

*III BSc, CHEMISTRY*

*ORGANIC CHEMISTRY-V*

*SEMESTER - V*

*UNIT - III*

**CONFORMATIONAL ANALYSIS OF CYCLOHEXANE**

*TAMIL MATERIAL*

*BY*

***Dr. R. MUNAVAR SULTHANA***

*ASSISTANT PROFESSOR,*

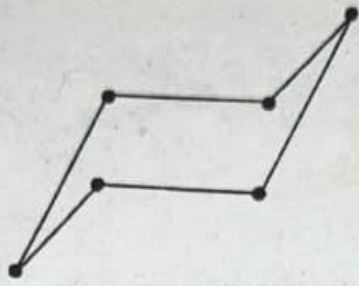
*DEPARTMENT OF CHEMISTRY*

*PERIYAR GOVERNMENT ARTS COLLEGE*

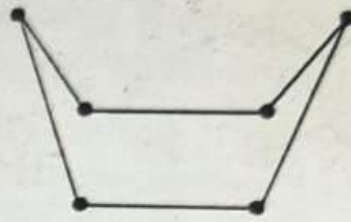
*CUDDALORE - 1*

## வளைய - ஹெக்சேன் (Cyclo hexane)

வளைய ஹெக்சேனுக்கு இரண்டு வடிவ வச அமைப்புகள் தரப்பட்டுள்ளன :  
 1) நாற்காலி வசம் (Z- வடிவம்) 2) படகு வசம் (Cவடிவம்). இவை இரண்டுமே நிலைதிரிபு அற்றவை.

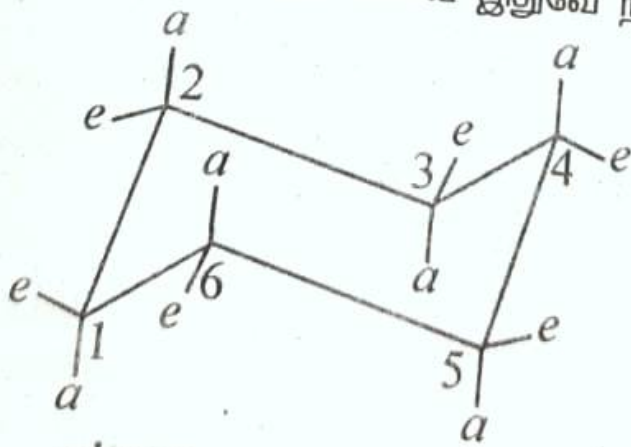


நாற்காலி வசம்

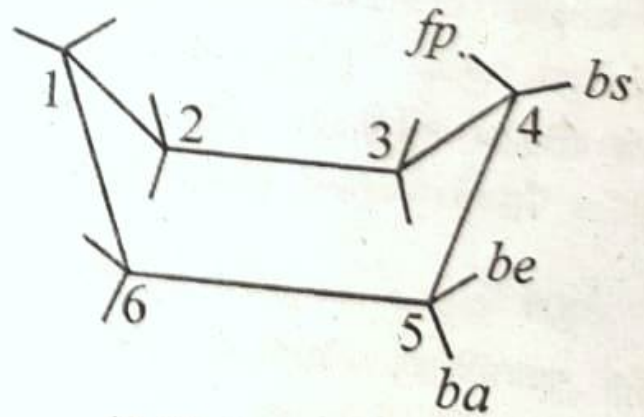


படகு வசம்

நாற்காலி வசத்தில் இரண்டு வகையான C-H பிணைப்புகள் உள்ளன. ஒருவகைப் பிணைப்பு கிட்டத்தட்ட வளையத்தின் தளத்திலேயே அமைந்துள்ளது. இது குறுக்கு திசைப்பிணைப்பு (கிடைப்பிணைப்பு) எனப்படும். இது "e" என்னும் எழுத்தால் குறிப்பிடப்படுகிறது. இரண்டாம் வகைப் பிணைப்புகள் வளையத்தின் அச்சிற்கு இணையாக உள்ளன. இவை அச்சுப் பிணைப்புகள் எனப்படுகின்றன. இவை 'a' எனக் குறிப்பிடப்படும். நாற்காலி வச அமைப்பில் ஆறு அச்சுப் பிணைப்புகளும் ஆறு குறுக்கு திசைப்பிணைப்புகளும் உள்ளன. நாற்காலி வச அமைப்பு குறைந்த ஆற்றல் கொண்டது. எனவே இதுவே நிலைத்தன்மை மிக்கது.



