

III.B.Sc.,CHEMISTRY
ORGANIC CHEMISTRY -I
SEMESTER-V

UNITS:-

II

**III – Conformational Analysis, Various conformations,
Torsional Angle, Torsional Energy, Dihedral Angle,
Conformations of Ethane and n-Butane.**

By,

**Dr.B.SHARMILA INDIRANI,
ASSOCIATE PROFESER OF CHEMISTRY ,
PERIYAR ARTS COLLEGE,
CUDDALORE – 1.**

ஸ்டீரியோ ஐசோமரிசம், ஒளியியல் ஐசோமரிசம் மற்றும் வடிவ ஐசோமரிசம்

2.1 ஸ்டீரியோ ஐசோமரிசம் (அ) புறவெளி மாற்றியம் (Stereoisomerism)

2.1.1 வரையறை

ஒரே மூலக்கூறு வாய்பாட்டையும் ஒத்த மூலக்கூறு அமைப்பையும் உடைய சேர்மங்களில் புறவெளியில் அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் வெவ்வேறு விதமாக அமைவதால் தோன்றும் இயற்பாடே ஸ்டீரியோ ஐசோமரிசம் அல்லது முப்பரிமான ஐசோமரிசம் எனப்படும்.

2.1.2 ஸ்டீரியோ ஐசோமரிசத்தின் வகைகள்

ஸ்டீரியோ ஐசோமரிசம் இரண்டு வகைப்படும். அவை பின்வருமாறு:

1. ஒளியியல் ஐசோமரிசம்
2. வடிவ ஐசோமரிசம்

2.1.3 ஒளியியல் ஐசோமரிசம்: (Optical isomerism)

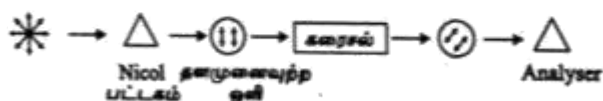
ஒரே மூலக்கூறு வாய்பாட்டையும் ஒத்த அமைப்பையும் உடைய இரண்டு சேர்மங்கள் தளமுனைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைத் திருப்பும் திசையால் வேறுபடின் அவை ஒளியியல் ஐசோமர்கள் எனவும் அந்த இயற்பாடு ஒளியியல் ஐசோமரிசம் எனவும் அழைக்கப்படுகிறது.

தளமுனைவுற்ற ஒளி: (Polarised light)

சாதாரண ஒளி நேர்கோட்டு சலனம் உடையது. இந்த நேர்கோட்டிற்கும் செங்குத்தான எல்லா தளங்களிலும் அதிர்வுகள் நிகழ்கின்றன. இத்தகைய ஒளியை ஒரு Nicol பட்டகம் அல்லது குவார்ட்ஸ் வழியாகச் செலுத்தினால் விடுபடும் ஒளியானது ஒரேயொரு தளத்தில் மட்டுமே அதிர்வுகிறது. மற்ற தளங்களில் உள்ள அதிர்வுகள் துண்டிக்கப்படுகின்றன. இத்தகைய ஒளியே தளமுனைவுற்ற ஒளி (Polarised light) எனப்படும்.

ஒளியியல் விளைவு: (Optical activity)

சில குறிப்பிட்ட கரிம சேர்மங்களின் கரைசல்களை தளமுனைவுற்ற ஒளியின் பாதையில் வைத்தால், அவை அவ்வொளியின் தளத்தை குறிப்பிட்ட கோணத்தில் திருப்பும் திறனைப் பெற்றுள்ளன என அறியப்பட்டுள்ளது. இந்த ஒப்பற்ற பண்பினைப் பெற்றுள்ள சேர்மங்கள் ஒளியியல் விளைவுடையவை (optically active) எனவும் இந்த இயற்பாடு ஒளியியல் விளைவு (optical activity) எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.



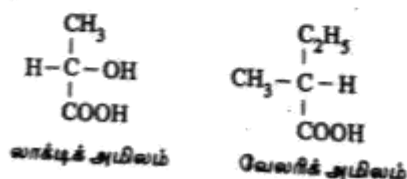
ஒளியியல் விளைவைக் கண்டறிதல்

தளமுனைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வலப்புறம் (கடிகாரமுகம் நகரும் திசையில்) திருப்பினால் அத்தகைய சேர்மங்கள் வலஞ்சுழற்சிகள் (dextro-rotatory) எனவும் இடப்புறம் (கடிகாரமுகம் நகரும் திசைக்கு எதிராக) திருப்பும் சேர்மங்கள் இடஞ்சுழற்சிகள் (laevo-rotatory) எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

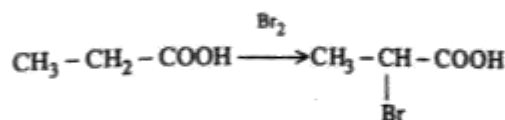
2.1.4 ஒளியியல் விளைவிற்கான நீபந்தனைகள்-சீர்மையற்ற மையம்

ஒளியியல் விளைவுள்ள பல சேர்மங்களை நன்றாக ஆராய்ந்ததிலிருந்து அவை யாவும் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களை பெற்றுள்ளன என அறியப்படுகிறது. நான்கு வெவ்வேறு விதமான தொகுதிகள் அல்லது அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள கார்பன் அணுவே சீர்மையற்ற கார்பன் அல்லது chiral கார்பன் எனப்படும். இந்த இயற்பாடு Chirality எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்



ஒளியியல் விளைவிற்குக் காரணமாய் உள்ள மூலக்கூறு பகுதி சீர்மையற்ற மையம் (Asymmetric centre) எனப்படும். சில விளைகளில் சீர்மையற்ற மையம் உருவாக்கப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக,



விளக்கம்

Vant Hoff - Le Bel கொள்கையின்படி, கார்பன் அணுவின் நான்கு இணைதிறன்கள் ஒரு ஒழுங்கான நான்முகியின் நான்கு மூலைகளை நோக்கி அமைந்துள்ளன. இந்த உண்மை IR, இராமன் நிறமலை ஆய்வுகள் மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.

நான்முகியின் நான்கு மூலைகளில் a, b, d, e என்ற நான்கு வெவ்வேறு தொகுதிகள், இருப்பின் மைய கார்பன் அணுவைப் பொருத்து இரண்டு விதமான புறவெளி அமைப்புகள் (Spatial arrangements) சாத்தியமாகும். இந்த இரண்டு புறவெளி அமைப்புகள் ஆடி-எதிர் வடிவங்கள் (enantiomorphs or enantiomers) எனப்படும்.



Chirality

இரண்டு ஒளியியல் ஐசோமர்கள் ஆடி-பிம்ப உருவத் தொடர்பையும் மேற் பொருத்தாமையையும் (Non-superimposable) பெற்றிருப்பின் அவை ஆடி எதிர் வடிவங்கள் எனப்படும். இத்தகைய மூலக்கூறுகள் chiral மூலக்கூறுகள் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன. ஒளியியல் விளைவிற்கு காரணமாய் உள்ள கார்பன் அணு chiral carbon அல்லது chiral மையம் அல்லது சீர்மையற்ற கார்பன் அல்லது சீர்மையற்ற மையம் எனப்படும். இந்த இயற்பாடு chirality எனப்படும்.

"ஒரு மூலக்கூறு ஆடி-எதிர் வடிவங்களில் தோன்றுவதற்கு chirality இன்றியமையாத நிபந்தனை ஆகும். மூலக்கூறு ஆடி-பிம்ப உருவத்தொடர்புடைய இரண்டு அமைப்புகளைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். அவை மேற்பொருத்தாமையைக் கொண்டிருக்க வேண்டும்".

சோதித்தல்

ஒரு மூலக்கூறு ஒளியியல் விளைவைப் பெற்றுள்ளதா, இல்லையா என்பதை அறிய மூலக்கூறு, அதன் பிம்பம் ஆகியவற்றின் மாநிலிகளைத் தயாரித்து மேற்பொருத்துதலைச் சோதிக்க வேண்டும். அவை மேற்பொருத்தவில்லை எனில், சேர்மம் ஒளியியல் விளைவைப் பெற்றிருக்கும்.

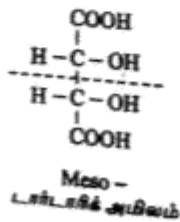
2.1.5 சீர்மைக் கூறுகள்: (Elements of symmetry)

ஒரு மூலக்கூறு ஒளியியல் விளைவைப் பெற்றிருக்க சீர்மையற்ற கார்பன் அணு இருப்பது மட்டுமே போதுமானதன்று. மூலக்கூறு ஒட்டுமொத்தமாய் சீர்மையற்றதாய் இருக்க வேண்டும். தடைமுறைவில் பின்வரும் சீர்மைக்கூறுகள் மூலக்கூறில் இல்லையெனில், அது ஒளியியல் விளைவைப் பெற்றிருக்கும் என அறியலாம்.

1. தளச்சீர்மை (Plane of symmetry)
2. மையச்சீர்மை (Centre of symmetry)
3. மாறிமாறிவரும் சீர்மை அச்சு (Alternating axis of symmetry)

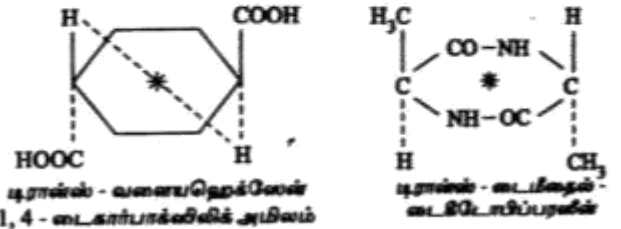
1. தளச்சீர்மை: (Plane of symmetry)

ஒரு மூலக்கூறு ஒரு கற்பனைத்தளம் வழியாக ஒரு கூறு மறுகறின் பிம்பம் போல் இருக்கும் வகையில் இரு கூறாகக் முடிபடுமெனில், அதற்கு தளச்சீர்மை எனப்படும்.



2. மையம் சீர்மை: (Centre of symmetry)

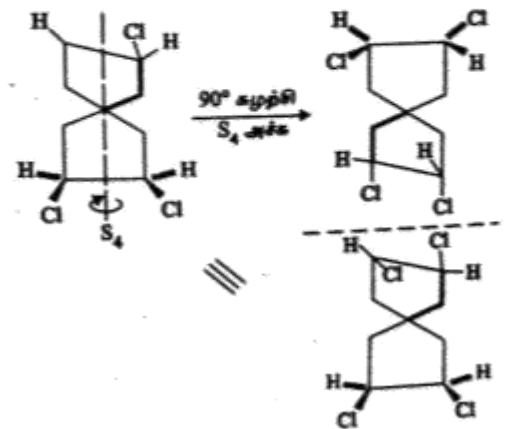
ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள கற்பனைப்புள்ளி வழியாக செல்லும் நேர்க்கோடுகள் அப்புள்ளியிலிருந்து இரு மருங்கிலும் சம தூரத்தில் ஒத்த தொகுதிகளைச் சந்தித்தால் அதற்கு மையச்சீர்மை என்று பெயர்.



3. மாறிமாறி வரும் சீர்மை அச்சு: (Alternating axis of symmetry)

ஒரு மூலக்கூறு அதன் அச்சை மையமாகக் கொண்டு $360/n$ கோணம் சுழற்றி பின்னர் அந்த அச்சிற்கு செங்குத்தான தளத்தில் அமையுமாறு எதிரொலிப்பு செய்தால் ஆரம்ப நிலையில் இருந்தது போன்று அதே நிலையை மூலக்கூறு பெற்றால், அது மாறிமாறி வரும் சீர்மை அச்சு கொண்டது எனப்படும்.

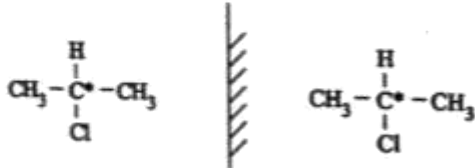
மாறிமாறி வரும் சீர்மை அச்சு மூலக்கூறுகளில் மிக அபூர்வமாக காணப்படுகிறது.



2.1.6 Achiral மூலக்கூறுகள்

ஆடி-பிம்ப உருவங்கள் மேற்பொருத்தினால் அத்தகைய மூலக்கூறுகள் Achiral மூலக்கூறுகள் எனப்படும். Achiral மூலக்கூறுகள் enantiomorphs ஆக இருக்க முடியாது. Achiral மூலக்கூறுகள் சிர்மையைப் பெற்றுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டு: iso-புரோபைல் குளோரைடு



Isopropyl குளோரைடு - Achiral
(மேற்பொருத்துவீற்றை)

2.1.7 தீட்ட வாய்பாடுகள்: (Projection formulae)

முப்பரிமாண அமைப்புகளை உடைய மூலக்கூறுகளை இருபரிமாண மேற்பரப்பில் (காகிதம் அல்லது கரும்பலகை) குறிப்பிடப் பயன்படுத்தப்படும் வாய்பாடுகளை தீட்ட வாய்பாடுகள் (Projection formulae) எனப்படும்.

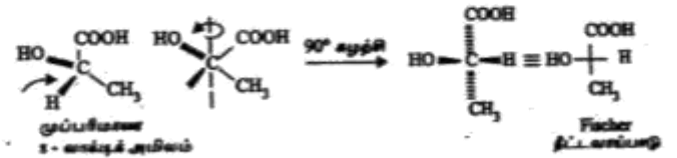
Chiral அல்லது Achiral மூலக்கூறுகளைக் குறிப்பிட பயன் படுத்தப்படும் முக்கியமான தீட்ட வாய்பாடுகள் பின்வருமாறு:

- Fischer தீட்ட வாய்பாடு.
- பறக்கும் - ஆப்பு தீட்ட வாய்பாடு.
- Sawhorse தீட்ட வாய்பாடு.
- Newmann தீட்ட வாய்பாடு.

1. Fisher தீட்ட வாய்பாடு

சில சமயங்களில் முப்பரிமாண chiral மூலக்கூறுகளை இருபரிமாண வாய்பாடுகளால் குறிப்பிடுவது அனுகூலமாய் உள்ளது. இந்த இருபரிமாண வாய்பாடுகளே Fischer தீட்ட வாய்பாடுகள் எனப்படும். Fischer முறைப்படி, chiral கார்பன் காகிதத்தின் தளத்தில் உள்ளது. நான்கு தொகுதிகள் இரண்டு கிடைமட்ட கோடுகளாலும் இரண்டு செங்குத்துக்கோடுகளாலும் சிலுவை (cross) போன்று காட்சியளிக்கிறது.

முப்பரிமாண அமைப்பை உடைய மூலக்கூறு (எடுத்துக்காட்டாக, S-லாக்டிக் அமிலத்தைக்) Fischer தீட்ட வாய்பாட்டில் குறிப்பிட சிர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள பிணைப்புகளின் இரண்டு செங்குத்தாகவும் பார்ப்பவரைவிட்டு விலகிவிடுவது போன்றும் மற்ற இரண்டு கிடைமட்டமாகவும் பார்ப்பவரை நோக்கி இருப்பது போன்றும் சிர்மையற்ற கார்பனை பார்க்க வேண்டும். இந்த நோற்றத்தை தளத்தில் தீட்டினால், மூலக்கூறின் Fischer தீட்ட வாய்பாடு கிடைக்கிறது.



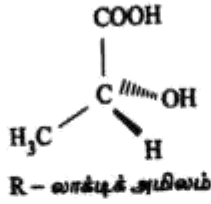
பயன்கள்

Fisher தீட்ட வாய்பாடுகளின் மிக முக்கியமான பயன்பாடு யாதெனில் அவை இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட சிர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களை உடைய மூலக்கூறுகளும் Fisher தீட்ட வாய்பாட்டால் குறிப்பிடப்படுகின்றன. பொதுவாக Fischer தீட்ட வாய்பாடுகள் chiral மையங்கள் இல்லாத மூலக்கூறுகளுக்கு பயன்படுத்தப்படுவதில்லை.

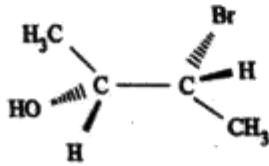
2. பறக்கும் - ஆப்பு தீட்ட வாய்பாடுகள்: (Flying-wedge projection formulae)

முப்பரிமாண மூலக்கூறுகளை இருபரிமாண மேற்பரப்பில் குறிப்பிட பறக்கும் - ஆப்பு தீட்ட முறை மிகவும் பொதுவான முறையாகும். Chiral மையங்களை உடைய மூலக்கூறுகளுக்கு மட்டுமே இந்த முறை பயன்படுகிறது.

இம்முறையில் சாதாரண கோடுகள் (-) காகித தளத்தில் உள்ள பிணைப்புகளைக் குறிப்பிடுகின்றன. நிடமான ஆப்பு (solid wedge) காகித தளத்திற்கும் மேலே உள்ள பிணைப்பையும் வெட்டிய ஆப்பு (hashed wedge) (hashed wedge) அல்லது துண்டிக்கப்பட்ட கோடு (.....) (broken lines) காகித தளத்திற்கு கீழே உள்ள பிணைப்பையும் குறிப்பிடுகின்றன. R-லாக்டிக் அமிலத்திற்கு பறக்கும்-ஆப்பு வாய்பாட்டைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:



(2R, 3R)-3-புரோமோ - பியூடேன் -2- ஆல் என்ற இரண்டு chiral கார்பன்களை உடைய சேர்மத்தின் பறக்கும் - ஆப்பு நீட்ட வாய்பாடு பின்வருமாறு:



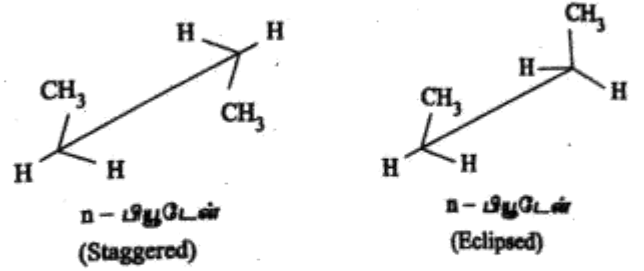
(2R, 3R)-3-புரோமோபியூடேன்-2-ஆல்

3. Sawhorse நீட்ட வாய்பாடு

Sawhorse நீட்ட வாய்பாடு அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளுக்கிடையே உள்ள புறவெளி தொடர்பை (spatial relationship) காட்டுகிறது. இம்முறையில், இரண்டு கார்பன் அணுக்களுக்கிடையே உள்ள பிணைப்பு மூலைவிட்டமாகவும் சற்று நீளமாகவும் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. எஞ்சிய பிணைப்புகள் சிறிய கோடுகளால் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன. மூலக்கூறு சற்று மேல்நோக்கியும் C-C பிணைப்பிற்கு வலப்புறமாகவும் நோக்கப்படுகிறது. C-C பிணைப்பைப் பொருத்து தடையற்று சுழற்சி நிகழ்கிறது. ஒரு கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள மூன்று தொகுதிகளை வேறொரு கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளைப் பொருத்து கடிக்காரமுள் நகரும் திசையிலோ அல்லது எதிர்த்திசையிலோ சுழற்றலாம்.

