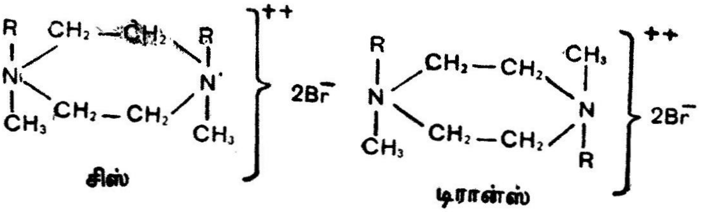
V

இருப்பின், இதில் எவ்வித சீர்மைப் பண்புகளும் இருக்க முடியாது; எனவே, இது பிரித்தெடுக்கக் கூடியதாக இருக்கும். மாறாக, உருவமைப்பு பிரமிடாக (VI) இருப்பின், மூலக்கூறில் ஒரு செங்குத்து சீர்மைத்தளம் இருக்கும்; எனவே, இது ஒளி சுழற்றும்



VI

தன்மையைப் பெற்றிருக்காது. இச் சேர்மம் பிரித்தெடுக்கப் பட்டிருப்பதால், இதன் உருவமைப்பு நான்முகியாகத்தான் இருக்க வேண்டும் என்பது தெளிவு. இந்த நான்முகி உருவமைப்பு இயற்பு-வேதியியல் ஆய்வுகள் வாயிலாகவும் உறுதி செய்யப் பட்டுள்ளது. 1945-ல் ஹன்பி, ரைடன் ஆகியோர் டைமீத்தைல் பிப்பெரசினுடைய டை நான்கிணைப்பு உப்புகள் வடிவ ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைப் பெற்றிருக்கின்றன எனக் காட்டியுள்ளனர்; இதனை நைட்ரஜனுடைய நான்கு இணைதிறன்களின் நான்முகி உருவமைப்பின் அடிப்படையில் எளிதின் விளக்க முடிகிறது.



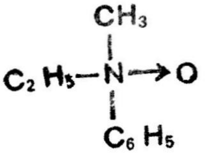
ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய நான்கிணைப்பு அம்மோனியம் உப்புகள் இட-வலம்புரி சமநிலையாதல், சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைக் கொண்ட Cabde வகை கார்பன் சேர்மங்கள் இட-வலம்புரி சமநிலையாதலைவிட மிக எளிதின் நடைபெறுகிறது. அம்மோனியம் உப்புகள் இட-வலம்புரி சமநிலையாதலின் வினைவழி முறை அமீனாக சிதைவதன் மூலம் நடைபெறுகிறது எனக் கருதப்படுகிறது. உண்டாகும் அமீன் விரைவாக இட-வலம்புரி சமநிலையை எய்துகிறது:

$$\mathrm{Nabcd\}^{+}\ X^{-} \rightleftharpoons Nabc + dX}$$

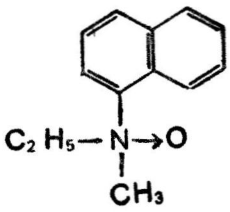
இட-வலம்புரி சமநிலை எய்திய அமீன் dX-உடன் மீண்டும் கூடுவது நான்கிணைப்பு சேர்மத்தின் இட-வலம்புரி சமநிலை யாதலில் முடிகிறது.

(2) மூவிணைய அமீன் ஆக்ஸைடுகள் (**Tertiary amine oxides**): மூவிணைய அமீன் ஆக்ஸைடுகளில், abcNO, நைட்ரஜன் அணு நான்கு வெவ்வேறு தொகுதிகளுடன் இணைந்துள்ளது; எனவே, நான்முகி உருவமைப்பு அடிப்படையில் இச் சேர்மங்கள் பிரித்தெடுக்கப்படக் கூடியவைகளாக இருக்க வேண்டும். 1908-ல் மெய்சன் ஹெய்மர் ஈத்தைல் மீத்தைல் ஃபீனைல் அமீன் ஆக்ஸைடை, I, ஒளியியல் ஐசோமெர்களாகப் பிரித்தெடுத்தார். இதனைத் தொடர்ந்து ஈத்தைல் மீத்தைல்-1-நாஃப்தைல் அமீன்

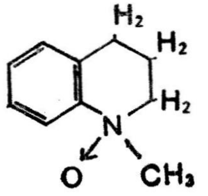
ஆக்ஸைடு, II, கைரோலின் ஆக்ஸைடு, III, ஆகிய அமீன் ஆக்ஸைடுகளும் பிரித்தெடுக்கப்பட்டன.



I

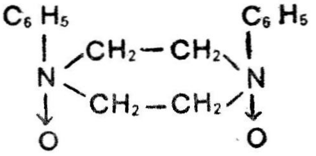


II

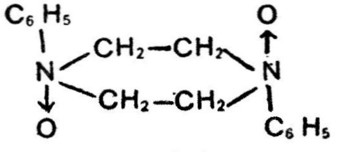


III

பெனட், கிளேன் ஆகியோர் 1:4-டைஃபீனைல்-பிப்பெரசின் டைஆக்ஸைடின் இரு வடிவ ஐசோமெர்களை 1950-ல் பெற்றனர். இதனை நைட்ரஜனுடைய நான்முகி உருவமைப்பின் அடிப்படையில் எளிதின் விளக்கலாம்.



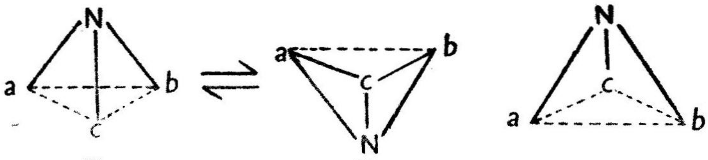
சிஸ்



டிரான்ஸ்

(3) அமீன்கள் : மூவிணைய அமீன் மூலக்கூறு, Nabc, ஒருதள அமைப்பைப் பெற்றிருப்பின், இதுவும் இதன் ஆடி உருவமும் மேற்பொருந்தக் கூடியதாக இருக்கும்; எனவே, இம் மூலக்கூறு ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்க முடியாது. மூவிணைய அமீன்களை ஒளி சுழற்றும் வடிவங்களில் பெறுவதற்காக எடுத்துக் கொண்ட முயற்சிகள் எல்லாம் தோல்வியையே கண்டன. இத்தோல்விகளின் அடிப்படையில் மூவிணைய அமீன் மூலக்கூறு ஒருதள அமைப்பைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் என எதிர்பார்க்கக் கூடும்; ஆனால், இருமுனை திருப்புத்திறன் அளவீடுகள், புறச்சிவப்பு உட்கவர் நிறநிரல் ஆய்வுகள் ஆகியன அம்மோனியா மற்றும் மூவிணைய அமீன்கள் நான்முகி உருவமைப்பைத்தான் பெற்றிருக்க வேண்டும் என்ற கருத்தை வலியுறுத்துகின்றன. சான்றாக, அம்மோனியாவின் இருமுனை திருப்புத்திறன் 1.5D என அறியப்பட்டுள்ளது; அம்மோனியா மூலக்கூறு ஒருதள அமைப்பைப் பெற்றிருப்பின், அதன் இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியமாக இருக்க வேண்டும்; மேலும் டிரைமீத்தைல் அமீனில் நைட்ரஜனின் இணை திறன் கோணங்கள் 108° என அறியப்பட்டுள்ளது; இதுவும் அமீன்