நாற்காலி வச அமைப்பு



படகு வச அமைப்பு

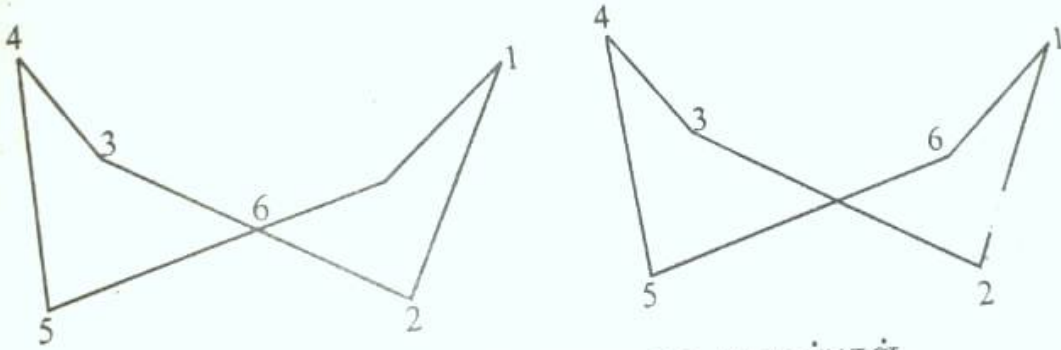
e = குறுக்கு திசைப்பிணைப்பு,  
 fp = கொடிக்கம்பப் பிணைப்பு,

a = அச்சுப் பிணைப்பு  
 bs = படகு முகப்புப் பிணைப்பு

படகு வசத்தில் நான்கு வகையான பிணைப்புகள் உள்ளன எனத் தெரிய வந்துள்ளது. அச்சுப் பிணைப்பு, குறுக்கு திசைப்பிணைப்பு தவிர கொடிக்கம்பப் பிணைப்பு படகு முகப்புப் பிணைப்பு ஆகியவையும் உள்ளன.

கொடிக்கம்பப் பிணைப்புகள் [f.p] ஒன்றையொன்று நோக்கிய நிலையில் அமைந்துள்ளன. படகு முகப்புப் பிணைப்புகள் [b.s] வெளிப்புறம் நோக்கியவாறு உள்ளன.

முறுக்கப்பட்ட படகு வடிவவச அமைப்புகள் (Twist boat conformations):  
வளைய ஹெக்சேனின் மற்றொரு வடிவ வச அமைப்பு முறுக்கப்பட்ட படகு (twist boat) அல்லது பக்க வச படகு (skew boat) ஆகும். படகு வடிவ வச அமைப்பு  $C_2 - C_3$  பிணைப்பு வழியாக அல்லது  $C_5 - C_6$  பிணைப்பு வழியாக முறுக்கப்பட்ட பொழுது முறுக்கப்பட்ட படகு வச அமைப்பு கிடைக்கிறது. இப்பொழுது கொடிக்கம்ப (flag pole) ஹைட்ரஜன் ஒன்றுக்கொன்று தூரமாக விலகிச் செல்கின்றன. இதனால் அவற்றிற்கிடையே உள்ள பிணைப்பில்லா இடையீடு (non - bonded interaction) குறைக்கப்படுகிறது. இதனால் மூலக்கூறில் அணுக்களுக்கிடையேயான இடையீடு (torsional strain) குறைக்கப்படுகிறது. எனவே மூலக்கூறின் திருகப்பட்ட படகு வடிவமானது, படகு வடிவ வசத்தை விட 1.5 கி.கலோரி/மோல் ஆற்றல் அளவிற்கு அதிக நிலைப்புத்தன்மை உடையதாக அமைகிறது.

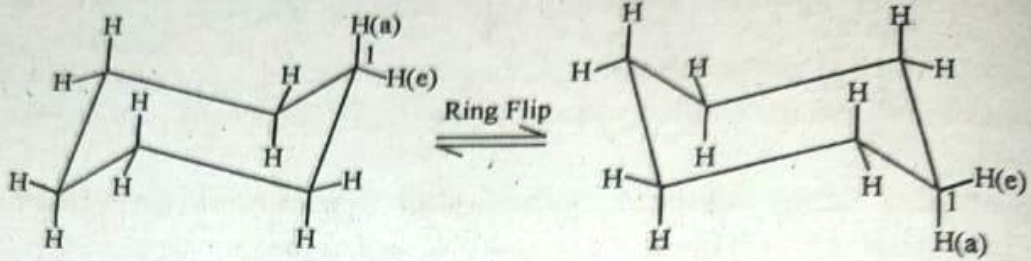


முறுக்கப்பட்ட படகு வடிவ வச அமைப்புகள்

நாற்காலி வடிவ வச அமைப்புகளுக்கிடையான மாற்றங்கள் (Interconversion of Chair Conformations):