எடுத்துக்காட்டு

n-பியூடேனை பின்வரும் sawhorse நீட்ட வாய்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.

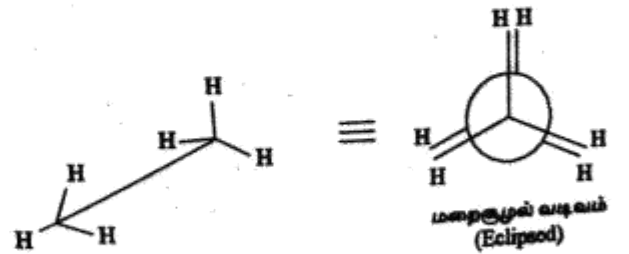


4. Newmann நீட்ட வாய்பாடு

வடிவ வசங்களைக் குறிப்பிட Newmann நீட்ட வாய்பாடுகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இது ஒரு காட்சி அல்லது தோற்ற (Prospective) வாய்பாடு ஆகும். Newmann நீட்ட வாய்பாட்டில் இரண்டு முக்கிய கார்பன் அணுக்களை இணைக்கும் பிணைப்பு வழியாக மூலக்கூறைக் காணவேண்டும். முன்புற (Front) கார்பன் அணுவை மையப்புள்ளியால் குறிப்பிட வேண்டும். எஞ்சியுள்ள மூன்று பிணைப்புகளும் அதிலிருந்து விடுபடுகின்றன. பின்ப்புற கார்பன் அணு (Rear carbon atom) ஒரு வட்டத்தால் குறிப்பிடப்படுகிறது. அதிலிருந்து புறப்படும் மூன்று பிணைப்புகளை என குறிப்பிடலாம்.

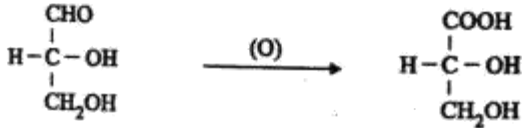
எடுத்துக்காட்டு

ஈதேனின் Newmann நீட்ட வாய்பாடுகள் பின்வருமாறு:



இதற்கு D என்ற உள்ளமைப்புக் குறியீடு தரப்பட்டது. இந்த நெறிபாட்டில் -OH தொகுதி வலப்புறமும் H ஆனது இடப்புறமும் உள்ளன. -CHO, -CH₂OH ஆகிய தொகுதிகள் முறையே மேற்பகுதியிலும் அடியிலும் உள்ளன. இதன் ஆடி-பிம்ப சேர்மான (-) கிளிசரால்டிஹைடில் -OH இடப்புறத்திலும் H - வலப்புறத்திலும் உள்ளன. இதற்கு L - என்ற உள்ளமைப்பு குறியீடு தரப்பட்டது. D, L - ஆகியவற்றை d, l ஆகியவற்றினின்றும் வேறுபடுத்தி அறிய வேண்டும். D, L ஆகியவை உள்ளமைப்பையும் d, l ஆகியவை தளமுனைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை திருப்பும் திசையையும் குறிப்பிடுகின்றன.

இந்த வழக்காறுபடி, D-கிளிசரால்டிஹைடிலிருந்து பெறப்படும் சேர்மம் அல்லது D-கிளிசரால்டிஹைடாக மாற்றப்படும் L - கிளிசரால்டிஹைடிற்கும் பொருந்தும்.

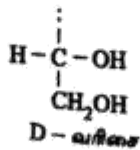


D (+) கிளிசரால்டிஹைடு

D (-) கிளிசரிக் அமிலம்

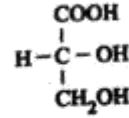
இதிலிருந்து தளமுனைவுற்ற ஒளியைத்திருப்பும் திசையில் ஏற்படும் குறி, மாற்றம் உள்ளமைப்பில் எவ்வித தொடர்பும் கொண்டிருக்கவில்லை என தெரிகிறது.

சர்க்கரைகளின் உள்ளமைப்பும் கிளிசரால்டிஹைடுகளுடன் தொடர்புடையது. சர்க்கரைகளில் கீழ்மட்ட கார்பனிற்கு அடுத்த முதல் சீர்மையற்ற கார்பன் அணு எப்போதும் மேற்கோள் கார்பன் அணுவாய் உள்ளது.

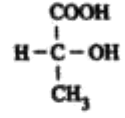


D - வரிசை

ஹைட்ராக்ஸி அமிலங்களுக்கு -COOH தொகுதியை மூலக்கூறின் உச்சியில் குறிப்பிடுவது வழக்கமாகும்.

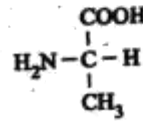


D(-) கிளிசரிக் அமிலம்

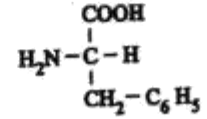


D(-) லாக்டிக் அமிலம்

இயற்கையாக கிடைக்கும் எல்லா α-அமினோ அமிலங்களும் -NH₂ தொகுதியை இடப்புறம் கொண்டுள்ள உள்ளமைப்பைப் பெற்றுள்ளன. L(-) கிளிசரால்டிஹைடு கொண்டுள்ள ஒற்றுமையின் அடிப்படையில் அவை வலஞ்சுழற்றியாய் இருப்பினும் இடஞ்சுழற்றியாய் இருப்பினும் அவை L-தொடரைச் சார்ந்தவை ஆகும்.



L (+) அலானைன்



L (-) பீனைல் அலானைன்

மூலக்கூறில் ஒரேயொரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணு இருந்தால் மட்டுமே DL-குறியீடு அல்லது ஒப்பு உள்ளமைப்பு எளிதானதாகும்.

2.1.10 R, S - குறியீடு அல்லது தனி உள்ளமைப்பு (Cahn-Ingold-Prelog விதிகள்) (R, S Notation (or) Absolute Configuration)

D, L - குறியீட்டு முறையில் உள்ள குறைபாடுகளை நீக்க, R, S, Cahn, C. Ingold, V. Prelog ஆகியோர் chiral மையங்களை உடைய ஸ்டீரியோ ஐசோமர்களின் உள்ளமைப்புகளைக் குறிப்பிட ஒரு புதிய முறையை வெளியிட்டனர். இம்முறை பொதுவாக CIP அல்லது R, S - குறியீட்டு முறை எனப்படும். இம்முறை மூலக்கூறின் உண்மையான முப்பரிமாண வாய்ப்பாட்டை அடிப்படையாகக் கொண்டது. மேலும் இந்த முறை எந்த மேற்கொள்ளினை பொருளையும் சார்ந்திருக்கவில்லை. எனவே இம்முறை தனி உள்ளமைப்பு (Absolute configuration) எனப்படும்.

செய்முறை

ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணு (ஒரு chiral மையம்) அடங்கிய மூலக்கூறிற்கு R, S - குறியீடு தரும் செயல் முறையைக் கருதுவோமாக

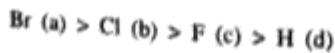
1. சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள நான்கு தொகுதிகளை வரிசை விதிகளின்படி முன்னுரிமை வரிசையில் குறிப்பிட வேண்டும்.
2. மிகக்குறைந்த முன்னுரிமை உள்ள தொகுதி நம்மை விட்டு விலகியவாறு உள்ளது. என கற்பனை செய்யப்படுகிறது.
3. எஞ்சியுள்ள தொகுதிகளை கவனிக்க வேண்டும். மிக உயர்ந்த முன்னுரிமை உள்ள தொகுதியிலிருந்து இரண்டாவது முன்னுரிமை பின்னர் மூன்றாவது முன்னுரிமை என கடிக்காரமுள் நகரும் திசையில் சென்றால் அந்த உள்ளமைப்பு R - எனப்படும், (இலத்தீன்: Rectus - right) மிக உயர்ந்த முன்னுரிமை தொகுதியிலிருந்து இரண்டாவது, மூன்றாவது முன்னுரிமை தொகுதிகளை நோக்கி கடிக்காரமுள் செல்லும் திசைக்கு எதிராக (anti-clockwise) சென்றால், அந்த உள்ளமைப்பு S - எனப்படும். (இலத்தீன்: Sinister-Left).

வரிசை விதிகள்: (Sequence rules)

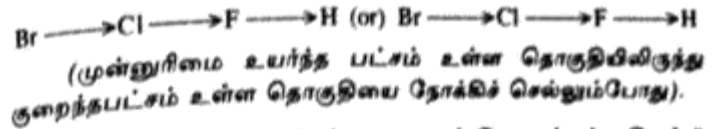
ஒரு சேர்மத்திற்கு R - அல்லது S - என்ற உள்ளமைப்புக் குறியீட்டைத் தருவதற்கு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள தொகுதிகளைப் பின்வரும் வரிசை விதிகளின் (sequence rules) அடிப்படையில் முன்னுரிமை வரிசையில் எழுத வேண்டும்.

1. சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள நான்கு தொகுதிகளை அணு எண் குறைந்து செல்லும் வரிசையில் குறிப்பிட வேண்டும். சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள உயர்ந்தபட்ச அணுஎண் உள்ள அணுவிற்கு உயர்ந்தபட்ச முன்னுரிமை தரவேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டாக, புரோமோகுளோரோஃபீனரோ சேர்மத்தில் தொகுதிகளின் முன்னுரிமை வரிசையைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:

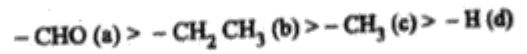
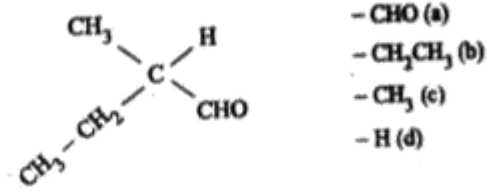


இந்த வரிசையைப் பின்வருமாறும் எழுதலாம்:

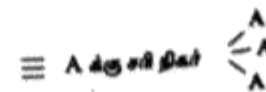


2. சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள இரண்டு அணுக்களும் ஒத்தவை எனில், பின்னர் இந்த அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள அணுக்களைக் கருதவேண்டும்.

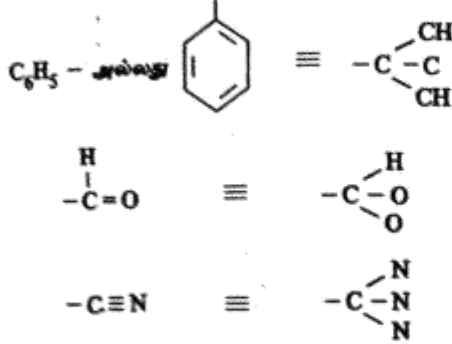
எடுத்துக்காட்டாக, 2-மீதைல்பியூடிரால்பினைட்டில் தொகுதிகளின் முன்னுரிமை வரிசை பின்வருமாறு உள்ளது.



3. ஒரு தொகுதியில் பல்பிணைப்பு இருப்பின், இரட்டைப் பிணைப்பால் இணைந்துள்ள A அல்லது முப்பிணைப்பால் இணைந்துள்ள A முறையே இரண்டு, மூன்று A-க்கு சரிதிகராக கருதப்படுகிறது.



எனவே பல்பிணைப்பு என்பது சரிதிகர் எண்ணிக்கையில் உள்ள ஒற்றைப் பிணைப்புகளின் சேர்க்கையாக கருதப்படுகிறது.



ஒரு மூலக்கூறில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற மையங்கள் இருப்பின் ஒவ்வொரு சீர்மையற்ற மையத்திற்கும் தனித்தனிபாக இதே செய்முறை பின்பற்றப்படுகிறது.

சேர்மங்களின் உண்மைப்புகளை எழுதி அவற்றிற்கு R, S - குறியீடுகளைத் தருதல்

மூலக்கூறின் தாழ்முக அமைப்பு தெரிந்தால் R, S உண்மைப்பு குறியீடுகளைத் தரலாம். இருப்பினும், நான்முக அமைப்பு தரப்படவில்லை எனில், Fischer தீட்ட வாய்பாட்டினைப் பயன்படுத்தலாம். சீர்மையற்ற மையத்தின் தொகுதிகளின் முன்னுரிமை வரிசையை அறிந்து ஒரு ஆடி எதிர் வடிவத்திற்கு பின்வருவனவற்றைக் கருத்தில் கொண்டு உண்மைப்பு குறியீட்டைத் தரலாம்.

- (i) Fischer தீட்ட வாய்பாட்டில் மிகக்குறைந்த முன்னுரிமை உள்ள தொகுதி உச்சியில் (Top) அல்லது அடியில் இருப்பின், சீர்மையற்ற மையத்துடன் மிகக்குறைந்த முன்னுரிமை தொகுதியை இணைக்கும் பிணைப்பை அச்சாகக் கொண்டு தொகுதிக்கு எதிர்ப்புறமிருந்து மூலக்கூறை நோக்கவேண்டும். உயர்ந்த முன்னுரிமை தொகுதியிலிருந்து தாழ்ந்த முன்னுரிமை தொகுதியை நோக்கி கண் கடிக்கார முள் திசையில் தகர்ந்தால் அந்த உண்மைப்பு R எனப்படும். உண்மையில் கடிக்கார முள் திசைக்கு எதிராக சென்றால், உண்மைப்பு S ஆகும்.

- (ii) மிகக்குறைந்த முன்னுரிமை தொகுதி Fischer வாய்பாட்டில் இடதுபுறமோ அல்லது வலதுபுறமோ இருப்பின், மிகக்குறைந்த முன்னுரிமை உள்ள தொகுதி மேற்புறம் (Top) அல்லது அடிப்புறத்திற்கு (Bottom) கொண்டு வர சீர்மையற்ற கார்பன் இணைந்துள்ள பதிலீட்டுத் தொகுதிகளை ஒன்று அல்லது இரண்டு பரிமாற்றங்களுக்கு உட்படுத்த வேண்டும். ஒரேயொரு பரிமாற்றத்தை நிகழ்த்தினால் கொடுக்கப்பட்ட சேர்மத்தின் ஆடிஎதிர் (enantiomorph) கிடைக்கும்.

- (iii) ஒரேயொரு பரிமாற்றத்தை நிகழ்த்தி இருந்தால் தொடக்க ஆடிஎதிர் வடிவத்தை மீண்டும் பெறுவதற்கு முதல் பரிமாற்றத்தில் பெற்ற வாய்பாட்டிற்கு ஆடி எதிர் வடிவத்தை எழுத வேண்டும்.

இரண்டு பரிமாற்றங்களை நிகழ்த்தினால் விளைவது தொடக்க சேர்மத்தை ஒத்ததே.

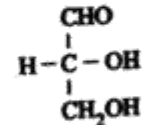
- (iv) தற்போது ஹைட்ரஜனின்மும் தூரமாக உள்ள பக்கம் வழியாக பார்க்க வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்:

ஒரே ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணு உள்ள சேர்மங்கள்

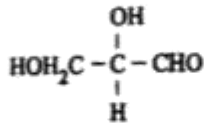
1. D (+) கிவிசரால்டிஹைடு

D (+) கிவிசரால்டிஹைடுக்கு விதிகளின்படி பெறப்பட்ட தீட்ட வாய்பாடு பின்வருமாறு:

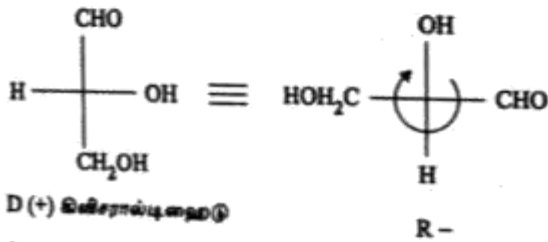


தொகுதிகளின் முன்னுரிமை வரிசை $\text{OH} \rightarrow -\text{CHO} \rightarrow -\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}$ ஆகும்.

மிகக்குறைந்த முன்னுரிமை உள்ள தொகுதி -H. தொகுதி பரிமாற்றங்கள் இரண்டினை நிகழ்த்தி மிகக்குறைந்த முன்னுரிமை தொகுதியை அடிப்புறத்திற்கு கொண்டு வரவேண்டும்.