மூலக்கூறு ஒருதள அமைப்பைப் பெற்றிருக்க முடியாது என்பதையே வலியுறுத்துகிறது. மூவிணைய அமீன்கள் ஒருதள அமைப்பைப் பெற்றிருக்கவில்லை என்றால், பின், ஏன் அவற்றை ஒளியியல் ஐசோமெர்களாகப் பிரித்தெடுக்க முடிவதில்லை? இவ் வகைச் சேர்மங்களைப் பிரித்தெடுக்க முடியாமைக்கு உகந்த விளக்கத்தை 1942-ல் மெய்சன் ஹெய்மர் தெரிவித்தார். மூவிணைய அமீன் மூலக்கூறில், நைட்ரஜன் அணு a, b, c ஆகிய தொகுதிகளைப் பெற்றுள்ள தளத்திற்கு மேலும் கீழுமாகச் செங்கோணங்களில் விரைவாக அதிர்வு கொள்கின்றன; I-ம், II-ம் இருதிற வடிவங்களாகும். இவை பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்புடையன; ஒன்றை மற்றொன்று மீது பொருந்தச் செய்ய முடிவதில்லை. அமைப்பு III அமைப்பு I-ன் ஆடி உருவமாகும். இவ் வதிர்வு ஒளி



I II III

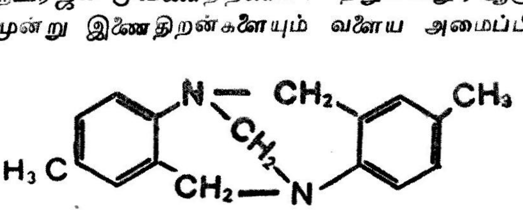
சுழற்சி இடை மாற்றத்தை மிக விரைவாக நடைபெறச் செய்கிறது. இவ் வதிர்வுக் கொள்கை அம்மோனியாவின் உட்கவர் நிறநிரல் வாயிலாகக் கிடைத்த சான்றிலிருந்து உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. இதற்கான அதிர்வு எண் $2{\cdot}3 \times 10^{10}$/செ. என கணக்கிடப்பட்டும் உள்ளது.

அமீன்கள் இட-வலம்புரி சமநிலை பெறுதலுக்கான மேற்கண்ட விளக்கத்தில், நைட்ரஜனுடைய இணைதிறன் கோணங்களும் பிணைப்பு நீளங்களும் மாற்றம் பெறுகின்றன என அனுமானம் செய்துகொள்ளப்பட்டது. இருப்பினும், அமீன்களின் இவ் விடவல மாற்றம் ஒரு குடையின் உட்பக்கம் வெளிப்பக்கமாக திருப்பப்படுவதுடன் சிறப்பாகும்; அதாவது பிணைப்பு நீளங்கள் மாறாமலும் நைட்ரஜனின் இணைதிறன் கோணங்கள் மட்டும் மாறுகின்றன எனக் கொள்ளலாம். இவ்விளக்கம், தொகுதிகள் a, b, c ஆகியன எடையில் அதிகப்படும்போது மூலக்கூறினுடைய இடவல மாற்றத்தின் அதிர்வு எண் குறைகிறது என்ற சோதனை உண்மைக்கு ஏற்ப அமைந்துள்ளது.

ஓர் ஒளி சுழற்றும் தன்மைகொண்ட சேர்மம், அதன் ஓர் எதிர்வடிவம் மற்றொரு எதிர்வடிவமாக மாறுவதற்குத் தேவைப்படும் கிளர்வுறு ஆற்றல் 12—15 கி. கலோரி/மோல் அளவிற்கும் அதிகமாக இருந்தால்தான், தானாக இட-வலம்புரி சமநிலையை

அடையாமல் இருக்கும் என அறிமுறை கணக்கீடுகள் காட்டுகின்றன. வடிவங்கள் I-க்கும், II-க்கும் இடையே காணப்படும் தடுப்பு ஆற்றல் 6 கி. கலோரி/மோல் அளவே ஆகும்; எனவே, இவ்விரு வடிவங்களும் எளிதின் இடைமாற்றம் பெறுகின்றன.

மேற்கண்ட விளக்கத்திலிருந்து, Nabc வகை மூவிணையை அமீன்களை ஒளியியல் ஐசோமெர்களாகப் பிரித்தெடுப்பது முடியாத காரியமாகும் என அறியப்படுகிறது. கின்காய்டு, ஹென்ரிக்யூஸ் என்பவர்கள் (1940) அமீன் மூலக்கூறு இடவல மாற்றம் பெறத் தேவைப்படும் கிளர்வுறு ஆற்றல் கணக்கீடுகளின் அடிப்படையில் எளிதின் இட-வலம்புரி சமநிலையை எய்தும் தன்மையின் காரணமாக, மூவிணைய அமீன்களைப் பிரித்தெடுக்க முடிவதில்லை என்ற முடிவை மேற்கொண்டனர்; இருப்பினும், நைட்ரஜன் அணு வளைய அமைப்பின் ஒரு பகுதியாக இருப்பின், சேர்மம் பிரித்தெடுக்கப் படக்கூடிய அளவிற்கு ஒளி சுழற்சியில் நிலைத்தன்மையுடன் இருக்க முடியும் என்றும் தெரிவித்தனர். இவ் வனுமானத்தை பிரிலாக், வீலன்டு (1944) ஆகியோர் உறுதிப்படுத்தினர். இவர்கள், பரப்புக் கவர்ச்சி முறையில் ட்ரோஜரின் காரத்தை (Troger's base), IV, D-லாக்டோஸ் மீது ஊன்றச்செய்து பிரித்தெடுத்தனர். இச் சேர்மத்தில் நைட்ரஜன் மூவிணைதிறனைப் பெற்றுள்ளது; ஆனல், நைட்ரஜனின் மூன்று இணைதிறன்களையும் வளைய அமைப்பின் பகுதி



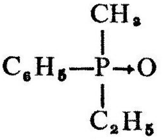
IV

யாகக் கொண்டிருப்பதன் வாயிலாக, இதன் அதிர்வு எண் பூஜ்ஜியமாக்கப்பட்டுள்ளது.