அறை வெப்பநிலையில் மாற்றப்பட்ட வளைய ஹெக்சேனின் இருவிதமான நாற்காலி வடிவ வச அமைப்புகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. C - C ஒற்றைப் பிணைப்பின் வழியாக சிறு சுழற்சிகளை ஏற்படுத்துவதால் மேற்கண்ட மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. ஒரு நாற்காலி வடிவ வசமானது ஒரு சிறிய வளையத் திருப்பம் (ring flip) காரணமாக எல்லா அச்சு பிணைப்புகளும் படுக்கை வச பிணைப்புகளாகவும் (equatorial bonds) எல்லா படுக்கை வசப் பிணைப்புகளும் அச்சுப் பிணைப்புகளாகவும் (axial bonds) மாற்றப்படுகின்றன. இந்த மாற்றம் அறைவெப்ப நிலையில் அதி விரைவாக நடைபெறுவதால் வளைய ஹெக்சேன்

மூலக்கூறில் உள்ள எல்லா ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் சமமானவையாக கருதப்படுகிறது.



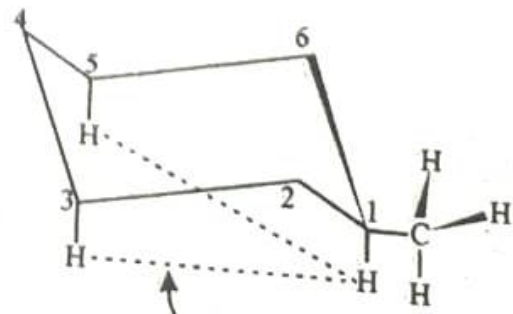
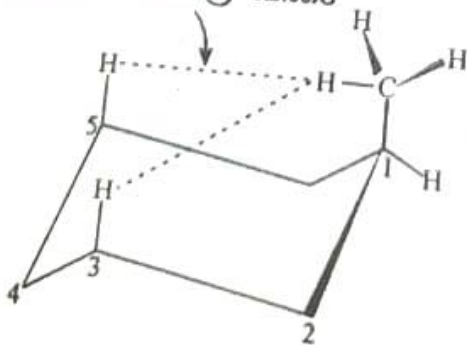
நாற்காலி வடிவ வச அமைப்புகளுகிடையான மாற்றங்கள்

a = அச்சப்பிணைப்பு, e = படுக்கை வசப் பிணைப்பு

### ஒற்றைப் பதிலீடு அடைந்த வளைய ஹெக்சேன்கள்

வளைய ஹெக்சேனின் நாற்காலி வடிவ வசத்தில் அச்சப் பிணைப்புகள், குறுக்கு திசைப் பிணைப்புகள் என இரு வகைகளாக C-H பிணைப்புகள் உள்ளன என்று முன்னரே கண்டோம். ஹைட்ரஜன் அணுவை விட மீத்தலை தொகுதி பருமன் மிக்கது. மீத்தைல் ஹெக்சேனில் உள்ள மீத்தைல் தொகுதி அச்சப் பிணைப்பில் அல்லது குறுக்கு திசைப் பிணைப்பில் இருக்கலாம். எனவே ஒற்றை பதிலீட்டுத் தொகுதியுடைய மீத்தைல் வளைய ஹெக்சேனுக்கு இரு மாற்றியங்கள் இருக்க முடியும். மீத்தைல் தொகுதி அச்சப் பிணைப்பில் இருக்கும் போது மீத்தைல் தொகுதியும் வளையத்திலுள்ள அச்சப் பிணைப்பு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒன்றையொன்று விலக்கிக் கொள்ளும். இத்தகைய விலக்கு விசைகள் “அச்ச-அச்ச இடையீடுகள்” என அழைக்கப் படுகின்றன. மீத்தைல் தொகுதி குறுக்கு திசைப் பிணைப்பில் இருக்கும்போது விலக்கு விசைகள் மிகக் குறைந்து காணப்படும். எனவே இந்த வடிவ வச அமைப்பின் ஆற்றல் குறைவாக உள்ளது. அறை வெப்ப நிலையில் மீத்தைல் வளைய-ஹெக்சேன் மூலக்கூறுகளில் 95% அளவு மீத்தைல் தொகுதியைக் குறுக்கு திசைப் பிணைப்பில் கொண்டுள்ளன.