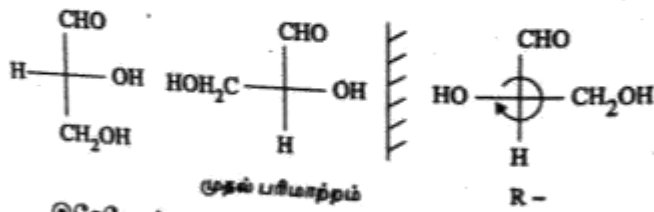


H-இல் இருந்து தொலைவில் உள்ள பக்கமாக மூலக்கூற நோக்கினால் கண் பார்வை நகர்வு உயர்ந்தபட்ச முன்னுரிமை தொகுதியிலிருந்து மிகக்குறைந்த முன்னுரிமை தொகுதியை நோக்கி கடிகாரமுள் நகரும் திசையில் செல்லுகிறது. எனவே D (+) கிளிசரால்டிஹைடுன் உள்ளமைப்பு R-ஆகும். இதனைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

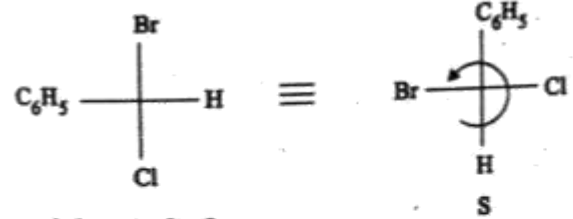
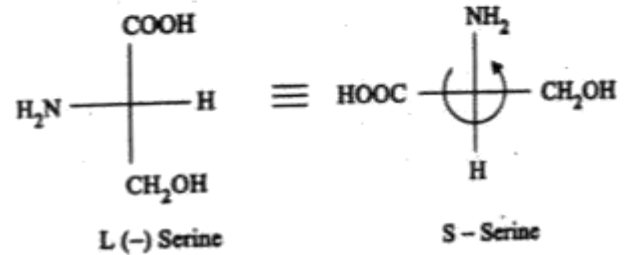
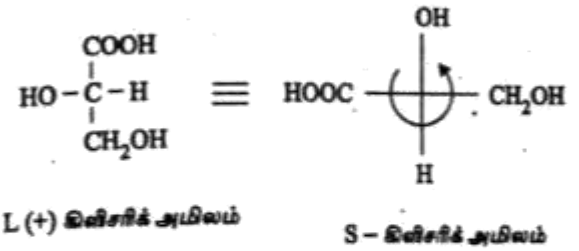


வேறுவிதமாக

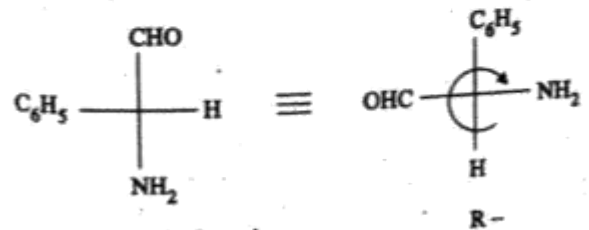
மிகக்குறைந்த முன்னுரிமை உள்ள தொகுதி மூலக்கூறின் அடியில் வருவதற்காக ஒரு முறை தொகுதி பரிமாற்றம் நிகழ்த்திய பின்னர் கிடைத்த வாய்பாட்டிற்கு ஆடி-எதிர் வடிவத்தை எழுத வேண்டும்.



இதேபோன்று பின்வரும் சேர்மங்களுக்கு R, S குறிப்புகளைத் தரலாம்.



பின்வரும்புரோமோ குளோரோ ஈதேன்



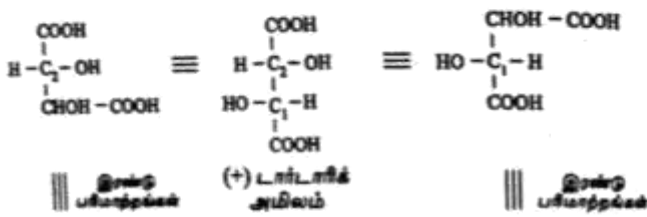
α - அமினோபின்னைல் அசிடால்டிஹைடு

இரண்டு (அ) அதற்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் அடங்கிய சேர்மங்கள்

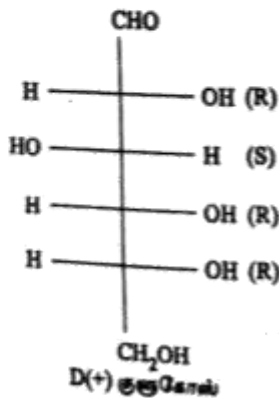
ஒரு மூலக்கூறில் ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணு இருப்பின், ஒவ்வொரு chiral மையத்தில் உள்ளமைப்பையும் வரிசை விதிகள் மற்றும் மாற்றவிதிகள் அடிப்படையில் R, S குறியீடு தரவேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டு

(+) டார்டாரிக் அமிலம் 2R, 3R - உள்ளமைப்பை உடையது.



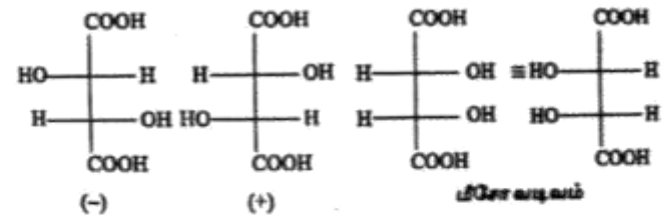
இதேபோன்று D(+) குளுகோஸின் தனி உள்ளமைப்பைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:



2.1.11 எரித்ரோ, திரியோ - குறியீடுகள் (Erythro and Threo notations)

இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் அடங்கிய சேர்மத்தைக் கருதுவோமாக, இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களும் ஒரே மாநிரியான அல்லது வெவ்வேறு பதிவிட்டு தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கலாம். ஒரே மாநிரியான இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களை உடைய சேர்மத்திற்கு டார்டாரிக் அமிலம் சிறந்த எடுத்துக்காட்டாகும். டார்டாரிக் அமிலத்தில் இரண்டு ஒளியியல் விளைவுள்ள வடிவங்கள் மட்டுமின்றி தளச்சீர்மை உள்ள வேறொரு வடிவமும் உள்ளது.

இந்த ஒளியியல் விளைவற்ற வடிவம் மீசோ (meso) வடிவம் எனப்படும். மீசோ வடிவத்தில் ஒரு பாதிவின் ஒளிகழற்சியை மறுபாதி எதிர்ப்புறத்தில் நிகழ்த்தி ஈடுசெய்கிறது. டார்டாரிக் அமிலத்தின் மூன்று வடிவங்கள் பின்வருமாறு:

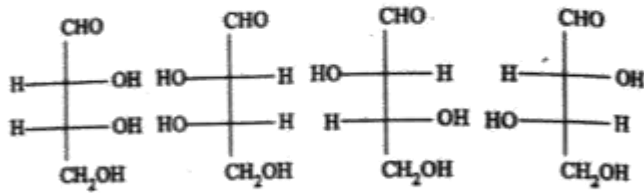


ஆடி-பிம்ப உருவத்தொடர்பு இல்லாத ஸ்டீரியோ ஐசோமர்கள் டயாஸ்டீரியோமர்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன. ஒளியியல் விளைவுள்ள டார்டாரிக் அமிலத்தின் ஒவ்வொரு வடிவத்திற்கும் மீசோவடிவம் டயாஸ்டீரியோமர் ஆகும்.

இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் ஒத்தவை அல்ல எனில் வேறுபட்ட சூழ்நிலை நிலவுகிறது. இத்தகைய சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகள் மீசோ வடிவத்தில் இருக்க முடியாது. ஏனெனில் சீர்மைக்கூறுகள் உள்ள வடிவம் எதுவும் இல்லை.

இரண்டு ஜோடி ஆடி-எதிர்ப்பு வடிவங்கள் (enantiomorphs) அதாவது மொத்தமாக நான்கு ஒளியியல் ஐசோமர்கள் உள்ளன.

வேறுபட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் இரண்டு உள்ள சேர்மங்களுக்கு நான்கு கார்பன் சர்க்கரைகளான எரித்ரோல், திரியோல் ஆகியவை ஆகும்.

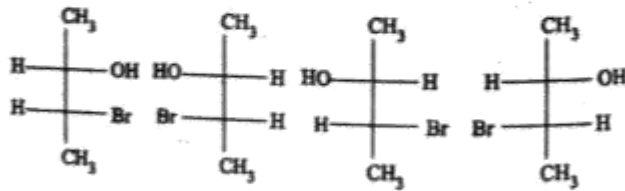


(-) எரித்ரோல் (+) எரித்ரோல் (-) திரியோல் (+) திரியோல்

இதே போன்று இரண்டு வெவ்வேறான சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களை உடைய டயால்மரியோமர்களை வேறுபடுத்தி அறிய திரியோ அல்லது எரித்ரோ என்ற முன்னடைச்சொல் பயன்படுகிறது.

இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களின் ஒத்த தொகுதிகள் (Fischer தீட்ட வாய்பாட்டில்) ஒரே மருங்கில் இருப்பின் அது எரித்ரோ ஐசோமர் எனப்படும்.

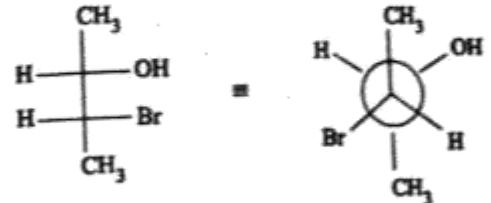
மாறாக திரியோ டயால்மரியோமரில் ஒத்த இரண்டு தொகுதிகள் எதிர்ப்புறங்களில் உள்ளன. இந்த பெயரிடும் முறை 3- புரோமோ-3- பியூடனால் என்ற சேர்மத்தை எடுத்துக்காட்டாக கொண்டு விளக்கப்பட்டுள்ளது.



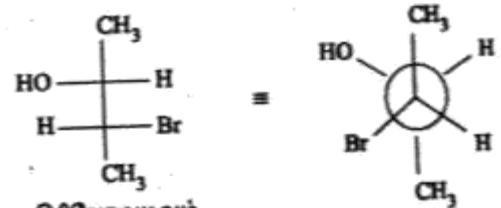
எரித்ரோ வடிவம்

திரியோ வடிவம்

திரியோ மற்றும் எரித்ரோ வடிவங்களை Newmann தீட்ட வாய்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

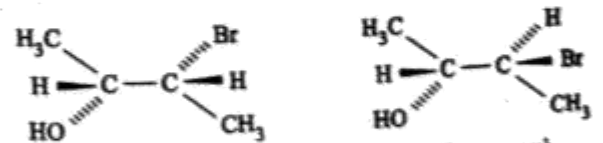


எரித்ரோ வடிவம்
(ஒரு enantiomorph)



திரியோ வடிவம்
(ஒரு enantiomorph)

சில சமயங்களில் திரியோ, எரித்ரோ வடிவங்களை பறக்கும்-ஆப்பு வாய்பாடுகளால் குறிப்பிடலாம்.



திரியோ வடிவம்
(ஒரு enantiomorph)

எரித்ரோ வடிவம்
(ஒரு enantiomorph)

2.2 சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் இல்லாத சேர்மங்களில் ஒளியியல் ஐசோமரிசம்:
(Optical isomerism in compounds not containing Asymmetric carbon atoms)

சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிராத சில சேர்மங்களிலும் ஒளியியல் ஐசோமரிசம் காணப்படுகிறது. இத்தகைய மூலக்கூறுகள் ஒட்டுமொத்தமாய் சீர்மையற்றவை (disymmetric) என கருதப்படுகின்றன. இவ்வகைக்கு அல்லீன்கள், ஸ்பைரேன்கள், டைஃபீனைல்கள் ஆகியவை எடுத்துக்காட்டுகளாகும்.

2.2.1 டைஃபீனைல் சேர்மங்களில் ஒளியியல் ஐசோமரிசம்

டைஃபீனைல் மூலக்கூறில் இரண்டு ஓர்தள அமைப்புடைய பென்சீன் வளையங்கள் உள்ளன. *p, p'*-டைகுளோரோ டைஃபீனைல் என்ற சேர்மத்தின் இருமுனை திருப்புநிறம் பூஜ்ஜியம் ஆகும். இதுவிடுத்து டைஃபீனைல் மூலக்கூறில் இரண்டு பென்சீன் வளையங்கள் ஒரே தளத்தில் உள்ளன என்பது தெளிவாகிறது.

ஆர்த்தோ இடங்களில் கனமான தொகுதிகளால் பறிவீடு செய்தால், தொகுதிகளின் இடையீடு காரணமாக டைஃபீனைல் மூலக்கூறில் இரண்டு பென்சீன் வளையங்கள் ஒன்றிற்கொன்று செங்குத்தாய் அமையின்றன. இத்தகைய சூழ்நிலையில், வளையங்களை இணைக்கும் பிணைப்பைப் பொருத்து தடையற்ற சுழற்சி சாத்தியமில்லை. எனவே மூலக்கூறு சீர்மையின்மை (disymmetry) ஏற்படுகிறது.

Christie, Kenner ஆகியோர் 6, 6' - டைதைட்ரோ-டைஃபீனீல் அமிலத்தின் கழிமாய்க் கலவையைப் பிரித்தெடுத்தனர்.



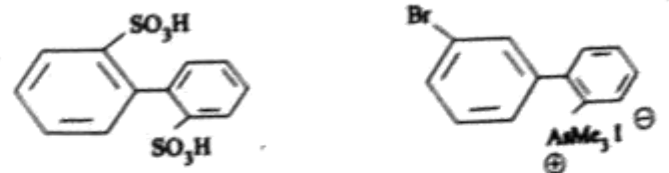
இந்த மூலக்கூறு அதன் ஆய-பிரிப்பத்துடன் மேற்பொருத்த வில்லை என அறியப்பட்டுள்ளது.

டைஃபீனைல் சேர்மங்களில் ஒளியியல் விளைவிற்கான நிபந்தனைகள்

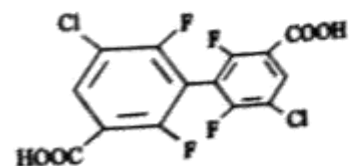
டைஃபீனைல் அல்லது டைஃபீனைல் வழிப்பொருட்களில் ஒளியியல் விளைவிற்கான சில முக்கியமான நிபந்தனைகள் பின்வருமாறு:

1. பென்சீன் வளையங்களை இணைக்கும் பிணைப்பிற்கு 'ஆர்த்தோ' இடங்களில் பெரிய, கனமான தொகுதிகள் இருக்க வேண்டும். இதனால் அப்பிணைப்பைப் பொருத்து சுழற்சி தடைப்படுகிறது.
2. எந்த வளையமும் தளச்சீர்மையை (plane of symmetry) பெற்றிருக்கக் கூடாது.

ஒளியியல் விளைவுள்ள எண்ணற்ற டைஃபீனைல்கள் அறியப்பட்டுள்ளன. தான்கு இடங்களிலும் தொகுதிகள் இருக்க வேண்டிய அவசியம் இல்லை. மூன்று அல்லது இரண்டு அல்லது ஒரு தொகுதி இருத்தாலும், மிகப்பெரியதாய் இருப்பின், ஒளியியல் விளைவுள்ள டைஃபீனைல்களை உருவாக்க இயலும். பின்வரும் டைஃபீனைல்கள் ஒளியியல் விளைவுள்ளவை.



டைஃபீனைல் சேர்மங்களில் ஒளியியல் விளைவு ஆர்த்தோ பறிவீட்டுத் தொகுதிகளின் உருவளவைச் சார்ந்தது ஆகும். ஆர்த்தோ இடங்களில் F, NH₂ போன்ற சிறிய தொகுதிகள் இருப்பின் அத்தகைய டைஃபீனைல் சேர்மங்கள் ஒளியியல் விளைவைக் காட்டவில்லை. இந்த தொகுதிகள் தடையற்ற சுழற்சியை நிறுத்த இயலவில்லை.



டைஃபீனைல் சேர்மங்களில் ஒளியியல் விளைவிற்குக் காரணம் ஆர்த்தோ தொகுதிகளின் இடையீடு என்ற கருத்தை Westheimer உறுதிப்படுத்தினார்.

2.2.2 அல்லீன்கள்: (Allenes)

1875-இல் Vant Hoff என்பவர், $\begin{matrix} a & & a \\ & \diagdown & / \\ & C = C = C \\ & / & \diagdown \\ b & & b \end{matrix}$ என்ற வகை

அல்லீன்கள் ஒளியியல் விளைவுடையவை என்று கணித்துக் கூறினார்.

ஒளியியல் விளைவிற்கான நிபந்தனைகள்

அல்லீன்களில் ஒளியியல் விளைவிற்கான முக்கிய நிபந்தனைகள் பின்வருமாறு:

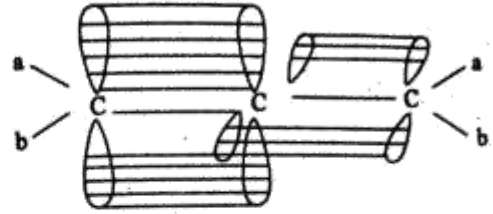
1. மூலக்கூறில் இரட்டைப்படை எண்ணிக்கை உள்ள இரட்டைப் பிணைப்புகள் இருக்க வேண்டும்.
2. கோடியில் உள்ள ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவின் இணைந்திருக்கும் தொகுதிகள் வெவ்வேறான இருத்தல் வேண்டும்.

i.e., $a \neq b$

விளக்கம்

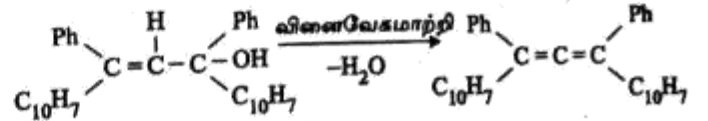
அல்லீன் சேர்மங்களில் கோடி கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகள் ஒன்றிற்கொன்று செங்குத்தான தளங்களில் உள்ளன. $a \neq b$ ஆதலின் அவற்றில் தளச்சீர்மை (plane of symmetry) இல்லை.

மைய கார்பன் அணு sp இனக்கலப்புற்ற நிலையில் உள்ளது. ஆனால் கோடியில் உள்ள கார்பன் அணுக்கள் sp^2 இனக்கலப்புற்ற நிலையில் உள்ளன. மைய கார்பன் அணு ஒன்றிற்கொன்று செங்குத்தான இரண்டு π -பிணைப்புகளை உருவாக்குகிறது. இதன் விளைவாக ஒரு கோடியில் உள்ள கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள தொகுதிகள் மறு கோடியில் உள்ள கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள தொகுதிகளின் தளத்திற்கு செங்குத்தான தளத்தில் அமைகின்றன.



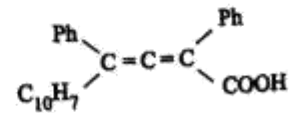
எடுத்துக்காட்டுகள்:

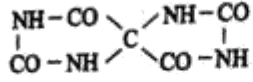
Mills, Maitland ஆகியோர் α, γ -டைஃபீனைல்- α, γ -டைநாப்தைல் அல்கைல் ஆல்கஹாலை சீர்மையற்ற நீர்நீக்கத்திற்கு உட்படுத்தினர்.



P-டொலுவீன் சல்ஃபானிக் அமிலத்தை வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுத்தியபோது விளைந்த அல்லீன் சுழிமாய்க்கலவை (racemic mixture) ஆகும். மாறாக, (+) கேம்ஃபார் சல்ஃபானிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தியபோது விளைந்த அல்லீன் வலஞ்சுழற்றியாகும்.