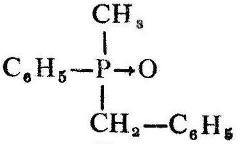
(4) மூவிணைதிறன் பாஸ்பரஸ் சேர்மங்கள்: மூவிணைய பாஸ்ஃபீன்கள் எதுவும் இதுவரை பிரித்தெடுக்கப்படவில்லை. இதற்கான காரணமும் மூவிணைய அமீன்களில் பார்த்ததுபோன்றே தோன்றுகிறது; அதாவது பாஸ்பரஸ் அணு அதிர்வு கொண்ட நிலையில் இருப்பதாகும். பாஸ்ஃபீனில் காணப்படும் அதிர்வு எண் 5×10^{6} எனக் கணக்கீட்டு மூலம் அறியப்பட்டுள்ளது; இது நைட்ரஜனில் காணப்படுவதைவிட ($2 \cdot 3 \times 10^{10}$) மெதுவாக நிகழ்கிறது. இதனை பூஜ்ஜியமாகச் செய்ய முடியுமானல், மூவிணைய பாஸ்ஃபின்களைப் பிரித்தெடுக்க இயலும். தொகுதிகளின் எடையை அதிகரிப்பது பாஸ்பரஸ் சேர்மங்களில் அதிர்வு எண்ணைக் குறையச் செய்கிறது

எடுத்துக்காட்டாக, மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களை டாய்ட்டிரியம் அணுக்களால் பதிலீடு செய்தால், அதிர்வு எண் 6×10^3-ஆகக் குறைகிறது. எனவே, மிகப் பெரிய தொகுதிகள் பிரித்தெடுக்கப் படக்கூடிய பாஸ்ஃபீன்களை உண்டாக்கக்கூடும் என எதிர்பார்க்கலாம்; மேலும் அதிர்வு எண் இவ்வகைச் சேர்மங்களில் பூஜ்ஜியமாக இல்லாதிருந்தாலும், வளையச் சேர்மங்களில் கண்டிப்பாக பூஜ்ஜியமாக இருந்தாக வேண்டும் என எதிர்பார்க்கலாம். ஆகவே, வேதியியல் செயல்முறை நுட்பங்கள் குறைவின்றி இருப்பின், மூவிணைதிறன் பாஸ்பரஸ் சேர்மங்களைப் பிரித்தெடுக்க முடியும் என அறிகிறோம் (மூவிணைதிறன் நைட்ரஜன் பகுதியைக் காண்க).

(5) **நான்கு இணைதிறன் பாஸ்பரஸ் சேர்மங்கள்:** மெய்சன் ஹெய்மர் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்கள் (1911) ஈத்தைல் மீத்தைல் ஃபீனைல் பாஸ்ஃபீன் ஆக்ஸைடு, I, பென்சைல் மீத்தைல் ஃபீனைல் பாஸ்ஃபீன் ஆக்ஸைடு, II, ஆகிய இரண்டையும் பிரித்தெடுத்தனர். P—O பிணைப்பு நீளத்தின் சமீப அளவீடுகளிலிருந்து

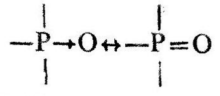


I

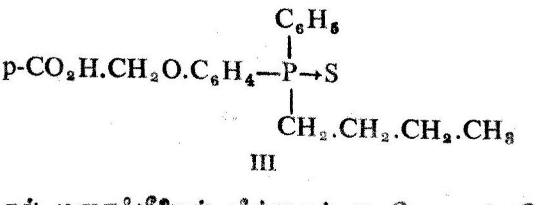


II

இப்பிணைப்பு சிறிது இரட்டைப் பிணைப்புத் தன்மையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் என அறியப்படுகிறது; எனவே, இப்பிணைப்பை கீழ்க்கண்டவாறு ஓர் உடனிசைவு கலப்பாகக் குறிப்பிடலாம்.



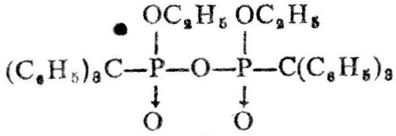
டேவிஸ், மேன் (1944) ஆகியோர் n-ப்யூட்டைல்ஃபீனைல்-p-கார்பாக்சி மீத்தாக்சிஃபீனைல்பாஸ்ஃபீன் சல்ஃபைடை, III, பிரித்தெடுத்தனர்.



III

ஈத்தைல் டிரைஃபீனைல் மீத்தைல் பைரோபாஸ்ஃபோனேட், IV, மற்றுமொரு குறிப்பிடத்தக்க பாஸ்பரஸ் சேர்மமாகும். இரண்டு பாஸ்பரஸ் அணுக்களும் சீர்மையற்றதாக இருப்பின், மூலக்கூறு,

IV, இரண்டு ஒத்த சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும்; எனவே, இதன் அமைப்பு Cabd. Cabd மூலக்கூறை ஒத்ததாகும். எனவே, இச்சேர்மம் ஒரு மீசோ வடிவத்தையும் ஒரு



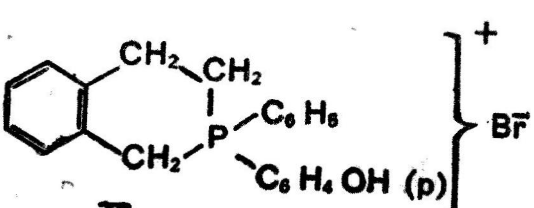
IV

சுழிமாய் வடிவத்தையும் பெற்றிருக்க வேண்டும். ஹாட் (1933) மூலக்கூறு IV-ன் இவ்விரு வடிவங்களையும் பிரித்தெடுத்தார்.

நான்கிணைய பாஸ்பரஸ் சேர்மங்களைப் பிரித்தெடுக்கப் பல முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன; ஆனால் சமீப காலம் வரை எல்லா முயற்சிகளும் தோல்வியையே கண்டன. கரைசலில் பிரிகை-சமநிலை நிலவியிருப்பதே இதற்குக் காரணம் என விளக்கம் கூறப்பட்டது; பிரிகை-சமநிலை வெகு விரைவில் இட-வலம்புரி சமநிலையை எய்தும்படி செய்கிறது.

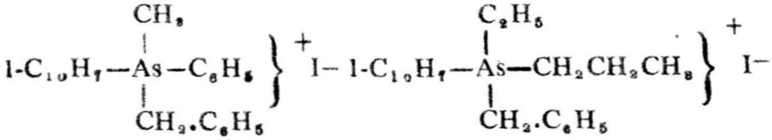
$$[abcdP]^{+}X^{-} \rightleftharpoons abcP + dX$$

பாஸ்ஃபோனியம் சேர்மங்களைப் பிரித்தெடுக்க மேற்கொண்ட முந்தைய முறைகளில் எல்லாம் குறைந்தது ஓர் ஆல்கைல் தொகுதியைப் பெற்ற சேர்மங்களே பயன்படுத்தப்பட்டன; எனவே, கரைசலில் பிரிகை நிகழ்ந்து அதன் விளைவாக இட-வலம்புரி சமநிலையாதல் நடைபெறுகிறது. ஹோலிமேன், மேன் (1947) ஆகியோர் அதிக நிலைத்தன்மையுடைய பாஸ்ஃபோனியம் சேர்மத்தைத் தயாரிப்பதன் வாயிலாக இச் சிரமத்தைத் தவிர்த்தனர்; இவர்கள் பாஸ்பரஸ் அணுவை ஒரு வளையத்தில் பெற்றுள்ள ஓர் உப்பை, 2-ஃபீனைல்-2-p-ஹைட்ராக்சிஃபீனைல்-1:2:3:4-டெட்ரா ஹைட்ரோ-ஐசோபாஸ்ஃபினோலினியம் புரோமைடு, V, பிரித்தெடுத்தனர்.



