

முப்பரிமாண மாற்றியம் (Stereo Isomerism)

ஒளியியல் மாற்றியம் (Optical Isomerism)

மூலக்கூறு வாய்பாட்டிலிருந்து மூலக்கூறுகளில் அணுக்கள் எந்த விசித்தத்தில் இணைந்துள்ளன என்பதை தெரிந்து கொள்ளலாம். மூலக்கூறுகளில் அணுக்கள் எவ்விதம் அமைந்துள்ளன என்பதை மூலக்கூறுகளின் வடிவமைப்புள்ளிலிருந்து நாம் அறியலாம். சொடுக்கப்பட்ட ஒரு மூலக்கூறு வாய்பாட்டிற்கு பலவிதங்களில் வடிவ அமைப்புகளை எழுதலாம். இவ்வாறு பலவிதங்களில் குறிக்கும்போது, அவற்றின் வேதி மற்றும் இயற்பு பண்புகள் மாறுபடுகின்றன.

சேர்மங்களுக்கு ஒரே மூலக்கூறு வாய்பாடும் வெவ்வேறு மூலக்கூறு வடிவ அமைப்புகளும் காணப்பட்டால் அது மாற்றியம் அல்லது ஐசோமெரிசம் (isomerism) எனப்படும். ஒரே மூலக்கூறு வாய்பாடு சொண்டு பலவிதக் கட்டுமான அமைப்புகளில் திகழும் சேர்மங்களுக்கு, மாற்றுக்கள் (isomers) எனப்படும்.

மாற்றியத்தை இருவகையாகப் பிரிக்கலாம். அவை —

- (i) கட்டுமான மாற்றியம் (structural isomerism)
- (ii) கனபரிமாண அல்லது முப்பரிமாண மாற்றியம் (stereo isomerism)

மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கள் இணைந்த கட்டுமானத்தில் மாறுபாடு இருந்தால், அவ்வகையைக் கட்டுமான மாற்றியம் என்கிறோம். இதில்,

- (i) சரிஅணுத்தொடர் மாற்றியம் (Chain isomerism)
- (ii) இடமாற்றியம் (Position isomerism)
- (iii) வினைசெயல் தொகுதி மாற்றியம் (Functional isomerism)
- (iv) இணை மாற்றியம் (Metamerism)

இவற்றை முதலாமாண்டில் விரிவாக அறிந்தீர்கள்.

மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கள் இணைந்த கட்டுமானத்தில் முப்பரிமாண அளவில் மாற்றங்கள் ஏற்படின் அதனை முப்பரிமாண மாற்றியம் என்கிறோம். முப்பரிமாண மாற்றியத்தை மேலும் இருவகைகளாகப் பிரிக்கலாம். அவை —

(i) ஒளியியல் மாற்றியம் (Optical isomerism)

(ii) வடிவ மாற்றியம் (Geometrical isomerism)

முப்பரிமாண மாற்றியங்கள், ஒரேவடிவமைப்பும், ஒரேமூலக் கூறு வாய்பாடும் கொண்டிருக்கும். ஆனால், சேர்மங்களின் அணுக்கள் கொண்டிருக்கும் இடங்களில் மாறுபட்டிருக்கும்.

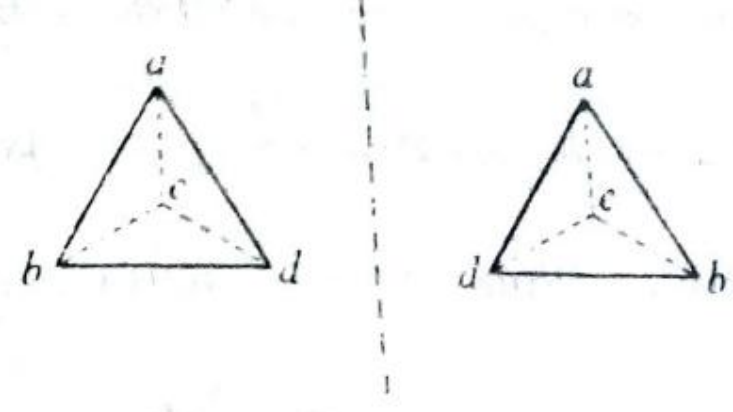
ஒளியியல் மாற்றியம்

ஒளியியல் மாற்றியங்கள் (optical isomers) பெரும்பாலும் இருமாறு பட்ட வடிவமைப்புகளைக் (அணுக்களின் இடவேறுபாட்டால்) கொண்டிருந்தாலும் ஒன்று மற்றதன் பிம்பமாக அமையும். இச்சேர்மங்கள் தளவினைவுற்ற ஒளியைச் (plane polarised light) சுழற்றும். பிம்பங்களை (நமது இருகைகளைப் போல், இரு காலணிகளைப் போல்) ஒன்றின் மேல் ஒன்றாக பொருத்த முடியாது.