பின்வரும் அல்லீன் Lapworth, Wechsler ஆகியோரால் தயாரிக்கப்பட்டது. Kohler அதனை க்ளெகாலிக் எஸ்டராக மாற்றி சுழிமாய்க் கலவையைப் பிரித்தெடுப்பதில் வெற்றி கண்டார்.





Pope and whitworth

Spinohydentoin

ஸ்பைரோ அணு N, P அல்லது As ஆக உள்ள பல்வேறு ஸ்பைரோ சேர்மங்கள் சமீபத்தில் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன.

2.2.4 இடவல சமநிலையாக்கல்: (Racemisation)

ஒளியியல் விளைவுள்ள ஒரு சேர்மத்தை (*d* அல்லது *l*) சுழிமாய்க் கலவையாக (*dl* வகையாக) மாற்றும் செயலே இடவல சமநிலையாக்கல் எனப்படும்.

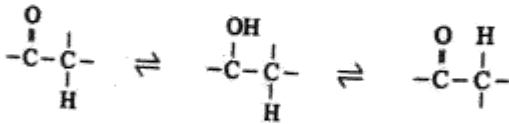
பெரும்பான்மையான ஒளியியல் விளைவுள்ள சேர்மங்கள் ஒளி, வெப்பம், வேதிவினை போன்றவற்றின் விளைவால் இடவல சமநிலையாக்கலுக்கு உட்படுகின்றன.

இடவல சமநிலையாக்கல் முறைகள்

பல்வேறு வகைப்பட்ட கரிம சேர்மங்களின் இடவல சமநிலையாக்கலை விளக்க பல வழிமுறைகள் தரப்பட்டன.

1. கீடோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலை வழியாக இடவல சமநிலையாக்கல் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவும் ஒரு எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதியும் இணைந்திருப்பின் அத்தகைய பல சேர்மங்கள் எளிதில் இடவல சமநிலையாக்கலுக்கு உட்படுகின்றன.

இவ்வகை சேர்மம் கீடோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலைக்கு உட்படுகிறது.

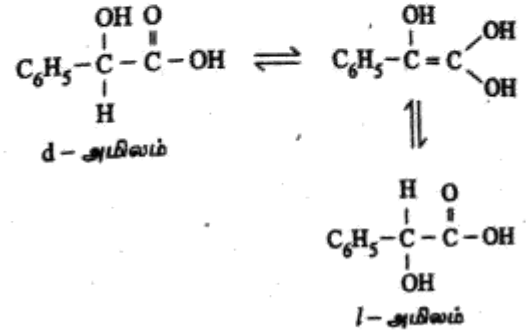


சீர்மையான ஈனால்

சீர்மையான ஈனால் கீடோ வடிவத்திற்கு திரும்பும்போது *d* அல்லது *l* சேர்மத்தை உருவாக்குவதற்கான சமவாய்ப்பு இருப்பதால் சுழிமாய்க் கலவை உருவாகிறது. இந்த வழிமுறையை உறுதி செய்ய பல சோதனைச் சான்றுகள் உள்ளன.

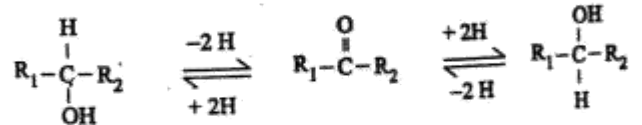
எடுத்துக்காட்டு:

d-மேன்டலிக் அமிலம் கீடோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலை மாற்றத்தின் வழியாக இடவல சமநிலையாக்கலுக்கு உட்படுகிறது என கருதப்படுகிறது.



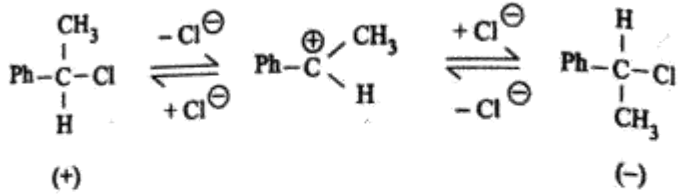
2. மீன்ஹைட்ரஜன் நீக்கம் வழியாக இடவல சமநிலையாக்கல்

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ முன்னிலையில் பல ஒளியியல் விளைவுள்ள ஈரிணைய ஆல்கஹால்கள் இடவல சமநிலையாக்கலுக்கு உட்படுகின்றன. இவற்றில் இடவல சமநிலையாக்கலுக்குக் காரணம் மீன்ஹைட்ரஜன் நீக்கம் என நம்பப்படுகிறது.



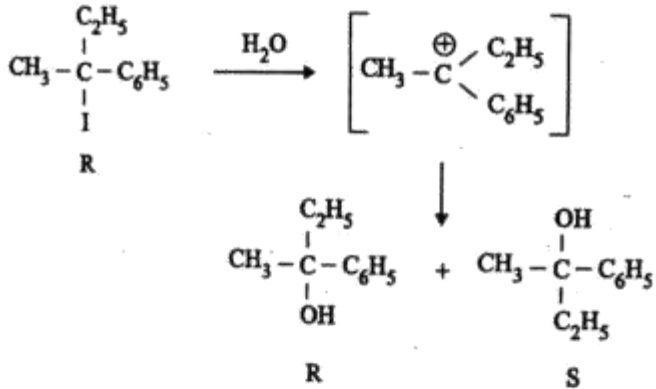
3. கார்போனியம் அயனி உருவாதல் வழியாக இடவல சமநிலையாக்கல்

α -ஃபீனைல்களில் குளோரைடை திரவ SO_2 -இல் கரைத்தால், அது தானாக இடவல சமநிலையாக்கலுக்கு உட்படுகிறது. இதில் குளோரைடு அயனியாதலுக்கு உட்பட்டு ஒரு சீர்மையான கார்போனியம் அயனியைத் தருகிறது என கருதப்படுகிறது. கார்போனியம் அயனி ஓர் அமைப்பை உடையது. இந்த அயனிக்கு Cl^- அயனியைச் சேர்த்தால் நிகழும் விளை சுழிமாய்க் கலவையைத் தருவதற்கு சம வாய்ப்பு உள்ளது.



S_{N}^1 வழிமுறையில் நிகழும் பதிலீடுகள் மற்றும் இடமாற்ற வினைகள் சுழிமாய்க்கலவை விளைபொருட்களையே தருகின்றன. அத்தகைய வினைகளும் இடைநிலைக் கார்போனியம் அயனி வழியாகவே நிகழ்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டு:



2.2.5 சுழிமாய்க்கலவையை பிரித்தல்: (Resolution)

ஒரு சுழிமாய்க்கலவையைத் தனித்தனி கூறுகளாக பிரித்தெடுக்கும் செயல்முறையே சுழிமாய்க்கலவையைப் பிரித்தல் (Resolution) எனப்படும்.

ஆடி-எதிர் வடிவங்கள் அல்லது எனான்ஷியோமர்கள் தளமுனைவுற்ற ஒளியைத் திருப்பும் திசையால் மட்டுமே வேறுபடுகின்றன. பெளதிக, வேதிப் பண்புகளில் வேறுபடுவதில்லை. எனவே அவற்றைப் பிரித்தெடுப்பது கடினமாகும். இருப்பினும் சுழிமாய்க்கலவைகளைப் பிரித்தெடுக்க சில முறைகள் கையாளப்படுகின்றன.

சுழிமாய்க்கலவையை பிரித்தெடுக்கும் முறைகள்

1. கையால் பிரித்தல்: (Mechanical separation)

1848-இல் Pasteur என்பவர் டார்டாரிக் அமிலத்தின் சுழிமாய்க்கலவையைப் பிரித்தெடுக்க இம்முறையைக் கையாண்டார். டார்டாரிக் அமிலத்தின் சுழிமாய்க்கலவையை சோடியம், அமோனியம் உப்புக்களாய் மாற்றிக் கிடைத்த படிகங்களை உருப்பெருக்கும் கண்ணாடி, சாமனம் ஆகியவை கொண்டு தனித்தனியாகப் பிரித்தார். படிகங்களுக்கு $\text{dil H}_2\text{SO}_4$ சேர்த்தால் டார்டாரிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

இம்முறை மிகவும் கடினமானது. எல்லா வகை சேர்மங்களுக்கும் இம்முறை பயன்படாது. எனவே இம்முறை வரலாற்று முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததே அன்றி அதிகமாகக் கையாளப்படுவதில்லை.

2. உயிர்வேதி முறை: (Biochemical method)

பாக்டீரியா, காளான் போன்ற சில நுண்ணுயிர்களை சுழிமாய்க்கலவையின் நீர்த்த கரைசலில் வைத்திருந்தால், அவை ஆடி-எதிர் வடிவங்களை ஏதேனும் ஒன்றை முற்றிலும் அழித்து விட்டு மற்றொன்றை விட்டுச் செல்கின்றன என அறியப்பட்டுள்ளது.

எடுத்துக்காட்டு:

Penicillium Glaucum என்ற நுண்ணுயிரை d டார்டாரிக் அமிலத்தின் நீர்த்த கரைசலில் சில மணி நேரம் வைத்திருந்தால் அது d -வடிவத்தை முற்றிலும் அழித்துவிட்டு l -வடிவத்தை விட்டுச்செல்கிறது. எனவே l -வடிவம் மிஞ்சுகிறது. இதேபோன்று Saccharomyces Ellipsoidens என்ற நுண்ணுயிர் d -மேன்டலிக் அமிலத்தில் d -வடிவத்தை முற்றிலும் அழித்துவிட்டு l -வடிவத்தை விட்டுச் செல்கிறது.

இம்முறையின் குறைபாடுகள்:

- இது மிகவும் மெதுவானது.
- எப்பொழுதும் நீர்த்த கரைசலையே பயன்படுத்த வேண்டும். ஒரு ஐசோமர் இழப்பு இருப்பினும் விளைச்சல் 50% இல்லை.
- குறிப்பிட்ட தேவையான நுண்ணுயிரைத் தேடிப்பெறுவது கடினமாகும்.

உயிர்வேதிய முறையில் குறைபாடுகள் பல இருப்பினும் இது பரவலாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

3. வேதிய முறை: (டயாஸ்டிரியோமர்களாய் மாற்றும் முறை)

இம்முறையில் வேதிவினைகள் மூலம் ஆடிஎதிர் வடிவங்கள் டயாஸ்டிரியோமர்களாய் மாற்றப்படுகின்றன. டயாஸ்டிரியோமர்கள் ஆடி-பிம்ப உருவத்தொடர்வைப் பெற்றிருக்கவில்லை. மேலும் இவை ஆடிஎதிர் வடிவங்களைப் போல் இல்லாமல், கரைநிறன் போன்ற பண்புகளில் வேறுபட்டு உள்ளன. எனவே டயாஸ்டிரியோமர்களைப் பின்னப்படிக்காமல் மூலம் பிரித்தெடுக்கலாம்.

அமிலங்களின் சுழிமாய்க் கலவையை ஒளியியல் விளைவுள்ள காரம் கொண்டு பிரித்தெடுக்கலாம். இதேபோன்று காரங்களின் சுழிமாய்க்கலவை ஒளியியல் விளைவுள்ள அமிலத்தால் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

dI அமிலங்கள் + 2d - காரம் \rightarrow d - அமிலம் - d - காரம்
+
l - அமிலம் - d - காரம்
டயாஸ்டிரியோமர்கள்

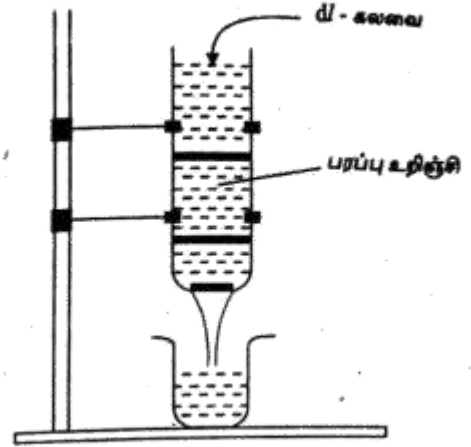
டயாஸ்டிரியோமர்கள் பின்னப்படிக்காமல் மூலம் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. இவற்றை கனிம அமிலங்கள் கொண்டு நீராற்பகுப்பிற்கு உட்படுத்தி ஆடிஎதிர் வடிவங்களைத் திரும்பப் பெறலாம்.

இம்முறையை மேம்படுத்தி ஒளியியல் விளைவுள்ள காரங்கள், ஆல்கஹால்கள், அமின்கள் ஆகியவற்றின் சுழிமாய்க் கலவைகளைப் பிரித்தெடுக்கலாம்.

4. நிறப்பிரிகை அல்லது தேர்வு செய்யப்பட்ட பரப்பு ஊன்றுகை முறை:

(Chromatography (or) selective adsorption method)

வினைத்திறனுள்ள பரப்பு உறிஞ்சிகள் (adsorbents) ஆடிஎதிர் வடிவங்களை உறிஞ்சுவதில் கொண்டுள்ள வேறுபாட்டின் அடிப்படையில் சுழிமாய்க் கலவையிலிருந்து அவற்றைத் தனித்தனி கூறுகளாய் பிரித்தெடுக்கலாம். இதற்கு நிறப்பிரிகை அல்லது தேர்ந்த பரப்பு ஊன்றுகை முறை எனப்படும்.



d-லேக்டோஸ், ஸ்டார்ச், குவார்ட்ஸ் போன்ற பரப்பு உறிஞ்சி நிரப்பி வைக்கப்பட்டுள்ள பத்தியின் (column) வழியாக dI கரைசலைச் செலுத்தினால் d, l ஆகிய வடிவங்கள் பத்தியில் வெவ்வேறு அளவிற்கு ஊன்றப்படுகின்றன. பொருத்தமான கரைப்பான்களைக் கொண்டு இழுவினை (elution) மூலம் ஊன்றப்பட்ட கூறுகளை ஒன்றன்பின் ஒன்றாக பத்தியிலிருந்து அகற்றலாம்.

வேதிய முறையில் பிரித்தெடுப்பது சாத்தியமில்லாத சூழ்நிலைகளில் இம்முறை மிகவும் பயன்படுகிறது. மேலும் சுழிமாய்க்கலவை சிறிதளவே இருப்பினும் இம்முறையில் எளிதில் பிரித்தெடுக்கலாம்.

2.2.6 சீர்மையற்ற தொகுப்பு: (Asymmetric synthesis)

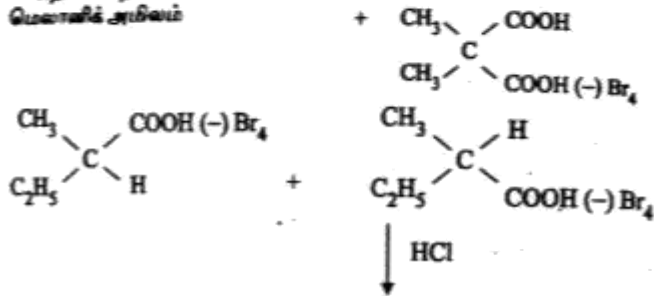
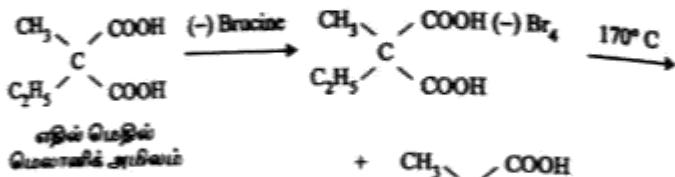
ஒரு சீர்மையான சேர்மத்திலிருந்து பிரித்தெடுத்தல் செயல்முறைக்கு உட்படுத்த வேண்டிய அவசியமின்றி ஒளியியல் விளைவுள்ள சேர்மத்தைத் தயாரிக்கும் முறையே சீர்மையற்ற தொகுப்பு எனப்படும்.

1. பகுதி சீர்மையற்ற தொகுப்பில் (Partial asymmetric synthesis)

இதில் சில ஒளியியல் விளைவுள்ள பொருட்கள் இடைநிலைப் பொருட்களாய் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

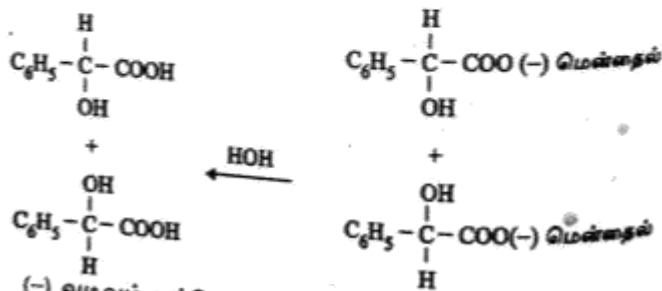
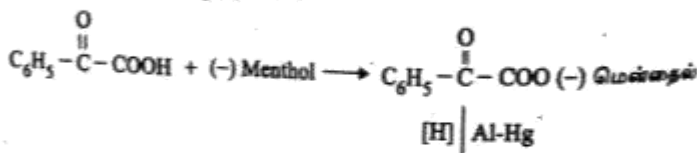
எடுத்துக்காட்டு

(i) Marckwald என்பவர் (-) வேலரிக் அமிலத்தைப் பின்வருமாறு தயாரித்தார்.



(-) வடிவம் ஒங்கி காணப்படுகிறது.

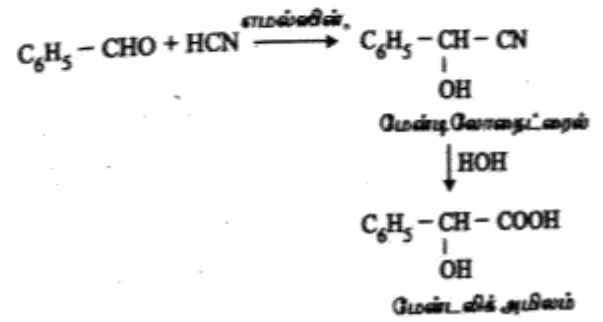
(ii) McKenzie என்பவர் பல்வேறு சீர்மையற்ற தொகுப்புகளை நிகழ்த்தினார்.



(-) வடிவம் ஒங்கி காணப்படுகிறது.