அதிக விலக்கு விசை



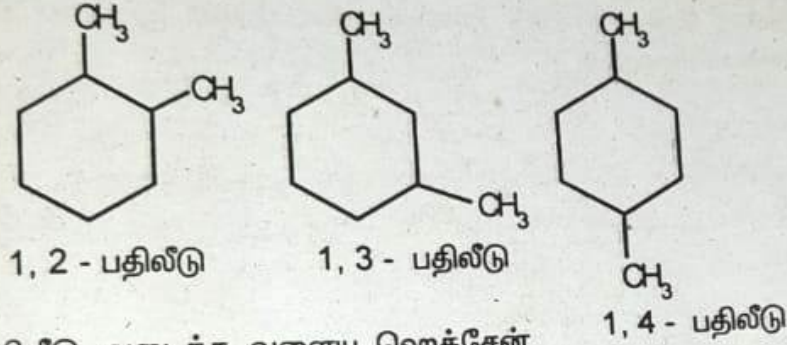
குறைந்த விலக்கு விசை

மீத்தைல் வளைய ஹெக்சேன்

பதிலீட்டுத் தொகுதி பருமன் மிக்கதாக இருப்பதற்கேற்ப இருவகை வடிவ வசங்களுக்கிடையே ஆற்றல் வேறுபாடு அதிகரிக்கும். வளைய-ஹெக்ஸேன் வளையத்தில் பருமன் மிக்க தொகுதி (எ-டு ; மூவிணைய பியூட்டைல் தொகுதி) இருப்பின், அது குறுக்குதிசைப் பிணைப்பிலேயே அமைந்திருக்கக் கூடும்.

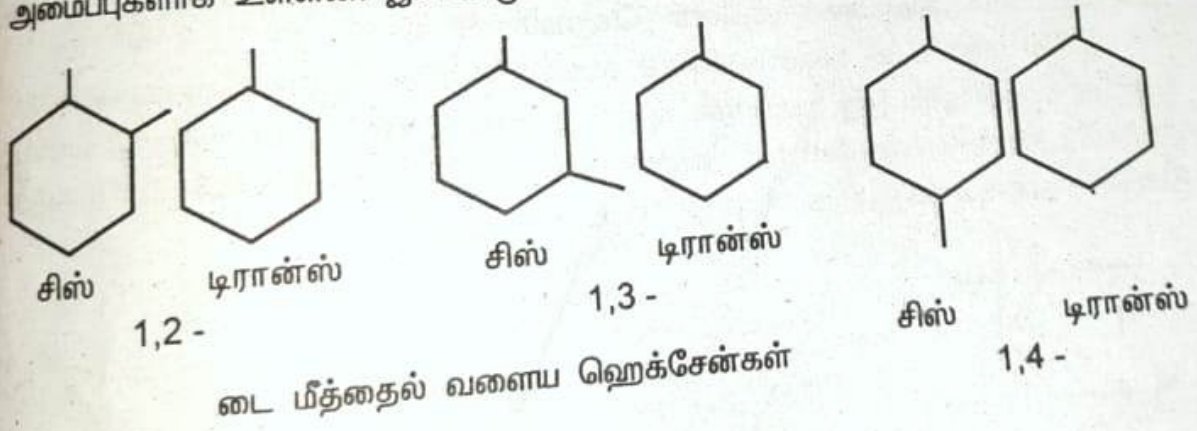
**இரு-பதிலீட்டைந்த வளைய-ஹெக்ஸேன்கள்**

இரு-பதிலீடு அடைந்த வளைய-ஹெக்ஸேன்கள் மூன்று உள்ளன. அவையாவன 1,2-, 1,3- மற்றும் 1,4- இரட்டைப் பதிலீட்டைந்த வளைய ஹெக்ஸேன்கள் ஆகும்.



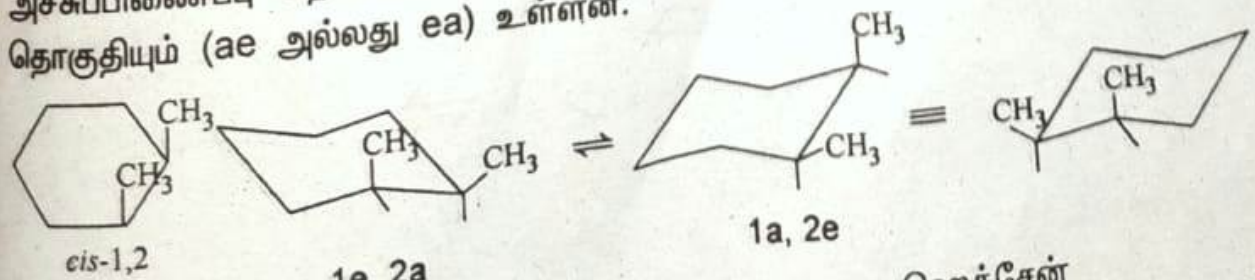
இரு பதிலீடு அடைந்த வளைய ஹெக்ஸேன்

இவை ஒவ்வொன்றும் ஒரு பக்க மாற்றியம் மாறுபக்க மாற்றியம் என இரண்டு அமைப்புகளாக உள்ளன. இவை முப்பரிமாண சார் மாற்றியங்கள் எனப்படும்.