V

(6) நான்கு சகபிணைப்பு ஆர்சினிக் சேர்மங்கள் (Quadricovalent arsenic compounds) : பரோ, டர்னர் (1921) ஆகியோர் ஆர்சோனியம் சேர்மத்தை முதன் முதலாகப் பிரித்தெடுப்பதில் ஈடுபட்டனர். இவர்கள் $+12^\circ$ அளவு ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பென்சைல் மீத்தைல்-1-நாஃப்தைல்ஃபீனைல் ஆர்சோனியம் அயோடைடுக், I, கரைசலைப் பெற்றனர் ; ஆனால் இச்சேர்மம் கரைசலில் வேகமாகச் சுழிமாய் தன்மையைப் பெற்றுவிடுகிறது எனக் கண்டறியப்பட்டது. இதுபோன்றே காமை(1933)பென்சைல்

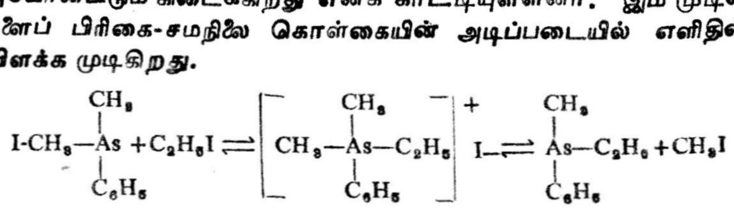


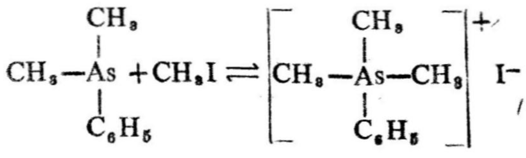
I II

ஈத்தைல்-1-நாஃப்தைல்-n-புரொபைல்ஆர்சோனியம்அயோடைடு சேர்மத்தின், II, (+)-வடிவத்தைப் பிரித்தெடுத்தார் ; ஆனால் இதுவும் கரைசலில் விரைவாகச் சுழிமாய் தன்மையைப் பெற்றது. இங்ஙனம் விரைவாக இட-வலம்புரி சமநிலை எய்துவதற்குக் கரைசலில் பிரிகை-சமநிலை நிலவுவது காரணமாக இருக்கலாம் எனக் கருதப்படுகிறது. இப்பிரிகை-சமநிலை நிலவுவதாக இருப்பின், கரைசலில் கீழ்க்கண்டவாறு சமநிலை இருக்க வேண்டும்.

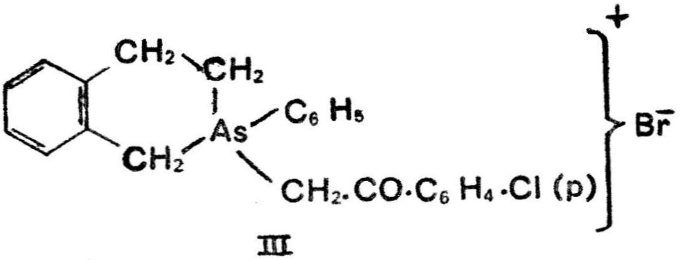
$$[abcd\ As]^+I^- \rightleftharpoons abc\ As + dI$$

பரோ, டர்னர் ஆகியோர் டைமீத்தைல்ஃபீனைல் ஆர்சின் சேர்மத்தை ஈத்தைல் அயோடைடுடன் வினைபுரியச் செய்தால் எதிர்பார்க்கப்படும் ஈத்தைல் டைமீத்தைல்ஃபீனைல் ஆர்சோனியம் அயோடைடு கிடைப்பதோடு, அதே சமயத்தில் குறிப்பிடத் தகுந்த அளவு டிரைமீத்தைல்ஃபீனைல் ஆர்சோனியம் அயோடைடும் கிடைக்கிறது எனக் காட்டியுள்ளனர். இம் முடிவுகளைப் பிரிகை-சமநிலை கொள்கையின் அடிப்படையில் எளிதின் விளக்க முடிகிறது.



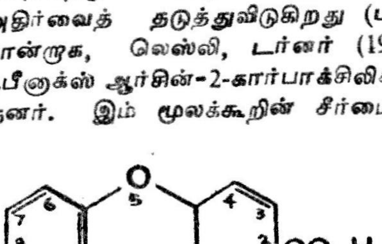


ஆய்ந்தறியப்பட்ட எல்லா ஆர்சோனியம் சேர்மங்களிலும் குறைந்தது ஓர் ஆல்கைல் தொகுதியாவது இருந்ததால், ஹோலி மேன், மேன் (1943) ஆகியோர், ஆர்சோனியம் சேர்மத்தை அதிக நிலைத்தன்மையுடையதாகச் செய்ய வேண்டும் என்ற எண்ணத்தில் ஆர்சினிக் அணுவை ஒரு வளையத்தில் கொண்ட ஓர் ஆர்சோனியம் சேர்மத்தைத் தயாரித்தனர். இவர்கள் பிரித்தெடுத்த வளைய ஆர்சோனியம் சேர்மம் 2-p-குளோரோஃபென்அசைல்-2-ஃபீனைல்-1:2:3:4-டெட்ராஹைட்ரோ-ஐசோ ஆர்சினோலினியம் புரோமைடு, II, ஆகும்; இச்சேர்மம் அறை வெப்பநிலையில் கரைசலில் சுழிமாய் தன்மையைப் பெறவில்லை.

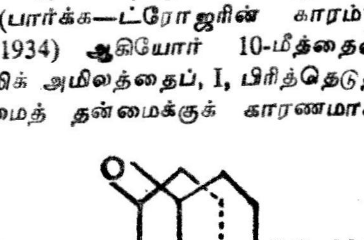


III

(7) மூன்று சகபிணைப்பு ஆர்சினிக் சேர்மங்கள் (Tercovalent arsenic compounds): As abc வகைச் சேர்மங்களையும் ஒத்த பாஸ்பரஸ் மற்றும் நைட்ரஜன் சேர்மங்களில் பார்த்த அதே காரணத்தினால் பிரித்தெடுக்க முடியவில்லை. ஆனால், வளையத்தில் பங்கு பெற்ற ஆர்சினிக் அணுவைக்கொண்ட ஆர்சினிக் சேர்மங்கள் பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளன; வளைய அமைப்பு ஆர்சினிக் அணுவின் அதிர்வைத் தடுத்துவிடுகிறது (பார்க்க—ட்ரோஜரின் காரம்). சான்றாக, லெஸ்லி, டர்னர் (1934) ஆகியோர் 10-மீத்தைல் ஃபீனாக்ஸ் ஆர்சின்-2-கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைப், I, பிரித்தெடுத்தனர். இம் மூலக்கூறின் சீர்மைத் தன்மைக்குக் காரணமாக



I

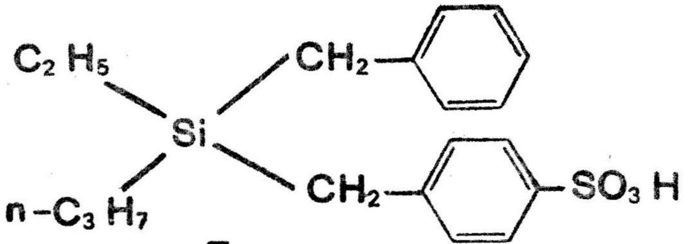


II

இருப்பது O—As அச்சைச் சார்ந்தவாறு உள்ள மடிந்த அமைப்பாகும் (folded structure); இத்துடன் ஆர்சினிக் அணுவும்

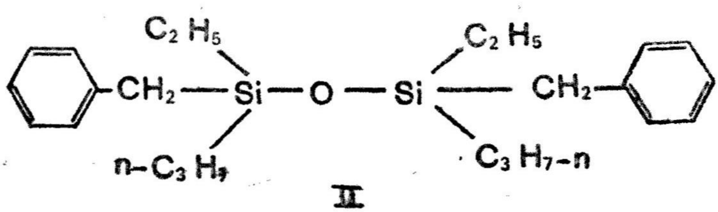
சீர்மையற்ற தன்மையுடன் உள்ளது. இம் மூலக்கூறும் இதன் ஆடி உருவமும் மேற்பொருந்துவது இல்லை.