(iii) என்ஸைம்களுடன்

என்ஸைம்கள் கொண்டும் சீர்மையற்ற தொகுப்பை நிகழ்த்தலாம். எடுத்துக்காட்டாக, (வாதுமைகவிலிருந்து பெறப்பட்ட) எமல்ஸின் என்ற என்ஸைம் முன்வினையில் பென்ஸால்டிஹைடுடன் HCN-ஐ விளைபுரியச் செய்து கிடைக்கும் விளைபொருளை தொடர்ந்து நீராற்பகுத்தல் அடையச் செய்தால் (-) மேன்டலிக் அமிலத்தைத் தொகுக்கலாம்.



இங்கு (-) மேன்டலிக் அமிலம் ஒங்கி காணப்படுகிறது.

2. தனி சீர்மையற்ற தொகுப்பு: (Absolute asymmetric synthesis)

இடைநிலையாக எந்த ஒளியியல் விளைவுள்ள சேர்மத்தையும் பயன்படுத்தாமல் சீர்மையற்ற சேர்மத்திலிருந்து ஒரு ஒளியியல் விளைவுள்ள சேர்மத்தைத் தயாரிப்பதே தனி சீர்மையற்ற தொகுப்பு எனப்படும்.

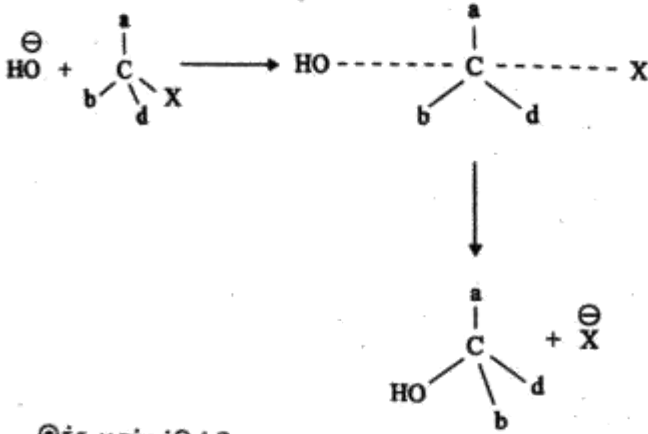
வட்ட முனைவுற்ற ஒளியின் (circularly polarised light) தனிசீர்மையற்ற தொகுப்பு நிகழ்த்தப்படுகிறது.

2.2.7 வால்டன் இடவல மாற்றம் அல்லது வால்டன் சுழிமாற்றம் (Walden inversion)

ஒளியியல் விளைவுள்ள ஒரு சேர்மத்தை எதிர்மாறான உள்ளமைப்பு கொண்ட சேர்மமாக மாற்றும் செயல்முறையே Walden சுழிமாற்றம் எனப்படும்.

ஒவ்வொரு S_N² வினையும் உள்ளமைப்பு திருப்பத்துடன் (inversion of configuration) நிகழ்கிறது என அறியப்பட்டுள்ளது. வால்டன் சுழிமாற்றத்தின் இடைநிலையில் மைய கார்பன் அணு

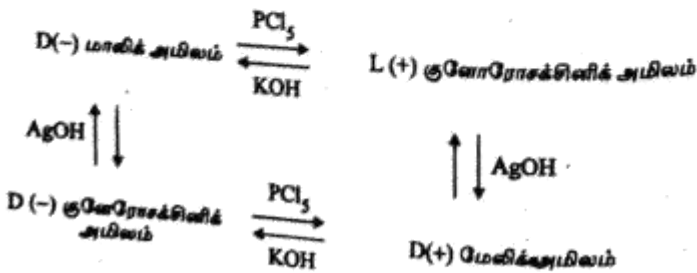
sp^2 இனக்கலப்புற்ற நிலையில் உள்ளது. மூன்று தொகுதிகளும் மைய கார்பன் அணுவும் ஒரே தளத்தில் உள்ளன. தாக்கும் கருக்கவர் தொகுதியும் வெளியேறும் தொகுதியும் மற்ற தொகுதிகளுக்கு செங்குத்தான தளத்தில் உள்ளன. தாக்கும் தொகுதியும் வெளியேறும் தொகுதியும் மைய கார்பன் அணுவின் அரைப்பிணைப்புகளால் (Half bonds) இணைக்கப்பட்டுள்ளன. பழைய பிணைப்பு உடைவதும் புதிய பிணைப்பு உருவாவதும் ஒரே தருணத்தில் நிகழ்கின்றன.



இந்த மாற்றத்தின்போது உள் புறமாகவும் புறம் உள்ளாகவும் அதாவது குறாவளிக் காற்றில் உள்ள குடைபோன்று மாறுகின்றன.

Walden இடவல மாற்றத்தில் ஒளிகழற்றும் குறியும் மாறுகிறது. அதே தருணத்தில் உள்ளமைப்பு திருப்பமும் நிகழ்கிறது.

வால்டன் பின்வரும் மாற்றங்கள் அடங்கிய சுற்றினை நிகழ்த்தினார்:



(-) மேலிக் அமிலத்திலிருந்து (+) மேலிக் அமிலம் மாற்றம் நிகழ்வது இரண்டு படிகள் சம்மந்தப்பட்டுள்ளன. கழிமாற்றம் இரண்டு படிகளுள் ஏதேனும் ஒன்றில் நிகழ்ந்திருத்தல் வேண்டும். முதற்படியில்தான் சுழற்சி குறி மாற்றமும் உள்ளமைப்பு திருப்பமும் நிகழ்ந்துள்ளன.

2.3 வடிவ ஐசோமரிசம்

வடிவ ஐசோமரிசம் என்பது முப்பரிமாண ஐசோமரிசத்தின் ஒரு வகையாகும். இரட்டைப் பிணைப்பால் இணைந்துள்ள கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள அணுக்கள் அவ்வது தொகுதிகள் புறவெளியில் வெவ்வேறாக அமைவதால் விளைவதே வடிவ ஐசோமரிசம் ஆகும்.

இரண்டு கார்பன் அணுக்கள் ஒற்றைப் பிணைப்பால் இணைந்திருப்பின் அப்பிணைப்பைப் பொருத்து சுழற்சி தடையின்றி நிகழ்கிறது. ஆனால் ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பு இத்தகைய சுழற்சி நிகழ்வதை தடை செய்கிறது. இந்த சூழ்நிலையில் இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் வெவ்வேறு தொகுதிகளுடன் இணைந்திருப்பின் ($a \neq b$), வடிவ ஐசோமரிசம் சாத்தியமாகிறது.



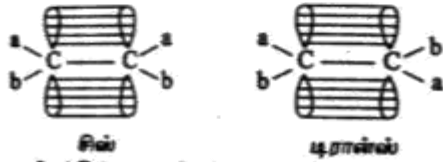
ஒத்த தொகுதிகள் இரட்டைப் பிணைப்பின் ஒரே மருங்கில் இருப்பின் அந்த சேர்மம் சிஸ் ஐசோமர் எனவும் ஒத்த தொகுதிகள் இரட்டைப் பிணைப்பிற்கு எதிர்ப்புறங்களில் இருப்பின் அது டிரான்ஸ் ஐசோமர் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

விளக்கம்

வடிவ ஐசோமரிசத்தை மூலக்கூறு ஆர்பிடால் கொள்கையின் அடிப்படையில் விளக்கலாம். இரட்டைப் பிணைப்பால் இணைந்துள்ள கார்பன் அணுக்கள் sp^2 இனக்கலப்புற்ற நிலையில் உள்ளன. மூன்று sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிடால்களுள் இரண்டு a, b ஆகிய தொகுதிகளுடன் σ -பிணைப்புகளை உருவாக்குகின்றன. மூன்றாவது sp^2 இனக்கலப்பு ஆர்பிடால் வேறொரு

கார்பன் அணுவின் σ -பிணைப்பை உருவாக்கவும் பயன்படுகிறது.

தற்போது ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் ஒரு p_z ஆர்பிடால் இணக்கலப்பில் ஈடுபடாமல் உள்ளன. இவை ஒன்றிற்கொன்று இணையாகவும் மூலக்கூறின் தளத்திற்குச் செங்குத்தாயும் அமைந்துள்ளன. இவை பக்கவாட்டில் மேற்படிவதால் பிணைப்பு உருவாகிறது. இந்த π -பிணைப்புதான் கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பில் கழற்சி ஏற்படுவதை தடை செய்கிறது. p_z -ஆர்பிடால்கள் இரண்டு விதமாக மேற்படிய வாய்ப்புண்டு. எனவே சில்-டிரான்ஸ் ஐசோமர்கள் உருவாகின்றன.



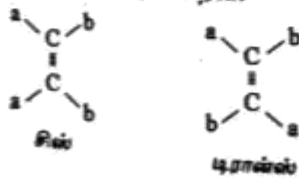
வடிவ ஐசோமரிசத்திற்கான நிபந்தனைகள்

1. ஒரு $C=C$ பிணைப்பு இருத்தல் வேண்டும்.
2. இரட்டைப் பிணைப்பால் இணைந்துள்ள கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகள் வெவ்வேறாய் இருத்தல் வேண்டும், i.e., $a \neq b$.

பெயரிடுதல்

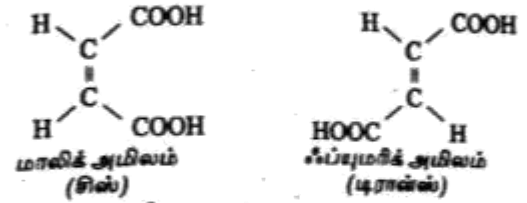
2.3.1 சில்-டிரான்ஸ் குறியீடு

(a) (b) $C=C(a)(b)$ வகை வடிவ ஐசோமர்களைப் பெயரிட சில்-டிரான்ஸ் குறிமான முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஒத்த தொகுதிகள் இரட்டைப் பிணைப்பின் ஒரே மருங்கில் இருப்பின் அது சில் ஐசோமர் எனவும் ஒத்த தொகுதிகள் இரட்டைப் பிணைப்பின் எதிர்ப்புறத்தில் இருப்பின் அந்த சேர்மம் டிரான்ஸ் ஐசோமர் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

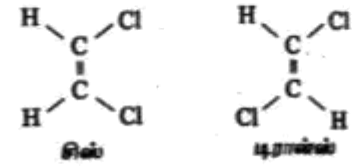


உதாரணங்கள்

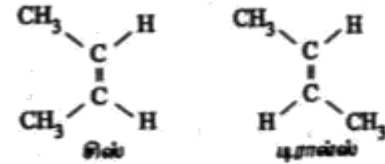
1.



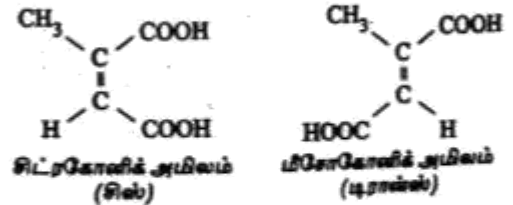
2. அசிடின் டைகுளோரைடு



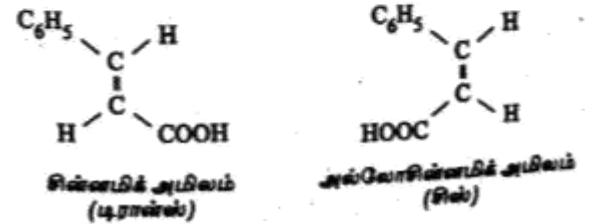
3. பியூட்-2-யின்



4. சிட்ரிகோனிக், மீசோகோனிக் அமிலங்கள்



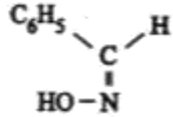
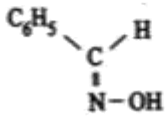
5. சின்னமிக், அல்லோசின்னமிக் அமிலங்கள்



2.3.2 Syn-anti குறியீடு

ஆல்டாக்ஸைம்கள், சமச்சீரற்ற கீடோன்களின் ஆக்ஸைம்கள் போன்ற C=N பிணைப்பைப் பெற்றுள்ள சேர்மங்களுக்கு சில்-டிராஸ்ஸ் குறியீடு முறை பொருத்தமாய் இல்லை. இவற்றிற்கு syn-, anti- குறியீடு முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ஆல்டாக்ஸைம்களில் H, OH ஆகிய தொகுதிகள் C=N பிணைப்பின் ஒரே மருங்கில் இருப்பின் அந்த ஐசோமர் syn சேர்மம் எனவும் H, OH தொகுதிகள் இரட்டைப் பிணைப்பிற்கு எதிர்ப்புறங்களில் இருப்பின் அது anti-சேர்மம் எனவும் பெயரிடப்படுகின்றன.

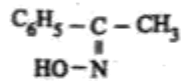
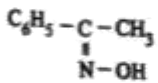


Syn - பென்ஸால்டாக்ஸைம்

Anti - பென்ஸால்டாக்ஸைம்

கீடோக்ஸைம்களில் -OH தொகுதிக்கு ஒரே மருங்கில் உள்ள தொகுதிக்கு syn-என்ற முன்னடைச் சொல் சேர்த்து பெயரிடப்படுகிறது. -OH தொகுதிக்கு எதிர்புறத்தில் உள்ள தொகுதிக்கு anti-என்ற முன்னடைச் சொல் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு:



Syn - மெதில் ஃபீனைல் கீடாக்ஸைம் அல்லது

Syn - ஃபீனைல் மெதில் கீடாக்ஸைம் அல்லது

anti - ஃபீனைல் மெதில் கீடாக்ஸைம்

anti - மெதில் ஃபீனைல் கீடாக்ஸைம்

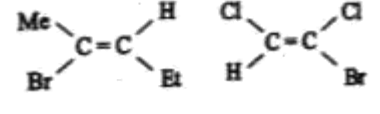
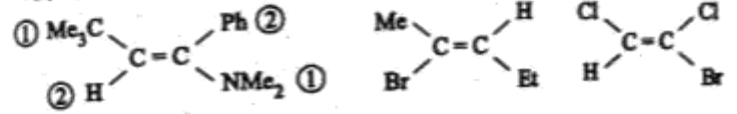
2.3.3 E, Z குறியீடு முறை

இரட்டைப்பிணைப்பால் இணைந்துள்ள கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள நான்கு தொகுதிகளும் வெவ்வேறாக இருப்பின் cis-trans குறியீடு முறை பொருத்தாது. இத்தகைய சேர்மங்களைப் பெயரிட E, Z என்ற புதிய குறியீடு முறை அறிமுகப்படுத்தப்பட்டது.

வடிவ ஐசோமர்களைப் பெயரிட பயன்படும் E, Z குறியீடு முறை Cahn, Ingold, Prelog ஆகியோரின் வரிசை விதிகளை (sequence rules) அடிப்படையாகக் கொண்டதாகும்.

ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள தொகுதிகளை வரிசை விதிகளின் அடிப்படையில் வரிசைப்படுத்த வேண்டும். இரண்டு உயர் வரிசைத் தொகுதிகள் இரட்டைப் பிணைப்பின் ஒரே மருங்கில் இருப்பின் அது Z-வடிவம் (ஜெர்மன் சொல் Zusammen, பொருள் ஒன்றாக) எனவும் உயர்வரிசைத் தொகுதிகள் இரட்டைப் பிணைப்பின் எதிர்புறங்களில் இருப்பின் E வடிவம் (ஜெர்மன் Entegen - பொருள் எதிராக) பெயரிடப்படுகின்றன.

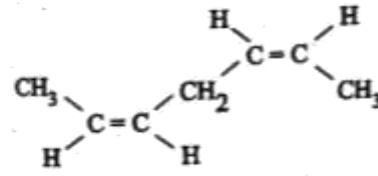
எடுத்துக்காட்டுகள்:



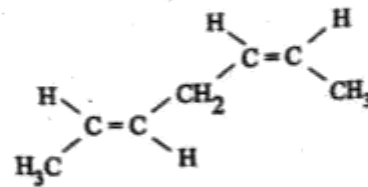
E-

Z-

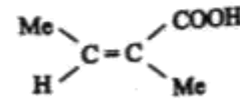
E



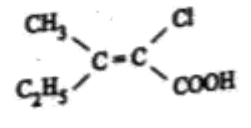
Z, Z



E, Z



Z



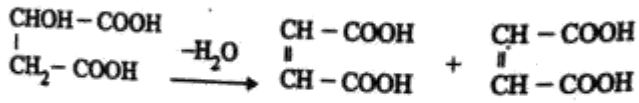
E

2.3.4 மலியிக், ஃப்யூமரிக் அமிலங்களில் வடிவ ஐசோமரிசம்

வடிவ ஐசோமரிசத்தைக் காட்டும் சேர்மங்களில் முதன்முதலில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது $C=C$ பிணைப்பை உடைய சேர்மங்களான மலியிக் அமிலம் மற்றும் ஃப்யூமரிக் அமிலம் ஆகும். Vant Hoff-Le-Bel கொள்கை (1875) வெளியிடப்பட்டபோது வடிவ ஐசோமரிசம் இருப்பதற்கான எடுத்துக்காட்டு எதுவும் குறிப்பிடப்படவில்லை. இருப்பினும் மாலிக் அமிலம் நீர்நீக்கத்திற்கு உட்பட்டு இரண்டு வெவ்வேறு டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களை தருகின்றன எனவும் அவை ஒரே மாதிரியான பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன எனவும் ஏற்கனவே அறியப்பட்டுள்ளது.

- மலியிக், ஃப்யூமரிக் அமிலங்கள் ஒரே மூலக்கூறு வாய்பாட்டைப் பெற்றுள்ளன ($C_4H_4O_4$).
- ஒடுக்கத்திற்கு உட்பட்டு இரண்டுமே சக்சிலிக் அமிலத்தை தருகின்றன.
- இரண்டுமே ஒரு மூலக்கூறு HBr -ஐ ஏற்றுக்கொண்டு புரோமோசக்சிலிக் அமிலத்தைத் தருகின்றன.
- இரண்டு கார $KMnO_4$ -ஆல் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து டார்டாரிக் அமிலத்தைத் தருகின்றன.