**1,2-டை மீத்தைல் வளைய-ஹெக்ஸேன் :**

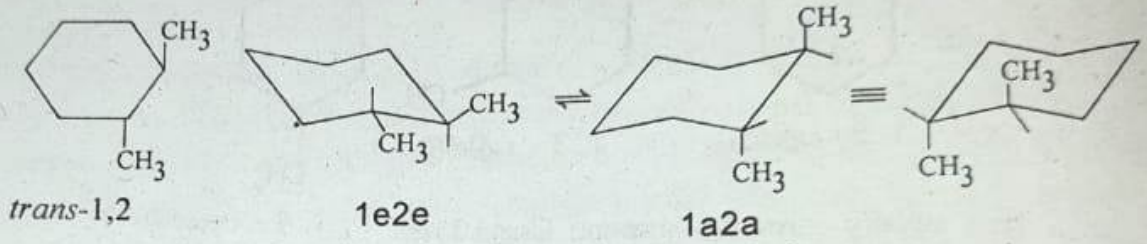
எடுத்துக்காட்டாக ஒரு-பக்க 1,2-டை மீத்தைல் வளைய-ஹெக்ஸேன் இரண்டு வடிவ வச அமைப்புகளில் காணப்படும். இவை ஒவ்வொன்றிலும் ஓர் அச்சப்பிணைப்பு பதிலீட்டு தொகுதியும் ஒரு குறுக்குப் பிணைப்பு பதிலீட்டுத் தொகுதியும் (ae அல்லது ea) உள்ளன.



ஒருபக்க 1, 2 டை மீத்தைல் வளைய ஹெக்ஸேன்

இவை இரண்டும் சம அளவு நிலைத்தன்மை வாய்ந்தவை. இவற்றிற்கிடையேயான ஆற்றல் வேறுபாடு குறைவு. எனவே இவற்றைப் பிரிக்க இயலாது. இவற்றுள் ஒன்று மற்றதன் அடிப்பிம்பமாக அமைந்துள்ளது. எனவே இவை இரண்டும் சேர்ந்த கலவை சுழிமாய்க் கலவையாக உள்ளது.

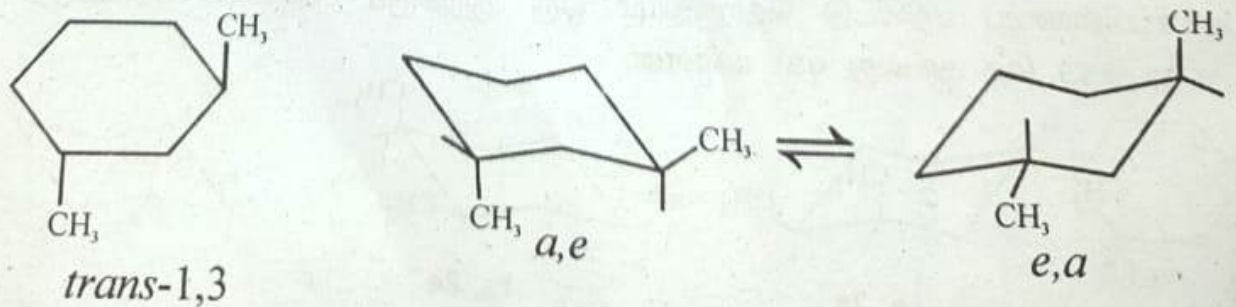
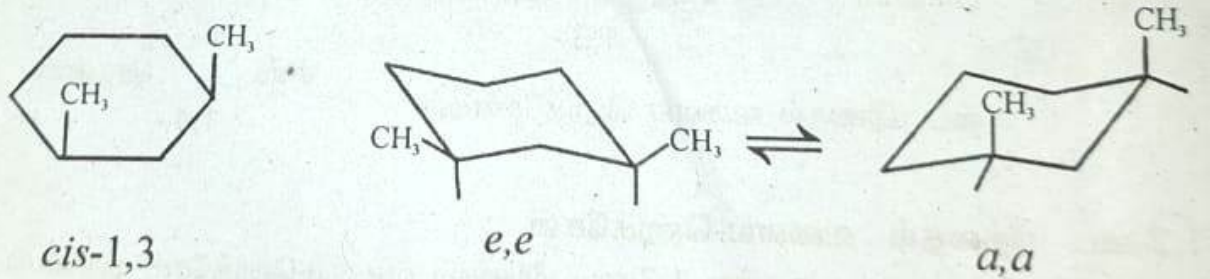
மாறுபக்க 1,2-டை மீத்தைல் வளைய ஹெக்சேன் இரண்டு வடிவ வச மாற்றுகளாக உள்ளது ஒன்றில் பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் இரண்டுமே குறுக்கு திசை பிணைப்பில் உள்ளன (e e); மற்றொன்றில் இரண்டு பதிலீட்டுத் தொகுதிகளும் அச்சுப் பிணைப்பில் அமைந்துள்ளன (a a). இரண்டு குறுக்குப் பிணைப்புகளுள்ள வடிவ வசத்தில் (e e) குறைந்த அளவில் இடையீடுகள் இருப்பதால் இதுவே அதிக நிலைத்தன்மை உடையது.