(8) **சிலிக்கன் சேர்மங்கள் :** கார்பனைப் போல சிலிக்கனும் நான்முகி அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. எனவே, Si abcd வாய்பாட்டைக் கொண்ட சிலிக்கன் சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். இது போன்ற சேர்மத்தை, I, 1910-ல் கிப்பிங் மற்றும் சேலஞ்சர் ஒளியியல் ஐசோமெர்களாகப் பிரித்தெடுத்தனர்.



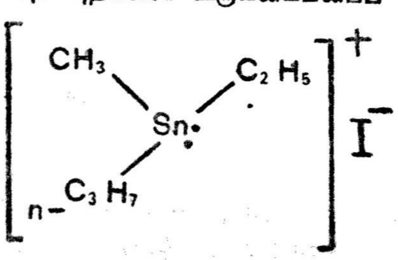
I

கிப்பிங் பென்சைல் ஈத்தைல் புரொப்பைல் சிலிசைல் ஆக்ஸைடைத், II, தயாரித்து அதன் ஒரு வடிவைப் பிரித்தெடுத்தார். இம் மூலக்கூறு Cabd. Cabd வகையைச் சேர்ந்தது ; ஆகவே, இச் சேர்மம், (+)-, (—)-, மற்றும் மீசோ-வடிவங்களில் நிலவியிருக்க வேண்டும்.



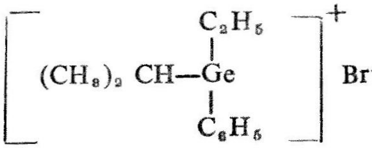
II

(9) **டின் சேர்மங்கள் :** டின்னின் இணைதிறன்களும் கார்பனைப் போன்றே புறவெளி உருவமைப்பைப் பெற்றுள்ளது.

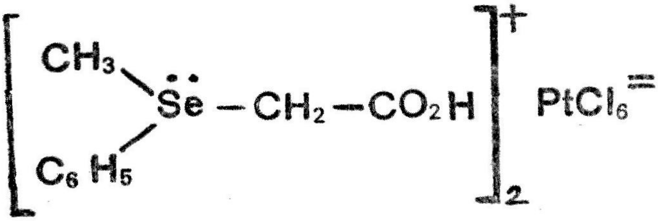


போப் மற்றும் பீச்சே (1900) ஈத்தைல் மீத்தைல்-n-புரொப்பைல் ஸ்டேன்னோனியம் அயோடைடு சேர்மத்தை (+) வடிவில் பெற்றனர்.

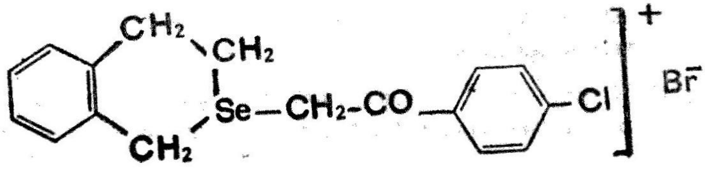
(10) ஜெர்மானியம் சேர்மங்கள்: ஸ்கூவார்ச் மற்றும் லீவின் சோன் (1931) ஈத்தைல் ஃபீனைல் ஐசோபுரொப்பைல் ஜெர்மானியம் புரோமைடு சேர்மத்தை (+) வடிவமாகப் பெற்றனர்:



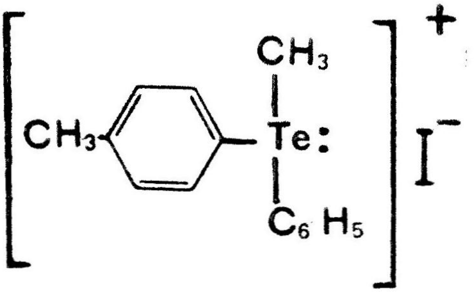
(11) செலினியம் சேர்மங்கள்: போப் மற்றும் அவரைச் சேர்ந்தவர்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய பிளாட்டினிக் குளோரைடு சேர்மத்தைப் பெற்றனர்:



மேன் மற்றும் அவரைச் சார்ந்தோர் பின்கண்ட செலினோனியம் உப்பைப் பிரித்தெடுத்தனர்:



(12) டெலூரியம் சேர்மங்கள் : லவ்ரி (1929) மீத்தைல் ஃபீனைல் p-டொலைல் டெலூரோனியம் அயோடைடை அதன் ஒளி சுழற்றும் வடிவங்களாகப் பிரித்தெடுத்தார் :



வினாக்கள்

1. நான்கிணைப்பு அம்மோனியம் உப்புகள் ஒளியியல் ஐசோமெரிச இயற்பாட்டைப் பெற்றிருப்பதற்கான காரணம் என்ன? இதனை எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விளக்கு.
2. அம்மோனியம் அயனி என்ன உருவமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது? அதற்கான சான்றுகளைத் தருக.
3. ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய மூவிணைய அமீன் ஆக்ஸைடுகளுக்குச் சில எடுத்துக்காட்டுகளைத் தருக.
4. மூவிணைய அமீன்கள் என்ன உருவமைப்பைப் பெற்றுள்ளன? அதற்கான சான்றுகள் யாவை?
5. மூவிணைய அமீன்கள் ஒருதள அமைப்பைப் பெற்றில்லாமல் இருந்தும் ஏன் ஒளியியல் ஐசோமெர்களாகக் கிடைப்பதில்லை?
6. எவ்வகை அமைப்பு கொண்ட மூவிணைய அமீன்களைப் பிரித்தெடுக்க முடியும்? அதற்குரிய காரணம் யாது?
7. பாஸ்பரஸ் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியலைப்பற்றிக் கூறுக.
8. நான்கு சகபிணைப்பு ஆர்சினிக் மற்றும் மூன்று சகபிணைப்பு ஆர்சினிக் சேர்மங்களின் ஒளியியல் ஐசோமெர்கள் சில வற்றைக் குறிப்பிடுக.
9. சிலிக்கன், டின், ஜெர்மானியம் ஆகிய தனிமங்களைக் கொண்ட ஒளி சுழற்றும் சேர்மங்கள் சிலவற்றைக் குறிப்பிடு.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