மேற்கூறப்பட்ட ஒற்றுமைகளிலிருந்து இரண்டு அமிலங்களும் அமைப்பில் ஒத்தவை எனலாம். அவற்றின் உருவாதலைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:

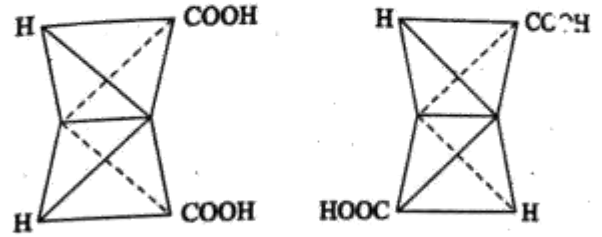


மலிக் அமிலம் மலியிக் அமிலம் ஃப்யூமரிக் அமிலம்

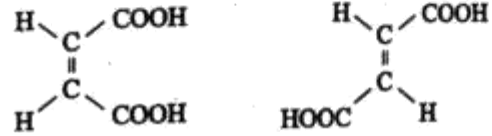
மாறாக, இரண்டு அமிலங்களும் கொதிநிலை, அடர்த்தி, கரைதிறன், இருமுனை திருப்புதிறன், சூடுசெய்தலின் விளைவு போன்ற பல இயற்பிய மற்றும் வேதிப் பண்புகளில் வேறுபடுகின்றன.

Wislicensus (1887) என்பவர் மேற்கண்ட இரண்டு அமிலங்களில் இரட்டைப் பிணைப்பு காரணமாக ஐசோமரிசம்

உள்ளது என குறிப்பிட்டார். Vant Hoff மற்றும் Le Bel கொள்கையின் அடிப்படையில், ஐசோமரிக் அமிலங்கள் தற்போது பின்வருமாறு குறிப்பிடப்படுகின்றன.



அல்லது



மலியிக் அமிலம்

ஃப்யூமரிக் அமிலம்

இவ்வாறாக, மலியிக் அமிலமும் ஃப்யூமரிக் அமிலமும் வெவ்வேறு சேர்மங்கள் எனவும் மேலும் அவை வடிவ ஐசோமர்கள் எனவும் அறியப்படுகிறது. மலியிக் அமிலம் சிஸ் வடிவம் ஆகும். ஃப்யூமரிக் அமிலம் டிரான்ஸ் வடிவம் ஆகும். இந்த சேர்மங்களின் உள்ளமைப்பைக் குறிப்பிட பின்வரும் முறைகள் பின்பற்றப்படுகின்றன.

- வளையமாதல் முறை
- இருமுனைதிருப்புதிறன் ஆய்வுகள்
- UV, NMR போன்ற நிறமாலை ஆய்வுகள்

2.3.5 சமச்சீரற்ற கீடாக்ஸைம்களில் வடிவ ஐசோமரிசம்

சமச்சீரற்ற கீடோன்களின் ஆக்ஸைம்கள் வடிவ ஐசோமரிசம் என்ற இயற்பாட்டைக் கொண்டுள்ளன. இதற்கான காரணங்கள் பின்வருமாறு:

- அவை $C=N$ பிணைப்பைப் பெற்றுள்ளன.
- ஆக்ஸிமினோ ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி $C=N$ பிணைப்பிற்கு சீர்மையாக ஒரே கோட்டில் இல்லை.

முதல் ஐசோமர் Beckmann இடமாற்றத்திற்கு உட்பட்டு N-மீதைல்பதிலீடு செய்யப்பட்ட பென்ஸமைடைத் தருகிறது. மற்றொரு ஐசோமர் இதே சோதனையில் N-அரைல்பதிலீடு செய்யப்பட்ட அசிடமையைத் தருகிறது. இதிலிருந்து Beckmann இடமாற்றத்தின் போது anti- இடப்பெயர்ச்சி நிகழ்கிறது என்பது தெளிவாகிறது.

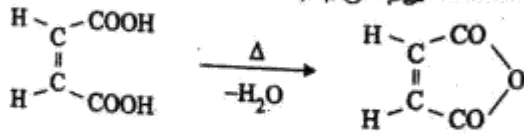
2.3.6 வடிவ ஐசோமர்களை வேறுபடுத்தி அறிதல் முறைகள் அல்லது வடிவ ஐசோமர்களின் உள்ளமைப்பை நிர்ணயித்தல்

வடிவ ஐசோமர்களின் உள்ளமைப்பை அறிய பல்வேறு முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. எந்த முறை பின்பற்றப்படுகிறது என்பது சோதனைக்குரிய சேர்மத்தின் தன்மையைச் சார்ந்ததாகும்.

1. வளையம் உருவாதல் முறை: (Method of cyclisation)

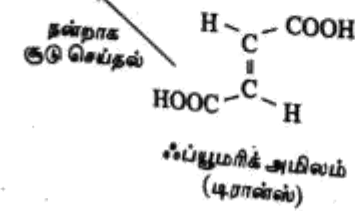
ஒரு திறந்ததொடர் சேர்மத்திலிருந்து ஒரு வளையம் உருவாகும்போது வினைபுரி தொகுதிகள் மிக அருகில் இருந்தால் தான் வளையம் உருவாதல் எளிதில் நிகழும். இந்த உண்மை வடிவ ஐசோமர்களின் உள்ளமைப்பைக் கண்டறியப் பயன்படுகிறது.

மலியிக் அமிலத்தைச் சூடுசெய்தால் அது எளிதில் நீரிலியைத் தருகிறது. ஆனால் ஃப்யூமரிக் அமிலம் தனக்கென நீரிலி எதனையும் தரவில்லை. ஃப்யூமரிக் அமிலத்தை நன்றாக சூடுசெய்தால் அது மலியிக் நீரிலியைத் தருகிறது. எனவே மலியிக்



மலியிக் அமிலம்
(சில்)

மலியிக் நீரிலி



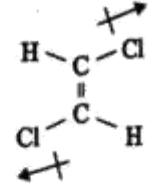
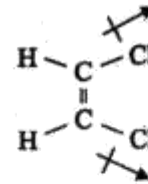
நன்றாக
சூடு செய்தல்

அமிலம் சில் ஐசோமர் எனவும் ஃப்யூமரிக் அமிலம் டிரான்ஸ் ஐசோமர் எனவும் அறியப்படுகிறது.

2. இருமுனை திருப்புதிறன் அளவிடு முறை

இருமுறை திருப்புதிறன் அளவீடுகளைப் பயன்படுத்தி ஒரு சேர்மம் சில் ஐசோமரா அல்லது டிரான்ஸ் ஐசோமரா என்பதைக் கண்டறியலாம். ஒலிஃபீனிக் கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகள் நெடுக்கையான திருப்புதிறன்களை பெற்றிருந்தால்தான் இம்முறை திருப்திகரமாய் இருக்கும். எனவே இருமுனை திருப்புதிறன் பயன்படுத்தி வடிவ ஐசோமர்களை வேறுபடுத்தி அறிதலை சற்று கவனமாக செய்ய வேண்டும்.

பொதுவாக தொகுதிகளின் திருப்புதிறன்கள் நெடுக்கையாக உள்ளபோது டிரான்ஸ் ஐசோமர் மிகக் குறைந்த அல்லது பூஜ்ஜிய இருமுனை திருப்புதிறனைப் பெற்றிருக்கும். ஆனால் சில் ஐசோமர் அதிக இருமுனை திருப்புதிறனைப் பெற்றிருக்கும்.



சில் $\mu = 1.86 \text{ D}$

டிரான்ஸ் $\mu = 0$

டிரான்ஸ் ஐசோமர்களில் தொகுதிகளின் திருப்புதிறன்களின் வெக்டார் கூட்டல் பூஜ்ஜியம் ஆகும். ஆனால் சில் ஐசோமர் அளவிடத்தக்க மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்.

3. பெளதிகப் பண்புகள் அளவிட்டை அடிப்படையாகக் கொண்ட முறைகள்

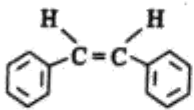
சில் ஐசோமரின் உருகுநிலை, உறிஞ்சல் வலிமை ஆகியவை டிரான்ஸ் ஐசோமர்களின் மதிப்புகளை விட குறைவாய் இருக்கும். சில் ஐசோமரின் வெப்பநிலைப்புத் தன்மையும் டிரான்ஸ் ஐசோமரை விட குறைவாய் இருக்கும்.

சில் ஐசோமரின் கொதிநிலை, கரைநிறன், எரிதல் வெப்பம், ஹைட்ரஜனேற்ற வெப்பம், அடர்த்தி, ஒளிவிலகல் எண், இருமுனை திருப்புநிறன், பிரிகை மாறிலி (சேர்மம் அமிலம் எனில்) ஆகியவை டிரான்ஸ் ஐசோமரின் மதிப்புகளைக் விட அதிகமாய் இருக்கும்.

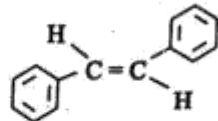
மேற்கண்ட பெளதிகப் பண்புகளிலிருந்து இரண்டு ஐசோமர்களுள் பொதுவாக டிரான்ஸ் ஐசோமர் மிகவும் நிலையானது எனத் தெரிகிறது. டிரான்ஸ் வடிவம் குறைந்த உள்ளாற்றலை உடையது.

4. நிறமாலை ஆய்வுகள்

Cis-ஐசோமர்களைக் காட்டிலும் டிரான்ஸ் ஐசோமர்கள் அதிக λ_{max} மதிப்புகளைப் பெற்றுள்ளன என்ற கருத்தின் அடிப்படையில் UV நிறமாலை ஆய்வுகளைக் கொண்டு வடிவ ஐசோமர்களின் உள்ளமைப்புகளைக் குறிப்பிடலாம். இதற்கு ஒரு முக்கியமான காரணம் கொள்ஸிட காரணி ஆகும். கொள்ஸிட விளைவு சில் ஐசோமரில் உடனீசைவு நிகழ்வதைத் தடை செய்கிறது. எனவே டிரான்ஸ் ஐசோமரைக் காட்டிலும் சில் ஐசோமரின் λ_{max} குறைவாய் உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, சில், டிரான்ஸ் ஸ்டிர்லீன்களின் λ_{max} மதிப்புகள் முறையே 278 m μ , 294 m μ ஆகும்.

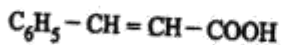


சில் - ஸ்டிர்லீன்
 $\lambda_{max} \dots 278 \text{ m}\mu$



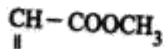
டிரான்ஸ் - ஸ்டிர்லீன்
 $\lambda_{max} \dots 294 \text{ m}\mu$

மற்ற எடுத்துக்காட்டுகள்:

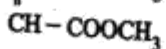


டிரான்ஸ் 294 m μ

சில் 278 m μ



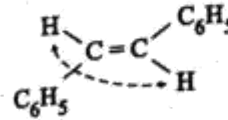
டிரான்ஸ் 214 m μ



சில் 198 m μ

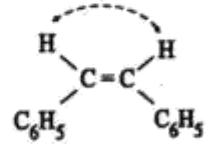
கரோடீனாய்டு வடிவ ஐசோமர்களின் உள்ளமைப்புகளை அறிய UV நிறமாலை ஆய்வுகள் மிகவும் முக்கியமானவை என்பதை நிரூபித்துள்ளன.

வடிவ ஐசோமர்களை வேறுபடுத்தி அறிய NMR ஆய்வுகளும் பயன்படுகின்றன. ஏனெனில் டிரான்ஸ் வினைல் புரோடான்கள் வீரியமாக ஒன்றுடன் ஒன்று இணைப்பிற்கு உட்படுகின்றன. சில் வினைல் புரோடான்களில் இந்த அளவிற்கு இணைப்பு (coupling) இல்லை.



டிரான்ஸ்

$$J_{\text{HH}} = 15.8 \text{ Hz}$$



சில்

$$J_{\text{HH}} = 12.3 \text{ Hz}$$

1,2 - டைகுளோரோ எதிலீன்கள், ஃப்யூமரிக் மற்றும் மலியிக் அமிலங்கள், சில்-டிரான்ஸ் ஹைக்ஸீன்கள், α, β - நிறைவுறாத அமிலங்கள் மற்றும் என்டர்க்ள் ஆகியவற்றிற்கு IR மற்றும் NMR நிறமாலை ஆய்வுகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

2.4 வினாக்கள்

பகுதி - ஆ

1. (a) சீர்மைக் கூறுகள் பற்றி குறிப்பு எழுதுக.

(அல்லது)

- (b) ஒப்பு உருவ அமைப்பு (D மற்றும் L குறியீடு (R மற்றும் S குறியீடு) குறித்து ஓர் சிறு குறிப்பு வரைக.

(T.U. Nov/Dec 2018)

2. (a) அல்லீன்கள் மற்றும் ஸ்பைரேன்களின் ஒளிச் சுழற்சி பற்றி விவரி.

(அல்லது)

(b) வெட்டி வாய்பாடு, சாஹார்ஸ் வாய்பாடு மற்றும் நியூமென் நீட்டல், பிஹ்ஷர் நீட்டல் வாய்பாடு குறித்து விளக்குக. (T.U. Nov/Dec 2018)

3. (a) பைஃபினைல் சேர்மங்களில் ஒளியியல் ஐசோமரித்தை விளக்குக.

(அல்லது)

(b) சுழிமாய்க் கலவையை பிரித்தெடுக்கும் முறையை விளக்குக.

பகுதி - II

1. (a) ஒளிச்சுழற்சி மற்றும் வடிவமைப்பு மாற்றியத்தைப் பற்றி தகுந்த எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விளக்குக.

(b) வால்டன் இடவலமாற்றம் பற்றி தகுந்த உதாரணங்களுடன் விளக்குக. (T.U. Nov/Dec 2018)

2. வடிவமாற்றியம் என்றால் என்ன? மலீயிக் அமிலம், பியூமேரிக் அமிலம் ஆகியவற்றிற்கிடையே காணப்படும் வடிவமைப்பு மாற்றியங்களை விளக்குக. வடிவமைப்பு மாற்றியங்களை வேறுபடுத்திக் காட்டப் பயன்படும் பல்வேறு முறைகள் பற்றி விவரிக்கவும். (T.U. Nov/Dec 2018)

3. கீழ்காண்பவை பற்றி எழுதுக. (i) சிஸ்-டிரான்ஸ் குறியீடு (ii) Syn-anti குறியீடு (iii) E-Z குறியீடு

வடிவவச பகுப்பாய்வு, ஈத்தேன் மற்றும் n-புபூட்டேனின் வடிவவச பகுப்பாய்வு மற்றும் வளைய ஹெக்ஸேனின் வடிவவசங்கள்

3.1 வடிவவச பகுப்பாய்வு (Conformational analysis)

ஒரு சேர்மத்திற்கான வடிவவசங்களின் ஒப்பு நிலைப்புத் தன்மைகளை நிர்ணயித்தல் மற்றும் அதன் (இயற்பிய, வேதிப்) பண்புகளை வடிவவசங்கள் அடிப்படையில் விளக்குதலே வடிவவச பகுப்பாய்வு எனப்படும்.

அல்லது

ஒரு சேர்மத்திற்கு சாத்தியமான பல்வேறு வடிவவசங்கள் மற்றும் அவை சேர்மத்தின் பண்புகளை எவ்வாறு பாதிக்கின்றன என்பதைப் பற்றிய அறிவியலே வடிவவச பகுப்பாய்வு எனப்படும்.

3.1.1 முக்கியமான கலைச்சொற்கள் அறிமுகம்

1. வடிவவசம்: (conformation)

கார்பன்-கார்பன் ஒற்றைப்பிணைப்பில் ஏற்படும் சுழற்சி காரணமாக ஒரு மூலக்கூறு பெறக்கூடிய எண்ணற்ற புறவெளி அமைப்புகளே வடிவவசங்கள் அல்லது சுழல் வடிவங்கள் (conformations (or) rotational isomers) எனப்படும்.

வடிவவசங்களை constellations, rotational isomers எனவும் அழைக்கின்றனர். மீச்சிறும் ஆற்றல் (minimum energy) வடிவவசங்கள் வடிவவச ஐசோமர்கள் அல்லது conformers என அழைக்கப்படுகின்றன. ஒரு வடிவவசத்தின் நிலைப்புத்தன்மை பின்வரும் முக்கியமான காரணக்கூறுகளைச் சார்ந்துள்ளது.

- முறுக்கு திரிபு (Torsional strain)
- திரிபு கோணம்
- வான்டர்வால் திரிபு
- இருமுனையீ - இருமுனையீ இடையீடு

2. உள்ளமைப்பு (configuration)

ஒரு மூலக்கூறின் உறுதியான அல்லது சீர்மையற்ற பகுதியைச் சுற்றி (பொதுவாக சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைச் சுற்றி) புறவெளியில் அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் எவ்வாறு அமைந்துள்ளன என்பதைக் குறிப்பிடுவதே உள்ளமைப்பு (configuration) எனப்படும்.

ஒரு மூலக்கூறு ஒரேயொரு உள்ளமைப்பை மட்டுமே பெற்றுள்ளது. ஒரு உள்ளமைப்பிலிருந்து வேறொன்றிற்கு மாற்றம் ஏற்படும்போது பிணைப்பு-உடைதல் மற்றும் பிணைப்பு உருவாதல் நிகழ்கிறது. இது அதிக-ஆற்றல் செயல் ஆதலின் ஸ்டிரியோஐசோமர்கள் தம்முடைய தனித்தன்மையைக் காக்கின்றன. அவற்றைப் பிரித்தெடுக்க முடியும்.

(i) ஒப்பு உள்ளமைப்பு (Relative configuration)

அல்லது D, L - குறியீடு

(ii) தனி உள்ளமைப்பு (Absolute configuration)

அல்லது R, S - குறியீடு.

3. இருமுக கோணம் (Dihedral angle) அல்லது சுழற்சி கோணம் (Angle of rotation)

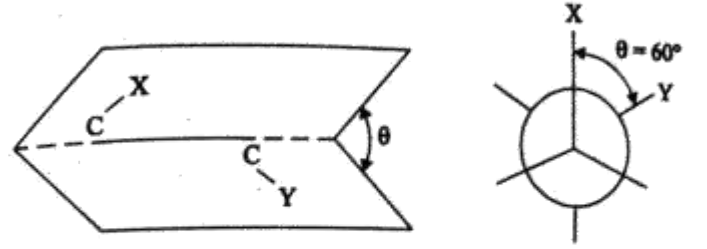
மற்ற தொகுதிகள் நிலையாய் இருக்க கார்பன்-கார்பன் ஒற்றைப்பிணைப்பை அச்சாகக் கொண்டு ஒரு C-H பிணைப்பு சுழற்சிக்கு உட்படும் கோணமே இருமுக கோணம் அல்லது சுழற்சி கோணம் எனப்படும்.