மாறுபக்க 1, 2 டை மீத்தைல் வளைய ஹெக்சேன்

**1,3-டை மெத்தில் சைக்குளோ ஹெக்சேன் :**

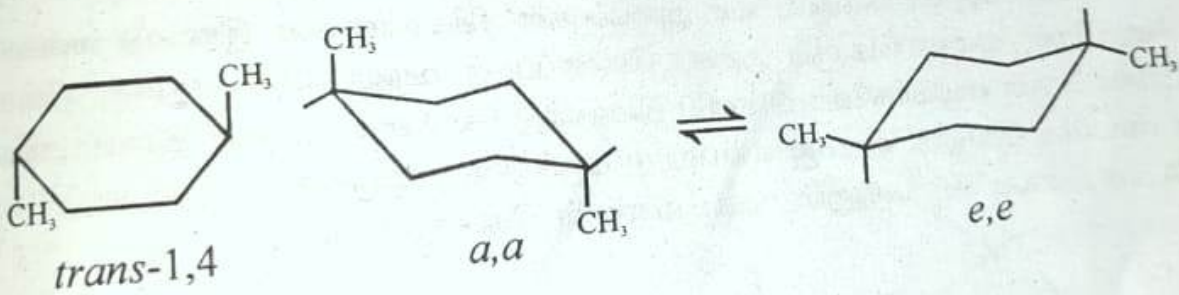
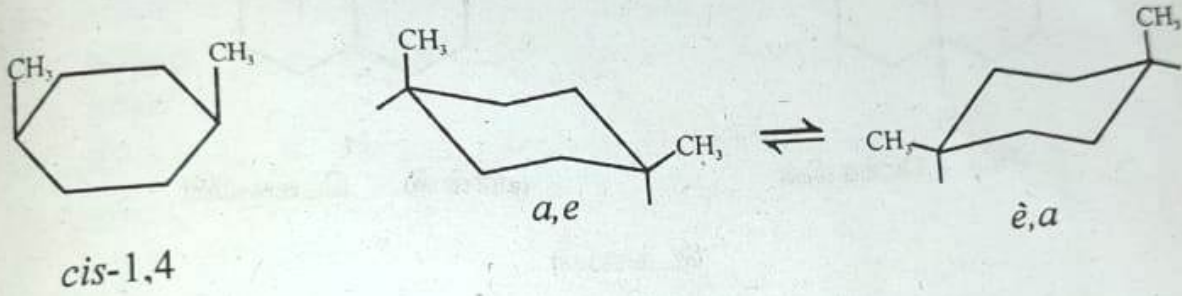
இதில் சிஸ் e, e அமைப்பு சிஸ் a, a அமைப்பை விட அதிக நிலைப்புத்தன்மை உடையது. மேலும் இது டிரான்ஸ் a, e அமைப்பை காட்டிலும் அதிக நிலைப்பு தன்மை உடையது. எனவே, 1,3 டை மெத்தில் சைக்குளோ ஹெக்சேனின் மிகவும் நிலைப்பு தன்மை உடைய அமைப்பு e, e அமைப்பு ஆகும்.



### 1,4-டை மீத்தைல் வளைய ஹெக்சேன் :

இதே போல 1,4-டை மீத்தைல் வளைய ஹெக்சேன்களில் ஒரு - பக்க மற்றும் மாறுபக்க மாற்றிய அமைப்புகளில் காணப்படுகிறது. ஒரு-பக்க மாற்றியத்தின் ஒவ்வொரு அமைப்பிலும் ஓர் அச்சுப் பிணைப்புப் பதிலீட்டுத் தொகுதியும் ஒரு குறுக்குப் பிணைப்புப் பதிலீட்டுத் தொகுதியும் (ae அல்லது ea) உள்ளன. இவை இரண்டும் சம அளவு நிலைத்தன்மை உடையவை.

மாறு-பக்க 1,4-டை மீத்தைல் வளைய ஹெக்சேன்களில் ஒன்றில் இரண்டு மீத்தைல் தொகுதிகளும் குறுக்குப் பிணைப்பிலும் (ee) மற்றொரு மாற்றியத்தில் இரண்டு மீத்தைல் தொகுதிகளும் அச்சுப் பிணைப்பிலும் (aa) உள்ளன. இவற்றில் குறுக்குப் பிணைப்பில் பதிலீட்டுத் தொகுதிகளைக் கொண்ட (ae) அமைப்பே, இடையீடு ஏதுமில்லாத காரணத்தால், நிலைத்தன்மை மிக்கதாக விளங்குகிறது.