(BIBLIOGRAPHY)

1. **Stereochemistry of Carbon Compounds** — E. L. Eliel, International Student Edition, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.
2. **Organic Chemistry, Volume Two** — I. L. Finar, The English Language Book Society and Longmans, Green & Co. Ltd.
3. **Organic Chemistry** — R. T. Morrison and R. N. Boyd, Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi, 1971.
4. **Modern Organic Chemistry** — Roberts and Cessario.
5. **Advanced Organic Chemistry** — G. N. Wheland, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1949.
6. **The Principles of Conformational Analysis** — D. H. R. Barton and R. C. Cookson, Quart. Rev. 1956.
7. **Structure and Mechanism in Organic Chemistry** — C. K. Ingold, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
8. **Organic Chemistry** — E. E. Turner and M. M. Harris, Longmans, Green & Co., New York, 1952.
9. **Stereochemistry** — Stewart, Longmans, Green & Co.
10. **Advanced Organic Chemistry** — Gilman, Wiley, 1943.
11. **Recent Advances in Organic Chemistry** — Stewart and Graham, Longmans, Green, Vol. III, 1948.
12. **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure** — Jerry March.

கலைச்சொற்கள்

A

Abnormal	—	இயல்பற்ற
Absolute configuration	—	தனி உருவமைப்பு
Absorption spectrum	—	உட்கவர் நிறநிரல்
Acceptor	—	வாங்கி
Accurate	—	துல்லியமான
Acetylation	—	அசிட்டைல் ஏற்றவினை
Acid anhydride	—	அமில நீரிலி, நீரற்ற அமிலம்
Acid radical	—	அமில உறுப்பு
Acidic character	—	அமில இயல்பு
Activated	—	கிளர்வு பெற்ற
Activated complex	—	கிளர்வுற்ற இடைநிலை
Activated state	—	கிளர்வுற்ற நிலை
Activation energy	—	கிளர்வுகொள் ஆற்றல்
Active centre	—	கிளர்வுகொள் மையம்
Activity	—	வினைத்திறன்
Acyclic	—	வளையம் அல்லாத
Addition compound	—	கூட்டுச் சேர்மம்
Addition reaction	—	கூட்டு வினைகள்
Adduct radical	—	கூட்டுத் தனி உறுப்பு
Adjacent	—	அருகிலுள்ள
Affinity	—	கவர்ச்சி, நாட்டம், ஈர்ப்பு
Alicyclic compounds	—	அலி வளையச் சேர்மங்கள்
Aliphatic compounds	—	அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்கள்
Alkali	—	காரம்
Alternate	—	ஒன்றுவிட்ட, மாற்று
Alternating axis of symmetry	—	மாறுபட்ட அச்சு சீர்மை
Amplitudes	—	அதிர்வுகளின் வீச்சு
Analyser	—	பகுப்பான்
Angle of rotation	—	சுழல் கோணம்

Angle of torsion	—	சுழற்சிக் கோணம்
Anhydride	—	நீரற்ற, நீரிலி
Anion	—	நேர் அயனி
Anode	—	நேர் மின்முனை
Anomaly	—	முரண்பாடு
Antibiotic	—	நுண்ணுயிர்க் கொல்லி
Anticlockwise direction	—	இடப்புறம்
Application	—	பயன்
Approximate	—	தோராயமான
Associated molecule	—	மூலக்கூறு ஒட்டல், மூலக்கூறு இணை
Association of molecule	—	மூலக்கூறு இணக்கம்
Assumption	—	தற்கோள், புனைவு
Asymmetric carbon	—	சீர்மையற்ற கார்பன்
Asymmetric effect	—	சீர்மையின்மை விளைவு
Asymmetric molecule	—	சீர்மையற்ற மூலக்கூறு
Asymmetric synthesis	—	சீர்மையற்ற தொகுப்பு
Atmosphere	—	வாயு மண்டலம்
Atomic spectra	—	அணு நிறநிரல்
Axial bonds	—	அச்சுவழி பிணைப்புகள்
Axis of symmetry	—	சமச்சீர் அச்சு

B

Ball-stick	—	பந்து-குச்சி
Band	—	பட்டை
Band spectra	—	பட்டை நிரல்
Basic	—	கார குணமுள்ள
Beckmann rearrangement	—	பெக்மன் அமைப்பு மாற்றம்
Bimolecular mechanism	—	இரு மூலக்கூறு வினைவழி முறை
Biochemical method	—	உயிர் வேதி முறை
Boat form	—	படகு வடிவம்
Boiling point	—	கொதி நிலை
Bond covalent	—	சக பிணைப்பு
Bond dative	—	ஈதல் பிணைப்பு
Bond distance	—	பிணைப்புத் தூரம்
Bond energy	—	பிணைப்புச் சக்தி

Bond length	—	பிணை நீளம்
Bond strength	—	பிணைப்பு ஆற்றல்
Bowsprit	—	வில்லணைய பிணைப்புகள்
Branched chain	—	கிளைச் சங்கிலி
Bridged system	—	பால அமைப்பு
Bromination	—	புரோமினேற்றம்
Buckling	—	நெரிதல்

C

Calculation	—	கணிப்பு
Calorie	—	கலோரி
Capacity	—	கொள்ளளவு
Catalyst	—	(வினை)வேக மாற்றி
Cathode	—	எதிர் மின்முனை
Cathode rays	—	எதிர் மின்கதிர்கள்
Cation	—	எதிர் அயனி
Centre of symmetry	—	மையச் சீர்மை
Chain reaction	—	சங்கிலித் தொடர் வினை
Chair form	—	நாற்காலி வடிவம்
Charge	—	மின் சுமை
Chemical shifts	—	வேதிப் பெயர்வுகள்
Chromatography	—	பரப்புக் கவர்ச்சிப்பகுப்பு
Circularly	—	சுழற்றிய
Cis-trans isomerism	—	சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிசம்
Classical formula	—	வழக்க வாய்பாடு
Classification	—	வகையீடு
Clockwise	—	வலஞ்சுழி
Column	—	பத்தி
Combustion	—	எரிதல்
Complex compound	—	அணைவுச் சேர்மம்
Concentration	—	அடர்ப்பித்தல்
Concept	—	கருத்து
Configuration	—	உருவ அமைப்பு
Conglomerate	—	படிகக் கலவை
Conformational analysis	—	வடிவ வச பகுப்பாய்வு
Coplanar	—	ஒரே தளத்தில்

Coupling constant — இணையும் மாறிலி
Crystallisation — படிகமாதல்
Crystallography — படிகவியல்
Crystal lattice — படிகக் கூடு
Cyclic compounds — வளையச் சேர்மங்கள்