அல்லது

ஒரு மூலக்கூறில் X-C-C-Y அலகின் X-C-C தளத்திற்கும் C-C-Y தளத்திற்கும் இடையே உள்ள கோணமே இருமுக கோணம் (θ) எனப்படும்.

Newmann தீட்ட வாய்பாட்டில் முன்புற கார்பன் அணுவின் C-X பிணைப்பிற்கும் பின்புற கார்பன் அணுவின் C-Y பிணைப்பிற்கும் இடையே உள்ள கோணமே இருமுக கோணம் எனப்படும்.

முறுக்குகோணம் (Torsion angle) என்பது இருமுக கோணத்துடன் (Dihedral angle) ஒத்த கலைச்சொல் ஆகும்.

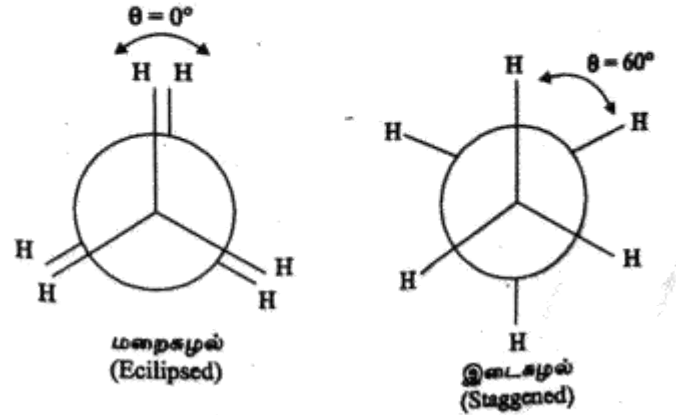


4. முறுக்கு திரிபு: (Torsional strain)

ஒரு மூலக்கூறு மறை சுழல் வடிவவசத்தை (eclipsed conformation) நோக்கி சுழற்சிக்கு உட்படும்போது கார்பன்-கார்பன் ஒற்றைப்பிணைப்பில் உள்ள ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் உள்ள பிணைப்பு ஜோடி - பிணைப்பு ஜோடி முரண்தலால் தோன்றும் திரிபே முறுக்கு திரிபு எனப்படும்.

முறுக்கு திரிபு அதிகமெனில் வடிவவசத்தின் நிலைப்புத் தன்மை குறைவாய் இருக்கும்.

அறைவெப்பநிலையில், ஈதேனின் உயர்ந்தபட்ச, குறைந்த பட்ச ஆற்றல்களை உடைய எல்லை வடிவ வசங்கள் முறையே மறைசுழல் (Eclipsed) இடைசுழல் (staggered) வடிவவசங்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன. $\theta = 0^\circ$ உள்ள வடிவவசம் மறைசுழல் வடிவம் எனப்படும். $\theta = 60^\circ$ உள்ள வடிவவசம் இடைசுழல் வடிவம் (staggered form) எனப்படும்.



மறைகழல் வடிவவசத்தில் அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள மறை (eclipsed) பிணைப்பு எலக்ட்ரான் மேகம் ஒன்றையொன்று முரணாகின்றன. அடுத்தடுத்த அணுக்களில் உள்ள மறை பிணைப்புகளால் (eclipsing bonds) ஏற்படும் இந்த முரண்விசை நிலைப்பு நீக்கத்தன்மையே முறுக்கு திரிபு எனப்படும். மாறாக, இடைகழல் வடிவவசத்தில் C-H பிணைப்புகளின் எலக்ட்ரான்கள் எவ்வளவு விலகி இருக்க முடியுமோ அவ்வளவு விலகி உள்ளன. எனவே இடைகழல் வடிவம் முறுக்குதிரிபு நீக்கியதாய் உள்ளது. இதன் காரணமாகவே மறை கழல் வடிவம் (சுமார் 3 kcal/mol அதிக ஆற்றல் இருப்பதால்) இடைகழல் வடிவத்தைக் காட்டிலும் குறைந்த நிலைப்புத்தன்மையைப் பெற்றுள்ளது.

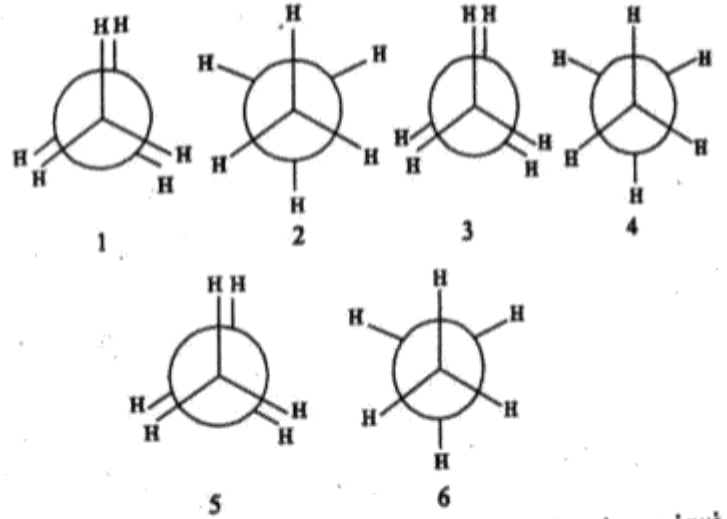
3.1.2 வடிவவச ஐசோமர்கள், உள்ளமைப்பு ஐசோமர்கள் ஆகியவற்றிற்கிடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

எண்	வடிவவச ஐசோமர்கள்	உள்ளமைப்பு ஐசோமர்கள்
1.	ஒரு வடிவவசம் வேறொரு வடிவவசமாக மாறுவது ஒற்றைப் பிணைப்பில் ஏற்படும் சுழற்சி காரணமாக நிகழ்கிறது.	ஒரு உள்ளமைப்பு வேறொரு உள்ளமைப்பாக மாறுவது பிணைப்பு - உடைய மற்றும் பிணைப்பு - உருவாதல் சம்மந்தப்பட்டது.
2.	இந்த ஐசோமர்கள் ஒரே மூலக்கூறுச் சார்ந்தவை.	இவை வெவ்வேறு மூலக்கூறுகளைச் சார்ந்தவை.
3.	ஒற்றைப் பிணைப்பைப் பொறுத்து சுழற்சி ஏற்பட ஆற்றல் தடை (Energy barrier) மிகவும் குறைவாகும்.	உள்ளமைப்பு மாற்றம் அதிக ஆற்றல் செயலாகும்.
4.	வடிவவச ஐசோமர்கள் ஒன்று பிரிதொன்றாக விரைவில் மாறக்கூடியவை. எனவே தனியாக பிரிக்க முடியாது.	உள்ளமைப்பு ஐசோமர்கள் தம்முடைய தனித்தன்மையைக் காக்கின்றன. எனவே அவற்றைப் பிரித்தெடுக்க இயலும்.

3.2 ஈதேன் மற்றும் n-புழட்டேளின் வடிவவச பகுப்பாய்வுகள்

3.2.1 ஈதேனின் வடிவவசங்கள்: (Conformations of ethane)

ஈதேன் மூலக்கூறு இரண்டு மீதைல் தொகுதிகள் ஒற்றைப் பிணைப்பால் இணைந்த சேர்மமாக கருதலாம். C-C பிணைப்பை அச்சாகக் கொண்டு இரண்டு மீதைல் தொகுதிகளை ஒன்றை நிலையாக வைத்துக் கொண்டு மற்றொன்றை சுழற்றினால் ஈதேன் மூலக்கூறு பல்வேறு வடிவவசங்களைப் பெறுகிறது. இந்த வடிவவசங்களை Newmann நீட்ட வாய்பாடுகள் கொண்டு குறிப்பிடலாம்.

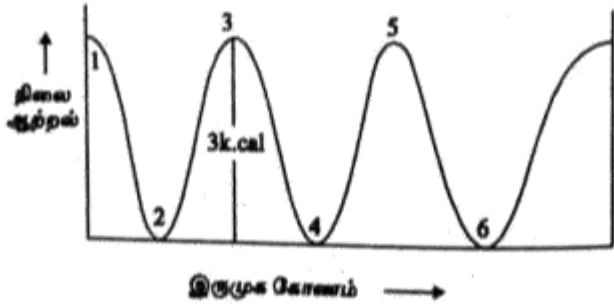


அறைவெப்பநிலையில் ஈதேனின் உயர்ந்தபட்ச மற்றும் குறைந்தபட்ச ஆற்றல்களைய உடைய எல்லை (extreme) வடிவவசங்கள் முறையே மறைகழல் (Eclipsed), இடைகழல் (staggered) வடிவவசங்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன. Newmann நீட்ட வாய்பாடுகள் 1, 3, 5 ஆகியவை மறைகழல் வடிவவசங்கள் (Eclipsed conformations) என அழைக்கப்படுகின்றன. இவையாவும் சம ஆற்றல் உடையவை. மறைகழல் வடிவங்களில் இரண்டு மீதைல் தொகுதிகளின் C-H பிணைப்புகள் ஒன்றையொன்று நோக்கி உள்ளன. அதாவது நேருக்கு நேராக உள்ளன. வெவ்வேறு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள

ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் எவ்வளவு நெருக்கமாக இருக்க முடியுமோ அவ்வளவு நெருக்கமாக உள்ளன. ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கிடையே உள்ள பிணைப்பில்லா இடையீடு காரணமாக கொள்ளிட முரண்விசை தோன்றுகிறது. எனவே மறைகழல் வடிவவசம் அதிக ஆற்றலை உடையது; நிலைப்புத் தன்மை குறைந்தது.

Newmann நீட்ட வாய்பாடுகள் 2, 4, 6 ஆகியவை இடைகழல் வடிவவசங்கள் (staggered conformations) எனப்படும். இவை யாவும் ஒரே ஆற்றலை உடையவை. அண்டை கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் எவ்வளவு தூரத்தில் விலகி இருக்க முடியுமோ அவ்வளவு தூரத்தில் அமைந்துள்ளன. அதாவது ஒரு மீதைல் தொகுதியின் C-H பிணைப்பு அடுத்த மீதைல் தொகுதியின் இரண்டு C-H பிணைப்புகளுக்கு இடையில் அமைந்துள்ளது. இடைகழல் வடிவங்கள் மறைகழல் வடிவங்களை விட நிலைப்புத்தன்மை மிக்கவை. இடைகழல் வடிவங்களில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கிடையே பிணைப்பில்லா இடையீடு மிகக்குறைவாகும். எனவே அவற்றின் நிலை ஆற்றலும் குறைவாய் உள்ளது.

#தேனின் நிலையாற்றலை இருமுக கோணத்திற்கு எதிராக வரைந்தால் கிடைக்கும் வரைப்படம் பின்வருமாறு:



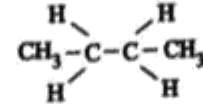
படம் 3.1: #தேனின் ஆற்றல் வரைபடம்

மறைகழல் மற்றும் இடைகழல் வடிவங்களுக்கிடையே நிலை ஆற்றல் வேறுபாடு $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ என Pitzer கண்டறிந்தார். அதாவது #தேனில் C-C பிணைப்பில் தடையற்ற சுழற்சி ஏற்பட-

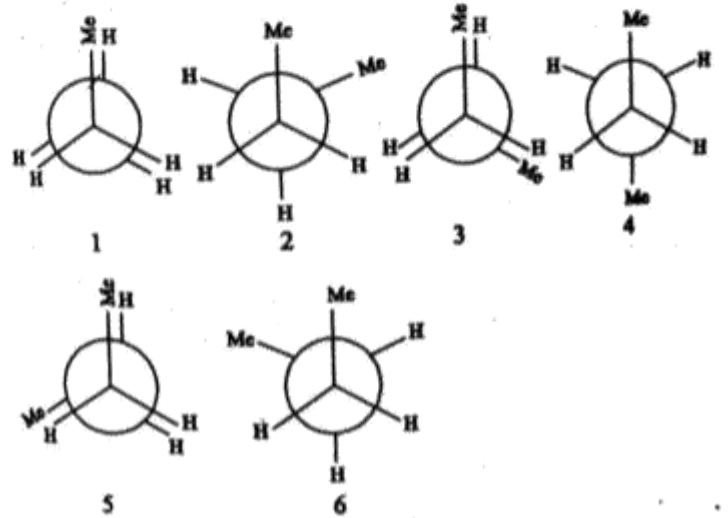
தடையாய் உள்ள நிலை ஆற்றல் மதிப்பு $3.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ஆகும். #தேனைப் பொருத்தமட்டில் இரண்டு வகை சுழல்வடிவங்களுக்கிடையே ஆற்றல் வேறுபாடு மிகக் குறைவாதலின், எளிதில் ஒரு வடிவவசம் மற்றொன்றாய் மாற முடியும். எனவே தடைமுறையில் ஒரேயொரு வடிவவசத்தை மட்டுமே பிரித்தெடுக்க முடியும்.

3.2.2 n-புபூட்டேனின் வடிவவசங்கள் (conformations of n-butane)

#தேனில் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு மீதைல் தொகுதியால் இடம் பெயர்ந்ததால் n-புபூட்டேன் விளைந்ததாக கருதலாம்.

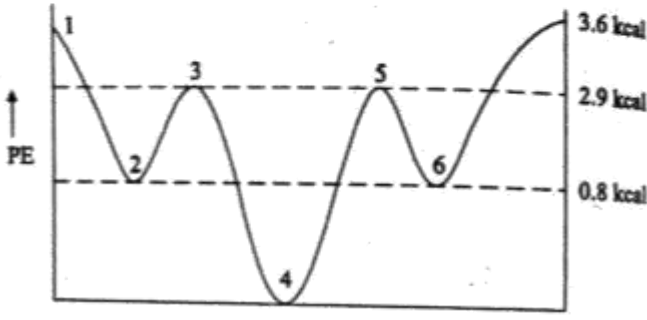


n-புபூட்டேனிற்கு நான்கு வகையான வடிவவசங்கள் எத்தியமுண்டு. அவை முழுமறை சுழல் வடிவம், சாய்சுழல் வடிவம், மறை சுழல் வடிவம், இடைகழல் வடிவம் ஆகும்.



1 - முழு மறைகழல் வடிவம் (Fully eclipsed)

- 3.5 - மறைசுழல் வடிவங்கள் (Eclipsed)
 4 - இடை சுழல் அல்லது எதிர்சுழல் வடிவங்கள் (Staggered (or) anti-)
 2.6 - சாய்சுழல் வடிவங்கள் (Skew (or) Gauche)
 n-பியூட்டேனின் நிலையாற்றலை இருமுக கோணத்திற்கு எதிராக வரைந்தால் கிடைக்கும் வரைப்படம்:



இருமுக கோணம் →

படம் 3.2: n-பியூட்டேனின் ஆற்றல் வரைபடம்

இடைசுழல் (staggered) வடிவவசத்தில், இரண்டு -CH₂ தொகுதிகள் ஒன்றைவிட்டு ஒன்று எவ்வளவு தூரம் விலகி இருக்க முடியுமோ அந்த அளவிற்கு விலகி உள்ளன. எனவே இதில் முறுக்கு திரிபு இல்லை. இதன் நிலையாற்றல் மிகவும் குறைவு. சாதாரண வெப்பநிலையில் staggered அல்லது anti- வடிவவசமே மிகவும் நிலையானது.

சாய்சுழல் (Gauche அல்லது skew) வடிவவசத்தில் மீதைல் தொகுதிகள் போதிய நெருக்கத்தில் உள்ளன. எனவே மீதைல் தொகுதிகளின் பிணைப்பில்லா ஹைட்ரஜன்களுக்கிடையே உள்ள வான்டர்வால்ஸ் முரணுதல் காரணமாக சாய்சுழல் வடிவவசங்கள் நிலைப்புத்தனை நீங்கியவையாய் உள்ளன. இந்த முரணுதல் காரணமாக சாய்சுழல் (gauche (or) skew) வடிவவசம் எதிர் சுழல் வடிவத்தை விட சுமார் 0.8 kcal mol⁻¹ ஆற்றலை அதிகமாய் பெற்றுள்ளது. எனவே anti அல்லது staggered வடிவவசம் gauche வடிவவசத்தை விட அதிக நிலையானது.

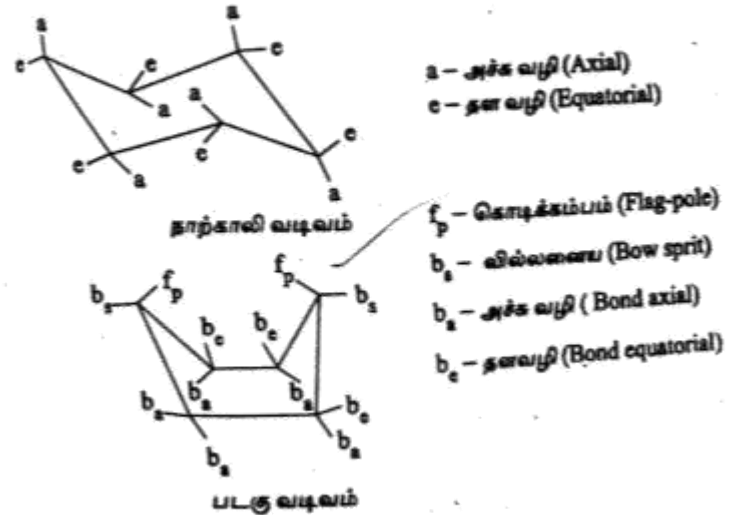
மறைசுழல் வடிவவசங்கள் (Eclipsed conformations) முறுக்கு திரிபு மட்டுமில்லாமல் மீதைல் தொகுதிகள், ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் மறைத்தல் (eclipsed) காரணமாக ஏற்படும் வான்டர்வால்ஸ் முரண்விசைகளையும் பெற்றுள்ளன. முழுமுறை சுழல் வடிவவசத்தில் முறுக்கு திரிபுடன் கூடுதலான முரண்விசை (மீதைல் தொகுதிகளுக்கு இடையே நிலவும் முரண் விசை) ஆற்றலை அதிகரிக்கச் செய்கிறது.