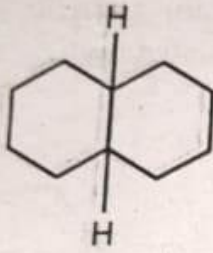


### டெக்கலீன்கள் : (Decalins)

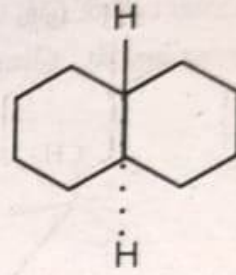
டெக்கலின்  $C_{10}H_{18}$  என்பது இரண்டு வளைய ஹெக்சேன்கள் பிணைந்து உண்டான சேர்மமாகும். வளைய-ஹெக்சேனுடைய நாற்காலி வச அமைப்பு, படகு வச அமைப்பு இரண்டினையும் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக எளிதில் மாற்ற முடியும். எனவே இவற்றைத் தனித்தனியாகப் பிரித்தெடுப்பது இயலாதது எனக் கண்டோம். ஆனால் இரண்டு வளைய-ஹெக்சேன்கள் இணைந்த அமைப்பு (எ-டு : டெக்கலின்) ஒரு-பக்க மற்றும் மாறு-பக்க வடிவங்களில் இருக்கக்கூடும் என்றும், அவை தமது தனித்தன்மைத் தக்க வைத்துக் கொள்ளும் அளவிற்கு நிலைத் தன்மை உடையனவாக இருக்க வேண்டும் என்றும் மோர் முன்கூட்டியே கூறினார். அதன்படியே டெக்கலின் இரண்டு வடிவங்களிலும் தற்காலத்தில் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. மாறுபக்க அமைப்பு ஒரு-பக்க அமைப்பை விட நிலைத்தன்மை மிக்கதாகும். இடைவச இடையீடுகள் இல்லாததே இதற்குக் காரணம். மாறு-பக்க

டெக்கலினில் குறுக்கு திசைப் பிணைப்புகள் மூலம் இரண்டு வளையங்களும் இணைந்துள்ளன.

டெக்கலின் மாற்றுக்களைக் குறிப்பிடுவதற்குப் பல வழக்கு முறைமைகள் கையாளப் படுகின்றன. ஒரு முறையில் மூலக்கூறின் தளத்திற்கு மேற்புறமுள்ள தொகுதிகள் முழுக்கோடுகளாலும் கீழ்ப்புறமுள்ளவை புள்ளிக் கோடுகளாலும் குறிக்கப்படுகின்றன. மற்றொரு வழக்கின்படி தளத்திற்கு மேற்புறமுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவைக் குறிப்பதற்கு ஒரு கரும்புள்ளி பயன்படுத்தப்படுகிறது. சாதாரணக் கோடுகள் தளத்திற்குக் கீழேயுள்ள ஹைட்ரஜனைக் குறிப்பிடுகின்றன. எனவே டெக்கலின்கள் கீழ்வருமாறு குறிப்பிடப்படுகின்றன.