ஒளியியல் மாற்றியத்தை முதன்முதலாக, வாண்ட் ஹாப் (Van't Hoff), லீபெல் (Lebel) என்ற அறிவியல் அறிஞர்கள் 1874-ல் பின்வருமாறு விளக்கினார்கள்:

எல்லாக் கரிமச் சேர்மங்களிலும் சார்பனின் இணைதிறன் நான்சாகும். இதனால், நான்கு பிணைப்புகளும் நான்முடியின் நான்கு மூலைகளிலும் உண்டாகின்றது. சார்பன அணு, நான்முடியின் மையத்திலிருக்கும். இத்தகைய அமைப்பில், ஒளி சுழற்றும் பண்பு தோன்றச் சாரணமாக இருப்பது சார்பனைச் சுற்றியிருக்கும் நான்கு அணுக்களோ அல்லது தொகுதிகளோ ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று வேறுபடுவதேயாகும்.

சான்றாக, C அடைய என்ற சேர்மம், இரண்டு மாறுபட்ட அமைப்புகளில் பின்வருமாறு இருக்கும்:



படத்தில்ருந்து நாம், ஒன்று மற்றொன்றின் பிம்பமாக திகழ்வதையும், ஒன்றை பிறிதொன்றின் மீது பொருத்த இயலாது என்பதையும் அறிந்து கொள்ளலாம். இவ்வாறு, நான்கு வெவ்வேறு அணுக்களையோ தொகுதிகளையோ கொண்டிருக்கும் சார்பன், சமச்சீரற்ற சார்பன் அல்லது கிரால் மையம் (chiral centre) எனப்படும். இது * குறியிட்டு காட்டப்படும்.

இவற்றில் ஒன்று தளவினைவுற்ற ஒளியை வலப்புறமாகச் (கடிகார முள் நகரும் திசையில்) சுழற்றும். இதனை வலஞ்சுழிச் சேர்மம் (dextro rotatory, d or +) என்கிறோம். மற்றொன்று தளவினைவுற்ற ஒளியை இடப்புறமாகச் சுழற்றும் (கடிகார முள் நகரும் திசைக்கு எதிர்திசை). இதனை இடஞ்சுழிச்சேர்மம் (levo rotatory, l or -) என்கிறோம். சேர்மத்தில் ஒன்றோ அதற்கு மேலாகவோ கிரால் மையம் இருக்கலாம். இவற்றை பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் மூலம் அறியலாம்:

(i) லாக்டிக் அமிலம் - $\text{CH}_3 \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \text{COOH}$

(ii) கிளிசிரால்டிஹைடு - $\text{CH}_2\text{OH} \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \text{CHO}$