D

Definition — வரையறை
Degree — டிகிரி
Degree of dissociation — பிரிகை வீதம்
Dehydration — நீர்நீக்கம்
Dehydrogenation — ஹைட்ரஜன் நீக்கம்
Dehydrohalogenation — ஹைட்ரஜன் உப்பீனி நீக்கம்
Density — செறிவு, அடர்த்தி
Deposit — படிவு
Derivative — வழி பொருள், பெறுதி
Dextrorotatory — வலஞ் சுழற்றி
Diastereoisomer — டயாஸ்டீரியோ ஐசோமர்
Diaxial interaction — இரு அச்சு இடையீடு
Dielectric constant — மின்கோடு புகு ஊடக எண்
Diffraction — விளிம்பு வளைவு
Dihedral angle — இருதள கோணம்
Dilute — நீர்த்த
Dimensions — பரிமாணங்கள்
Dipole — இருமுனையி
Dipole moment — இருமுனை திருப்புதிறன்
Discharge — மின்னிறக்கம்
Discovery — கண்டுபிடிப்பு
Displacement — இடப்பெயர்ச்சி
Dissociation constant — பிரிகை எண்
Double bond — இரட்டைப் பிணைப்பு
Drying agent — உலர்த்தும் பொருள், நீர் நீக்கி

E

Eclipsed conformation — மறை வடிவ வசம்
Electric field — மின்புலம்

Electrolysis	—	மின்பகுப்பு
Electrolyte	—	மின்பகு பொருள்
Electromagnetic radiation	—	மின்காந்தக் கதிர்வீச்சு
Electron	—	எலெக்ட்ரான்
Electron affinity	—	எலெக்ட்ரான் நாட்டம்
Electron attracting group	—	எலெக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதி
Electron diffraction	—	எலெக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவு
Electron repelling group	—	எலெக்ட்ரான் விரட்டும் தொகுதி
Electro negativity	—	கவர் ஆற்றல், எலெக்ட்ரான்
Electrophilic addition	—	எலெக்ட்ரான் கவர் கூட்டுவினை
Electron spin	—	எலெக்ட்ரான் சுழற்சி
Electrostatic repulsions	—	நிலைமின் எதிர் விசைகள்
Electron withdrawing	—	எலக்ட்ரான் வெளியீர்க்கும்
Elimination	—	நீக்கம், களைதல்
Emerging ray	—	விடுகதிர்
Emission spectra	—	உமிழ் ஒளிநிரல்
Enantiomorphs	—	எதிர் வடிவங்கள்
Endothermic reaction	—	வெப்பம் கொள் வினை
Energy resonance	—	உடனிசைவு ஆற்றல்
Energy of activation	—	கிளர்வுறு ஆற்றல்
Energy, vibrational	—	அதிர்வு ஆற்றல்
Entropy	—	என்ட்ரோப்பி
Epimer	—	எப்பிமெர்
Epimerisation	—	இடைநிலை மாற்றம்
Equatorial bonds	—	படுக்கை அச்சுப் பிணைப்புகள்
Equilibration	—	சமநிலையை எய்துவது
Equilibrium	—	சமநிலை
Equilibrium constant	—	சமநிலை மாறிலி
Equimolecular	—	சம மூலக்கூறு அளவு
Esterification	—	எஸ்ட்டர் ஆக்கல்
Exchange	—	பரிமாற்றம்
Experimental property	—	ஆய்வுப் பண்பு
Expression	—	கோவை
External compensation	—	புறஈடு செய்தல் முறை

Extinction coefficient — அழிவு எண்
Eutectic mixture — நல்லுருகுக் கலவை

F

Film — ஏடு, படலம்
Flagpole bonds — கொடிக் கம்பு பிணைப்புகள்
Folded structure — மடிந்த அமைப்பு
Formula — வாய்பாடு
Free energy — கட்டில்லா ஆற்றல்
Free radical — தனித்தியங்கு உறுப்பு
Free radical addition — தனி உறுப்பு கூட்டு வினை
Free rotation — தடையற்ற சுழற்சி
Frequency — அதிர்வு எண்
Fused rings — ஒட்டு வளையங்கள்
Fusion — உருக்குதல்

G

Gas — வாயு
Gas, ideal — சீர்மை வாயு
Gas, real — இயல்நிலை வாயு
Geometrical isomerism cis and trans — வடிவ ஐசோமெரிசம் ஒரு பக்க, மாறு பக்க மாற்றியம்
Graph — வரைபடம்
Ground state — தரைமட்ட நிலை

H

Halogens — உப்பீனிகள், ஹாலோஜென்கள்
Heat of combustion — எரிதல் வெப்பம்
Hemihedral — ஹெமிஹெட்ரல்
Homogeneous — ஒருபடித்தான
Homologous series — படி வரிசை

Hybridisation of electron orbitals	—	எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டல்களின் கலப்பு
Hydrocarbon, saturated	—	நிறைவுற்ற ஹைட்ரோ-கார்பன்
Hydrocarbon, unsaturated	—	நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்
Hydrogenation	—	ஹைட்ரஜனேற்றம்
Hydrogen bonding	—	ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு
Hypothesis	—	கற்பிதக்கோள், கருதுகோள்

I

Ideal mixture	—	சீர்மை கலவை
Impurity	—	மாசு
Induced	—	தூண்டப்பட்ட
Infrared	—	புறச்சிவப்பு
Insulator	—	அரிதிற் கடத்தி
Interaction	—	இடையீடு
Interconversion	—	இடை மாற்றம்
Intermolecular	—	மூலக்கூறுகள் இடைப்பட்ட
Internal compensation	—	அகஈடு செய்தல் முறை
Intramolecular	—	மூலக்கூறு உட்சார்ந்த
Intramolecular over-crowding	—	மூலக்கூறு உட்சார்ந்த நெருக்கம்
Inversion	—	இடவல மாற்றம்
Inversion of configuration	—	உருவமைப்பில் இடவல மாற்றம்
Ionic elimination	—	அயனிவழி நீக்க வினை
Ion solvation	—	அயனி கரைப்பானேற்றம்
Ionic theory	—	அயனிக் கொள்கை
Ionisation constant	—	அயனியாக்கல் மாறிலி
Isomerism	—	ஐசோமெரிசம்
Isotope	—	ஐசோடோப்

L

Labile	—	நிலைமாறும்
Laevorotatory	—	இடஞ்சுழற்றி

Law — விதி
Liquid — நீர்மம்
Liquid crystal — நீர்மப் படிகம்
Localised bond — உள்ளடங்கிய பிணைப்பு

M

Main chain — தலை சங்கிலி
Mass — நிறை, திணிவு
Matter — பருப் பொருள்
Maximum absorption — உச்ச உட்கவர்தல்
Mechanism — வினைவழி முறை
Medium — ஊடகம்
Mirror images — ஆடி உருவங்கள்
Mixed crystal — படிகக் கலவை
Mobile electron — இயக்கமுறு எலெக்ட்ரான்
Molecular addition — மூலக்கூறு கூட்டு வினை
Molecular association — மூலக்கூறு ஒட்டல்
Molecular asymmetry — மூலக்கூறு சீர்மையின்மை
Molecular models — மூலக்கூறு மாதிரிகள்
Molecular symmetry — மூலக்கூறு சீர்மைத்தன்மை
Molecular weight — மூலக்கூறு எடை எண்
Moment — திருப்புதிறன், சுழல் திறன்
Moulds — பூஞ்சக்காளான்
Mutarotation — புரி மாற்றம்