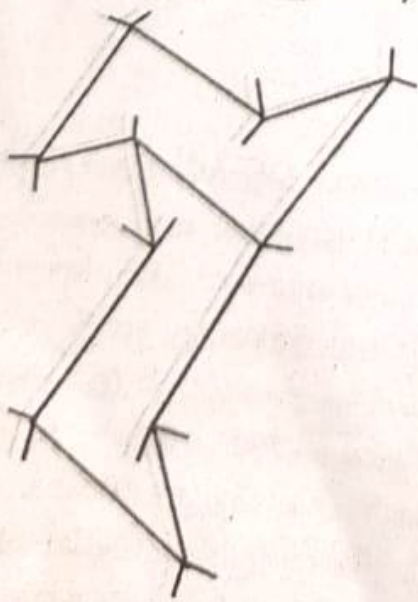
சிஸ் - டெக்கலின்



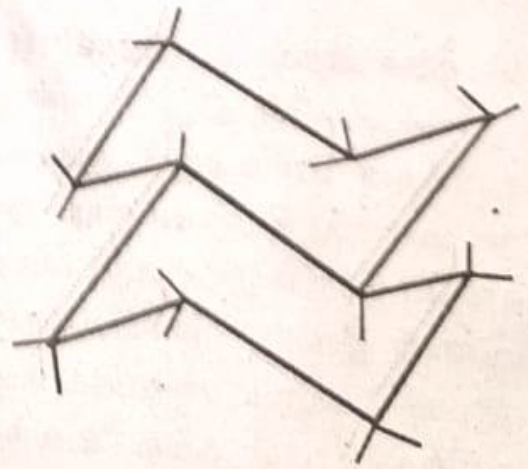
டிரான்ஸ் - டெக்கலின்

### டெக்கலின்

டெக்கலினுடைய வடிவ வச அமைப்புகள் சிக்கலானவை. இரண்டு வளைய-ஹெக்சேன் வளையங்களும் அச்சப் பிணைப்புகள் வழியாகவோ குறுக்கு திசைப் பிணைப்புகள் வழியாகவோ பின்னிப் பிணைந்து பல நிலை திரிபற்ற அமைப்புகளை உண்டாக்க இயலும். ஹாசல் என்பவரது கருத்தின்படி ஒரு-பக்க மற்றும் மாறு-பக்க டெக்கலின்கள் கீழ்க்காணும் வடிவ வசங்கள் கொண்டுள்ளன.



ஒரு பக்க டெக்கலின்  
(சிஸ்)



மாறு பக்க டெக்கலின்  
(டிரான்ஸ்)



வளைய-ஹெக்ஸேன் வளையங்கள் எல்லாம் நாற்காலி வடிவ வசத்திலேயே உள்ளன. ஒவ்வொரு வளையத்தின் ஒரு குறுக்குதிசைப் பிணைப்பும் ஓர் அச்சப்பிணைப்பும் (1e:2a) இணைந்து ஒரு-பக்க மாற்று உண்டாகிறது. மாறு-பக்க டெக்கலினில் வளையங்களின் இணைப்பு குறுக்கு திசைப் பிணைப்புகள் (1a:2e) மூலம் மட்டுமே நிகழ்கிறது. எனவே ஒரு-பக்க வடிவ வச அமைப்பை விட மாறுபக்க வடிவ வசம் நிலைத் தன்மை மிக்கதாக விளங்குகிறது.

### பல்கலைக்கழக வினாக்கள்

1. வடிவ மாற்றியம் என்றால் என்ன?
2. E - Z குறியீடு முறையினை எடுத்துக்காட்டுள் விளக்குக.
3. மலியீக் மற்றும் பியூமரிக் அமிலத்தின் வடிவ மாற்றியம் பற்றி விவரி.
4. வளையச் சேர்மங்களின் வடிவ மாற்றியம் பற்றி விளக்குக.
5. மலியீக் மற்றும் பியூமரிக் அமிலங்களை வேறுபடுத்தி அறியும் முறைகளை விவரி.
6. சீர்மையற்ற கீட்டோக்சைம்களில் வடிவ மாற்றியம் பற்றி விவரி.
7. வடிவ மாற்றுகளை இனம் காணும் முறைகளை விவரி.
8. வடிவ வச ஆய்வு என்றால் என்ன?
9. ஈத்தேனின் வடிவ வச அமைப்புகளை வரைக.
10. ஈத்தேன் மூலக்கூறின் எதிர்வடிவ அமைப்பு மறைவடிவ அமைப்பைவிட அதிக நிலைப்பு தன்மை உடையது. விளக்குக.
11. n - பியூட்டேனின் வடிவ வச அமைப்புகளை வரைந்து அதன் ஆற்றல் வரைபடத்தையும் குறிப்பிடுக.
12. எத்திலீன் கிளைக்கால் வடிவ வச அமைப்பு பற்றி குறிப்பிடுக.
13. 1, 2 - டை குளோரோ ஈத்தேனின் வடிவ வச அமைப்பு பற்றி குறிப்பிடுக.
14. வளைய ஹெக்ஸேனின் வடிவ வச அமைப்பு பற்றி குறிப்பு வரைக.
15. வளைய ஹெக்ஸேனின் நாற்காலி வச அமைப்பு மற்றும் படகு வச அமைப்பு ஆகியவற்றை படம் வரைந்து விளக்குக.
16. வளைய ஹெக்ஸேன் அதிக விழுக்காடு நாற்காலி வச அமைப்பில் இருக்க காரணம் யாது?
17. வளைய ஹெக்ஸேனின் இரு பதிலீட்டு சேர்மங்களின் வடிவ வச அமைப்பு பற்றி குறிப்பு வரைக.
18. வளைய ஹெக்ஸேனின் ஒற்றை பதிலீட்டு சேர்மங்களின் நிலைப்பு தன்மை பற்றி குறிப்பு வரைக.
19. 1, 3, - மற்றும் 1, 4 - இரு பதிலீட்டு அடைந்த வளைய ஹெக்ஸேன்களின் வடிவ வச அமைப்புகளை விவரி.
20. 1, 2 - இரு பதிலீட்டு அடைந்த வளைய ஹெக்ஸேனின் வடிவ வச அமைப்பை விவரி.
21. சிஸ் மற்றும் டிரான்ஸ் டெக்கலின்களின் வடிவ வச அமைப்பு பற்றி விவரி.