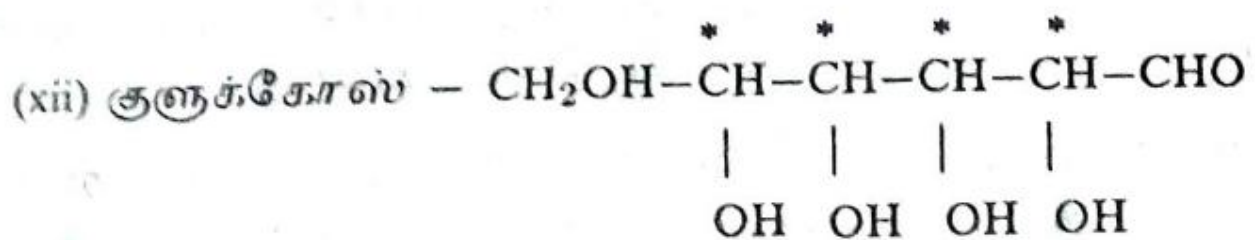
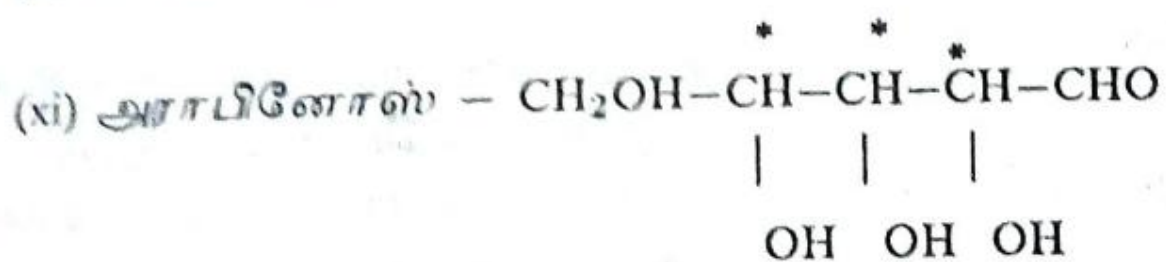
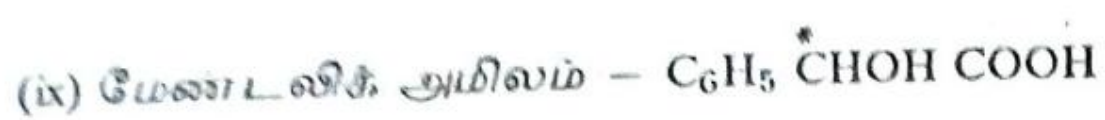
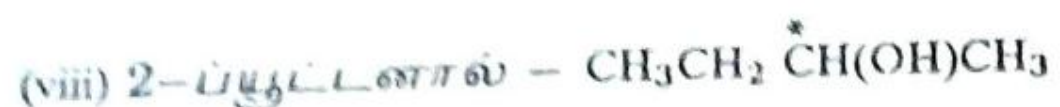
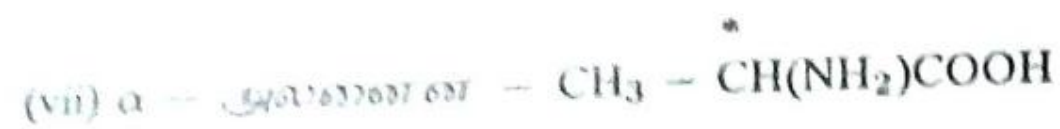
(iii) பினைல் மெத்திலடுட்டிரியோ மீத்தேன் - $\text{CH}_3 \overset{*}{\text{C}}\text{HD} \text{C}_6\text{H}_5$

(iv) α - பினைல் எத்தில் குளோரைடு - $\text{CH}_3 \overset{*}{\text{C}}\text{HCl} \text{C}_6\text{H}_5$

(v) டுட்டிரியோ எத்தனால் - $\text{CH}_3 \overset{*}{\text{C}}\text{HDOH}$

(vi) மேலிக் அமிலம் - $\text{HOOC} - \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{CH}_2 \text{COOH}$

122



படத்திலுள்ள இருமாற்றியங்களும் தளவிளைவு வற்ற ஒளியைச் சுழற்றும் பண்பைக் கொண்டுள்ளது. அதிலும் இரண்டுமே எதிரெதிர் திசைகளில் ஒரே அளவான கோணத்தில் ஒளியைச் சுழற்றும்.

சீர்மை உறுப்புகள் (Elements of Symmetry)

கரிமச் சேர்மம் ஒன்று, ஒளிமாற்றியப் பண்பைக் கொண்டிருக்க போதுமான நிபந்தனை - அச்சேர்மத்தில் ஒரு கிரால்மையம் இருக்க வேண்டும். ஆனால், முக்கியமான நிபந்தனை - மூலக்கூறு முழுமையுமே சீர்மையற்றதாக இருக்க வேண்டும்.

ஒரு மூலக்கூறில் சீர்மை பண்பு உள்ளதா இல்லையா என்பதை அறிய உதவுவது பின்வரும் சீர்மை உறுப்புகள் ஆகும்:

- (i) சீர்மை தளம் (Plane of symmetry)
- (ii) சீர்மை தளம் (Centre of symmetry)
- (iii) அச்சுத்தள சீர்மை (Roto reflection symmetry or alternating axis of symmetry)