இரண்டு Gauche வடிவவசங்கள் ஒன்றுடன் ஒன்று மேற்பொருந்தாத ஆடி-எதிர் வடிவங்களாகும். அதாவது இவை வடிவவச ஆடி-எதிர் வடிவங்களாகும். இருப்பினும் இவை ஒன்று மற்றொன்றாக விரைவாக மாற்றம் அடைவதால், தனித்தனியாகப் பிரித்தெடுக்க முடியாது. X - X

3.3 வளையவெறக்கலேனின் வடிவவசங்கள் (Conformations of cyclohexane)

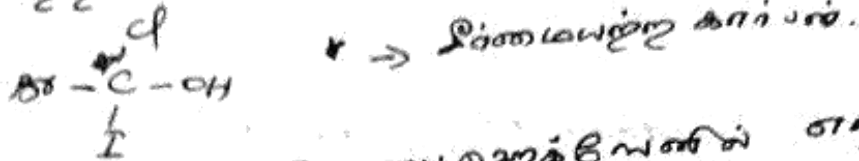
3.3.1 நாற்காலி மற்றும் படகு வடிவங்கள் (conformations of cyclohexane)

வளையவெறக்கலேனின் பிணைப்பு கோணம் 109°28' ஆகலின், அது ஓர்தள அமைப்பை உடைய மூலக்கூறு அல்ல. 1918-இல் Mohr என்பவர் வளையவெறக்கலேனிக்கு இரண்டு திரிபற்ற



Part A

① தீர்மானமற்ற கார்பன் - வாயுவது.
 கார்பன் அணுக்கைக் கிழிந்து நான்கு
 வெவ்வேறு அணுக்கள்/அணுக்கள் படிவீடு
 செய்யப்பட்டுக்கொள்ளும், அக்கார்பன்
 தீர்மானமற்ற கார்பன் ஆகும்.



② 1,2-தடமெட்டு வகையானதுக்கேயன்றி எத்தனை
 வகையான அணுக்கள் உள்ளன?

நான்கு. (i) 19 - தடமெட்டு வகையானதுக்கேயன்றி
 $\frac{2e}{2e}$ வெவ்வேறு

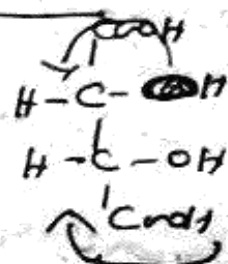
(ii) 1e - தடமெட்டு வகையானதுக்கேயன்றி
 $\frac{2a}{2a}$ வெவ்வேறு.

(iii) 1a - தடமெட்டு வகையானதுக்கேயன்றி
 $\frac{2a}{2a}$ வெவ்வேறு

(iv) 1e - தடமெட்டு வகையானதுக்கேயன்றி
 $\frac{2e}{2e}$ வெவ்வேறு.

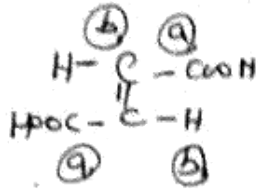
③ மீனோ டார்லாக் அணுக்கள் எத்தனை
 உள்ளன? - 20 அணுக்கள்.

மீனோ டார்லாக் அணுக்கள், ஒரு வகையானதுக்கேயன்றி
 உள்ளன, ஒரு கிடைக்கக் கார்பன் அணுக்கள்
 அணுக்கள், மூன்று வேகங்கள் கிழிந்துள்ளன கோண
 அணுக்கள் இவ்வேறுவகையானதுக்கேயன்றி மாற்றியமைக்கப்படும். எனவே
 20 அணுக்கள்.



மீனோ டார்லாக் அணுக்கள்

4) பல்புவகித அமைப்பை E/Z 2-வது அணைப்பை எழுது.



E-2-வது அமைப்பு

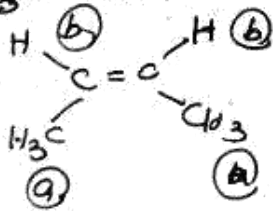
5) 2-வது அமைப்பு - உதாரணம்.

ஒரு குறைந்த பரிமாணத்தை அடங்கி கொண்டு
 முப்பரிமாண மாற்றியமைப்பை சிபிர்ஜிம்மேஷ்
 கிடைக்கக் கூடிய மாற்றியமைப்பை, ஒன்றை, பரிசீலிப்பதற்காக
 மாற்றி கிடைக்கக்கூடிய 2-வது அமைப்பு மாற்றியமைப்பை.

6) E/Z குறியீடு பற்றி நீ அறிவது என்ன?
 i) E/Z குறியீடுகள் உயர்வமைப்புகளைக்
 குறிப்பிட்டு பரிசீலிப்பதற்காக

ii) கிடைக்கப் பரிமாணத்தை சிபிர்ஜிம்மேஷ்
 கிடைக்கக் கூடிய, உயர்வமைப்பை கிடைக்கக் கூடிய
 அமைப்புகளை அணுகி/தொகுக்கவும், அமைப்பை அணுகி
 கொடுக்கவும். E/Z குறியீடு கொடுக்கப்படுகிறது. அமைப்பை
 கிடைக்கக் கூடிய, அதன் E/Z குறியீடு. ஒரே பக்கத்தில்
 வைக்கவும் குறியீடுகள் கிடைக்கக் கூடிய அதன் E/Z குறியீடு.

7) Z-பல்புவகித அமைப்பை உதாரணமாக எழுது.



2

8) உயர்வமைப்பை மூலம் 2-வது அமைப்பு உதாரணமாக

1. $\text{C} - \text{C} -$ ஒன்றைப்
 பரிமாணத்தை அடங்கி
 கொண்டு, ஒரு கார்பன்
 அணுவைக் கிடைக்கக்
 கொடுக்கிறது, மறு கார்பன்

பரிமாணத்தை, கார்பன் அணுவை
 சிபிர்ஜிம்மேஷ் அணுகி/தொகுக்க
 கொடுக்கவும். உயர்வமைப்பை
 கொடுக்கவும் 2-வது அமைப்பைக்
 குறிப்பிட்டு பரிசீலிப்பதற்காக

கைபாவிட ஏ தகாண்ட தேமலங்கம் குநிசுபுர்து
 தேமலங்கம் சது.

(29) d-லாக்யக அகல

13) குநிசுபுர்து மார்துயங்கம் என்முல் என்ன்?
 உயுணை சிதை
 குமகணைகுநிசுபுர்து அபுர்து தேமலங்கம்

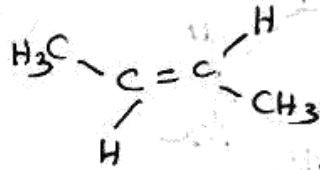
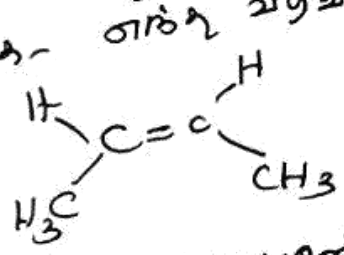
குநிசுபுர்து தேமலங்கம் உயுபுபுடலுயு, அது தேமலங்கம்
 மர்துயு உயுமலு பணுதகமபு குபுர்து, குநிசுபுர்து
 சிதைமலு மார்துபுடலுக்குமாரமலு, அகல குநிசுபுர்து
 மார்துயங்கம் சது.

14) குநிசுபுர்து தேமலங்கம் நிபுர்துணைமலு எபு
 சிதைமலு சிபுபுமலு சிதைமலு
 சிபுசுபு உயுணை.

15) அபுமலுக் கலகல என்முல் என்ன்?
 உயுர்து 'd' மர்துயு 'l' - மார்துயங்கம் கமலு 50:50
 மார்து, குநிசுபுர்து சிதைமலு, யுபுர்து
 குநிசுபுர்து கலகல அபுமலுக் கலகல.

(29) d-லாக்யக அகல (50:50)

16) சிபு மர்துயு குமகணை-2. பபுடலுணை உயுயங்கமலு
 உயுயக- சாசு உயுயக நிசைபுபுர்துணைமலு மல்கு.



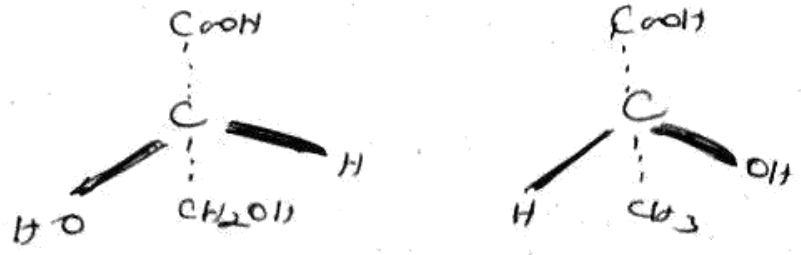
சிபு-பபுடலு

குமகணை-பபுடலு

மல்கு. குமகணை-பபுடலு நிசைபுபுர்துணைமலு
 குமகணை-பபுடலு 200 அமலு குபுர்து குமகணை
 குமகணை-பபுடலு 200 அமலு குபுர்து குமகணை
 குமகணை-பபுடலு 200 அமலு குபுர்து குமகணை

17) பின்வரும் இரண்டின் மத்திய இயற்கை.

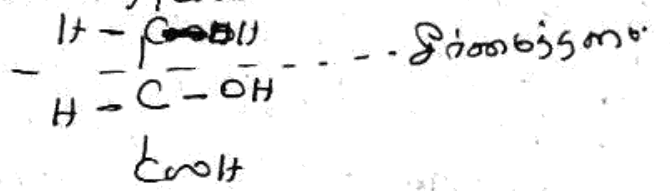
- (i) S-கிளர்ச்சி அமைவு
- (ii) (+)-வாக்ரல் அமைவு



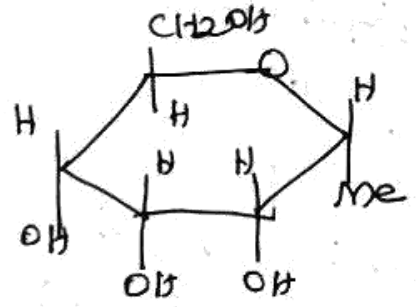
- (i) S-கிளர்ச்சி அமைவு
- (ii) (+)-வாக்ரல் அமைவு

18) சீர்க்கிடைப்பு - உறுப்புகள்:

ஒரு கிழிபுறம் மூன்று மூலக்கூறுகளால் உருவாகிறது, அவை மூன்று மூலக்கூறுகளால் உருவாகிறது. சீர்க்கிடைப்பு மூலக்கூறுகளால் உருவாகிறது. சீர்க்கிடைப்பு மூலக்கூறுகளால் உருவாகிறது.

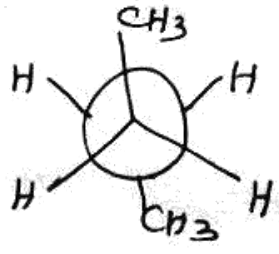


19) பின்வரும் இரண்டின் உண்மைக்கான காரணம் அளிக்கப்பட்டுள்ளன.



(5)

20) 1,2-பென்சீன் மூலக்கூறு மூன்று மூலக்கூறுகளால் உருவாகிறது.



24) சர்க்கரை வேதியியல் - உரையாடல்.

மெப்பரிமாணத்தின், கார்பன் அணுக்கவசம்
அதற்குரிய நிரல்கள் அணுக்கவசம் / தொகுப்பின்
எவ்வாறு அமைந்துள்ளன என்பதையும், வேதியணுக்கவசம்
மேலே அதன் உரையாடலையும் பற்றிய வேதியியல்
சர்க்கரை வேதியியல் அகும்.

25) உரைய மாற்றியமைப்பை / குடிபக்க - மாறுபக்க மாற்றியமைப்பை
என்றால் என்ன?

கிடைக்கப்பெற்றதை அடுத்து அடைபெற்ற
அதற்கு அடைபெறாத காரணமாக, கிடைக்கப்பெற்ற
பொருளை அடுத்து கார்பன் அணுக்கவசம்
கிடைக்கப்பெற்ற தொகுப்பின், பற்றிய வேதியியல்,
ஒரு வேகத்தில் உரையாடல்கள் கொண்ட
கேள்விகள் உரைய மாற்றியமைப்பை அகும்.

26) உரைய மாற்றியமைப்பை என்றால் என்ன?

ஒரு பொருளை அடைபெற்ற
அதற்கு அடைபெறாத காரணமாக, கிடைக்கப்பெற்ற
பொருளை அடுத்து கார்பன் அணுக்கவசம்
கிடைக்கப்பெற்ற தொகுப்பின், பற்றிய வேதியியல்,
ஒரு வேகத்தில் உரையாடல்கள் கொண்ட
கேள்விகள் உரைய மாற்றியமைப்பை அகும்.

27) கிடைக்கக் கொண்டு என்றால் என்ன?

உரைய வேறு அளவுகளில் தொகுப்பின் / அணுக்கவசம்
கிடைக்கப்பெற்ற பொருளை அடைபெற்ற
அதற்கு அடைபெறாத காரணமாக, கிடைக்கப்பெற்ற
பொருளை அடுத்து கார்பன் அணுக்கவசம்
கிடைக்கப்பெற்ற தொகுப்பின், பற்றிய வேதியியல்,
ஒரு வேகத்தில் உரையாடல்கள் கொண்ட
கேள்விகள் உரைய மாற்றியமைப்பை அகும்.

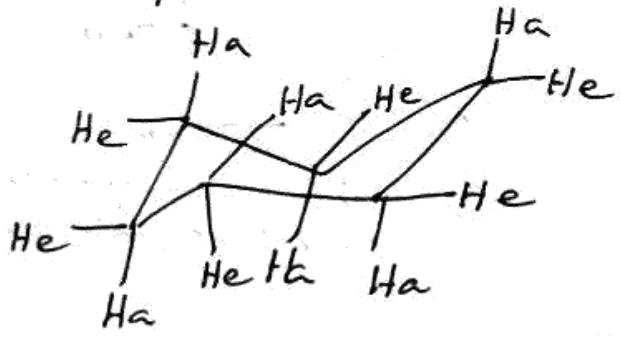
28) எவர் கிடைக்க உரைய அமைப்பு என்றால் என்ன?

ஒரு பொருளை அடைபெற்ற
அதற்கு அடைபெறாத காரணமாக, கிடைக்கப்பெற்ற
பொருளை அடுத்து கார்பன் அணுக்கவசம்
கிடைக்கப்பெற்ற தொகுப்பின், பற்றிய வேதியியல்,
ஒரு வேகத்தில் உரையாடல்கள் கொண்ட
கேள்விகள் உரைய மாற்றியமைப்பை அகும்.

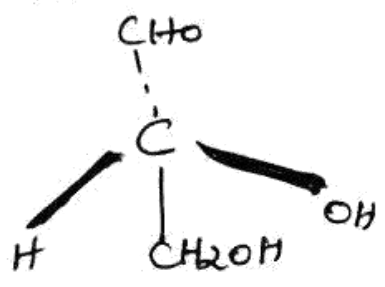
29) சிடிந்த கோணம் என்ன? என்ன? டிரீப் தொகுதி நினைவுக் கிடைக்க, $\angle C \leq$ குறைவுப் பண்பை அடங்கி கொண்டு ஒரு C-H பண்பு சிடிந்தி உட்பட கோணம் சிடிந்த கோணம் இல்.

30) டிரீப் ரீய் என்ன? என்ன? ஒரு டிரீப் சிடிவ் / டிரீப் கப்பல் உருவச் அமைப்பை டிரீப் சிடிந்தி உட்படேய் திரீப்-திரீப் குறைவுப் பண்பை 2-ம் ரீய்-திரீப் திரீப் அமைப்பு 2-ம் ரீய் பண்பு ரீய்-பண்பு ரீய் டிரீப் ரீய் ரீய்-பண்பு ரீய் (2-ம்) டிரீப் ரீய் ரீய்.

31) உருவக் கோணம் நினைவுக் கிடைக்க உருவக் கோணம் அண் அண் பண்பு டிரீப் நினைவுக் கோணம் பண்பு அமைப்பு அமைப்பு குறைவு.



32) 1-கிளிசுரால்டீயூரோஸ் உருவக் கோணம்

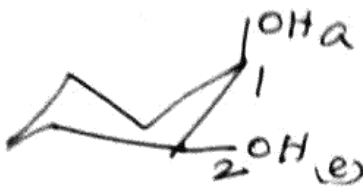


33) பதிலீடு செய்யப்பட்டு உண்மை அல்லது தவறு என்று
 2) 17 இது இடைநிலை வரலாறு?

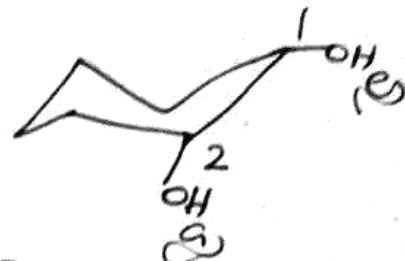
- (i) 1,3-கூட்டுதல் இடைநிலை
- (ii) 1,2-கூட்டுதல் இடைநிலை

34) இவ் மூலக்கூறு குறானி - 1,2 - கூட்டுதலால்
 உண்மை அல்லது தவறு என்று உறுதிப்படுத்துக.

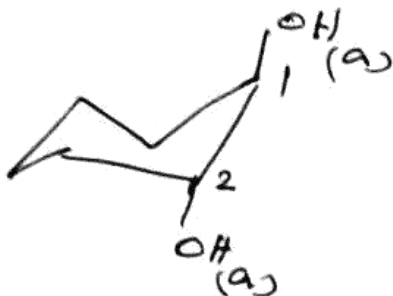
சீர் ee தவறு ee
 ea ea



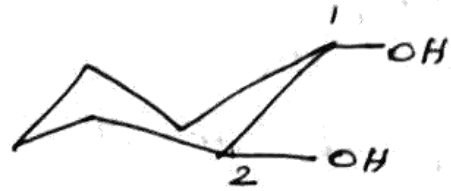
சீர் - ee - கூட்டுதலால்
 - உண்மை அல்லது தவறு



சீர் - ea - கூட்டுதலால்
 - உண்மை அல்லது தவறு



குறானி - aa - கூட்டுதலால்
 - உண்மை அல்லது தவறு



குறானி - ee - கூட்டுதலால்
 உண்மை அல்லது தவறு