N

Negative group — எதிர் மின்தொகுதி
Neutral — நடு நிலை
Neutron — நியூட்ரான்
Nicol prism — நைக்கல் பட்டகம்
Nitration — நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம்
Non-bonded — பிணைப்பில் பங்குபெறாத

Non-resolvable — பிரித்தெடுக்கப்பட முடியாதவை
Notation — குறிப்பு முறை
Nuclear spin — கருவின் சுழற்சி (நியூக்கிளியஸ் சுழற்சி)
Nucleophilic addition — கருக்கவர் கூட்டு விணை
Nucleus — கரு, நூக்ளியஸ்

O

Observation — கண்டறிதல்
Odd electron molecules — ஒற்றைப்படை எலெக்ட்ரான் மூலக்கூறு
Optical activity — ஒளி சுழற்றும் தன்மை
Optically active substances — ஒளி சுழற்றும் பொருள்கள்
Optical antipodes — எதிர்வடிவ ஐசோமெர்கள்
Optical isomerism — ஒளியியல் ஐசோமெரிசம்
Optical rotation — ஒளி சுழற்சி
Optical stability — ஒளி சுழல் நிலைத் தன்மை
Overlap — மேற்பொருந்துதல்

P

Paired — இணைந்த
Paper chromatography — காகித பரப்புக் கவர்ச்சி
Partially — பகுதியளவில்
Patterns — அமைப்பு முறைகள்
Phases — நிலைமை
Phenomenon — இயற்பாடு, தோற்றப்பாடு
Photo chemical — ஒளி வேதி முறையில்
Photo excited — ஒளி கிளர்வுற்ற நிலையில்
Photosensitised — ஒளியினால் தூண்டப்பட்டு
Physical constant — பௌதிக நிலை எண், பௌதிக மாறிலி
Plane of symmetry — சீர்மைத் தளம்
Plane polarised light — தளவிளைவுற்ற ஒளி

Polar bond — முனைவு பிணைப்பு
Polarimeter — போலாரி மீட்டர், ஒளி முனைவு திருப்புமானி
Polarisation — தள விளைவு
Polariser — தள வழிப்படுத்தி
Potential energy — நிலை ஆற்றல்
Pressure — அழுத்தம்
Principle — தத்துவம்
Probability — நிகழ்ச்சித் தகவு
Process — செயல்முறை
Proton — புரோட்டான்
Pseudo — போலி
Pyrolysis — வெப்பச் சிதைவு, கனற் சிதைவு

R

Racemic mixture — சுழிமாய் கலவை
Racemisation — இட-வலம்புரி சமநிலை ஆக்கல்
Radical — உறுப்பு
Raman spectra — இராமன் நிறநிரல்
Rate — தகவு, வீதம்
Rate constant — வேக மாறிலி
Reaction mechanism — வினைவழி முறை
Reactivity — வினைத்திறன்
Rearrangement — இடமாற்றம்
Reduction — ஒடுக்கம்
Resolution — பிரித்தல்
Resonance — உடனிசைவு
Resonance energy — உடனிசைவு ஆற்றல்
Resolvable — பிரித்தெடுக்கப்படக்கூடியது
Resolving agent — பிரிக்கும் கரணி
Restricted rotation — தடையுற்ற சுழற்சி
Result — முடிவு
Rotation — சுழற்சி

S

Saturated	— நிறைவுற்ற
Saw horse formula	— இரம்ப அமைப்பு வாய்பாடு
Scale models	— அளவு மாதிரிகள்
Secondary	— ஈரிணைய
Sequence rule	— வரிசை முறை விதி
Singlet state	— ஒருமை நிலையில்
Simultaneous	— ஒரே சமயத்தில்
Snap locks	— பூட்டு அமைப்புகள்
Solubility	— கரைதிறன்
Solubility product	— கரைதிறன் பெருக்கம்
Solute	— கரைபொருள்
Solution	— கரைசல்
Solvent	— கரைப்பான்
Spatial effect	— புறவெளி விளைவு
Specific heat	— வெப்பம் ஏற்புத்திறன்
Specific rotation	— உரிமை சுழற்சி எண்
Spectrum	— (நிற)நிரல்
Stability constant	— உறுதி நிலை மாறிலி
Staggered form	— இடை வடிவம்
Steric direction	— கொள்ளிடத் திசை
Steric factors	— கொள்ளிடக் காரணி
Steric hindrance	— கொள்ளிடத் தடை
Steric strains	— கொள்ளிட நிலை திரிபு
Stereoisomerism	— ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம்
Structural isomerism	— உள்ளமைப்பு ஐசோமெரிசம்
Strainless rings	— நிலை திரிபில்லாத வளையங்கள்
Strength of a base	— கார அயனி வலிவு
Strength of an acid	— அமில அயனி வலிவு
Structure	— அமைப்பு
Surface	— புறப்பரப்பு
Symmetrical	— சமச்சீருள்ள, சீர்மையுள்ள

T

Tautomeric change	— இயங்கு சமநிலை மாற்றம்
Temperature	— வெப்பநிலை
Tentative	— சோதனை நிலையிலுள்ள

Tertiary — மூவிணைய
Tetrahedron — நான்முகி
Theoretical concept — அறிமுறை கொள்கை
Thermodynamic — வெப்ப இயக்க முறை
Three-dimensional — முப்பரிமாணம்
Torsional oscillation — சுழற்சி அலைவு
Transformation — இடமாற்ற முறை
Triple state — மும்மை நிலை

U

Ultraviolet spectrum — புறஊதா நிறநிரல்
Unit cell — அலகுக் கூடு
Unsaturated — தெவிட்டாத, அபூரித
Unshared — பகிர்ந்து கொள்ளப்படாத

V

Valency — இணைதிறன், கூடுகை எண்
Velocity — திசைவேகம்
Vertical plane of symmetry — செங்குத்து தளச்சீர்மை
Vibration — அதிர்வு, அலைவு

W

Walden inversion — வால்டன் புரி மாற்றம்
Wave length — அலை நீளம்
Wave mechanics — அலை இயக்கவியல்
Weak acid — வீரியமற்ற அமிலம்
Weak base — வீரியமற்ற காரம்
Weight — எடை

X

X-ray analysis — X-கதிர் பகுப்பாய்வு
X-ray diffraction — X-கதிர் கோணம்
X-ray spectrometer — X-கதிர் நிரல் அளவி

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

சென்னை-600031

★

தமிழில் பயில்பவர்க்குக் கல்லூரிப் பாடநூல்கள்

(Tamil Medium Books for Colleges)

1976 ஜனவரி வரை 700 நூல்கள் வெளியிடப்பட்டுள்ளன

★

மேலும் விரைவில் வெளிவருபவை

பொறியியல்	—	39	நூல்கள்
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	—	15	,,
நிலப்பொதியியல்	—	6	,,
அரசியல்	—	19	,,

கிடைக்குமிடம் :

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனக் கிடங்கு

(கல்லூரிக் கல்வி இயக்குநர் அலுவலகச் சுற்றுக்குள்)

கல்லூரிச் சாலை, நுங்கம்பாக்கம்

சென்னை - 600006

கல்லூரிப் பாடநூல்களுக்கு 20% கழிவு வழங்கப்படும்.