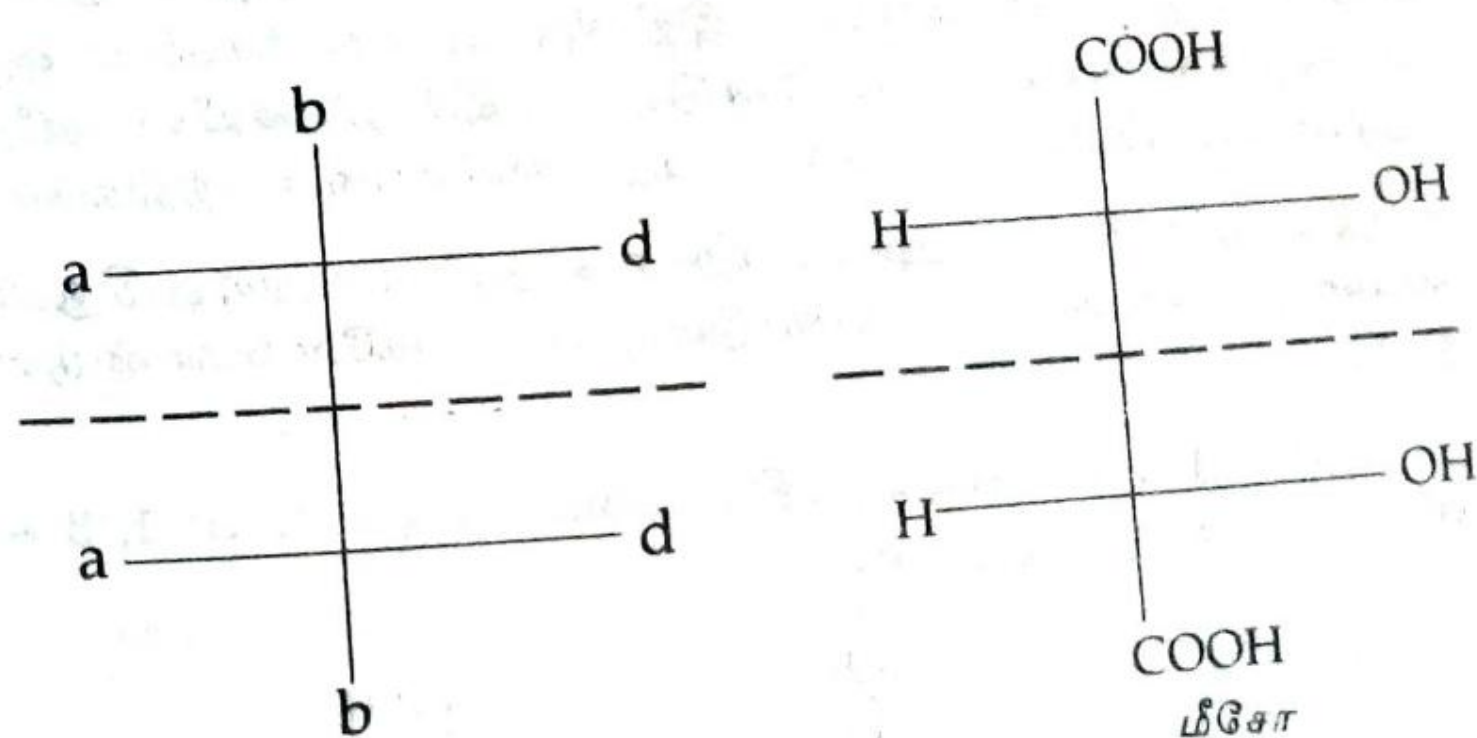
இந்த சீர்மை உறுப்புகளில் ஏதேனுமொன்று மூலக்கூறில் இருந்தால், மூலக்கூறு சீர்மைபெற்றிருக்கும். அப்போது, மூலக்கூறு அதன் ஆடி பிம்பத்துடன் மேல் பொருந்தும். எனவே, அத்தகைய மூலக்கூறு தளவிளைவுற்ற ஒளியைச் சுழற்ற இயலாது; ஒளி மாற்றியமாக அமையாது.

சீர்மைத்தளம்:

வரையறை:

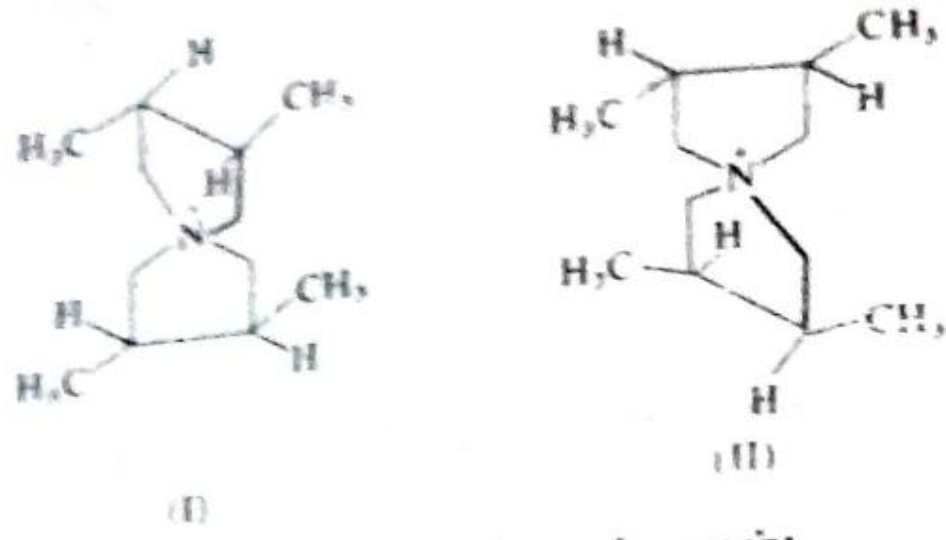
ஒரு மூலக்கூறை முற்றிலுமொத்த இரு பாதிகளாகப் பிரிக்கும் தளம், சீர்மைத்தளம் எனப்படும்.

சீர்மைத் தளம் என்பது ஒரு மூலக்கூறு வழியேச் செல்லும் சுற்பனைத் தளமாகும். இதன் ஒரு பாதியிலுள்ள அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் மற்ற பாதியில் உள்ளவற்றிற்கு ஆடி பிம்ப உருவமாக அமைகின்ற வகையில் மூலக்கூறை இரண்டாகப் பிரிக்கும்.

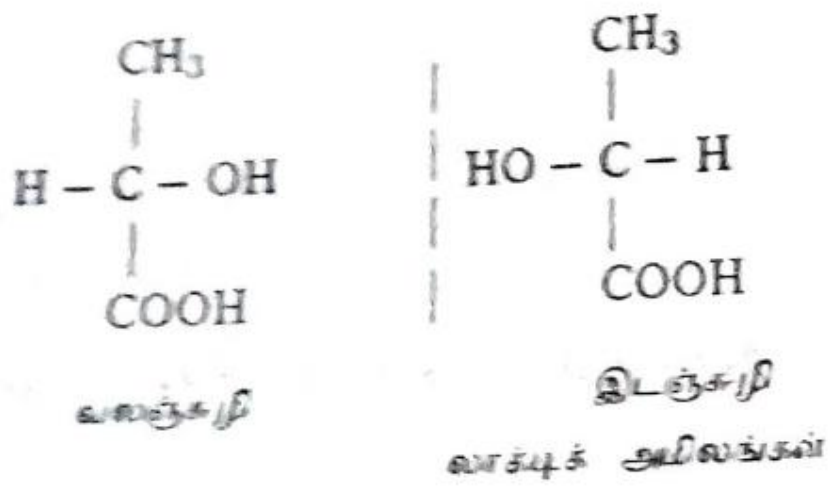


பெரும்பாலும் மீசோ சேர்மங்கள் சீர்மைத்தளம் பெற்றிருக்கும். தளவிளைவுற்ற ஒளியைச் சுழற்றாது.

ஆனால், மேலேயுள்ளவற்றின் d - மற்றும் l - அமைப்புகளில் சீர்மை தளம் இருக்காது.



லாக்டிக் அமிலத்தின் ஒளியியல் பண்புகள்:
லாக்டிக் அமிலத்தின் வாய்பாடு, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. இதில் ஒரு சீரமையற்ற கார்பன் அணு உள்ளது. இதன் அமைப்பு:



இவ்விரு அமைப்புகளும் பொருள், பிம்ப தொடர்பைப் பெற்றுள்ளன. ஒன்றுமற்றொன்றின் மீது பொருத்த இயலாது. ஒரு அமைப்பு வலஞ்சுழி லாக்டிக் அமிலம். இதன் நியம சுழற்சிக் கோணம் $+2.2^\circ$. பிறிதொன்று, இடஞ்சுழி லாக்டிக் அமிலம். இதன் நியம சுழற்சிக் கோணம் -2.2° . இவை, இயற்பு பண்புகளில் ஒரேமாதிரி உள்ளன. சான்றாக, உருகுநிலை (299 K); ஒப்படர்த்தி (1.24). தளவிளைவுற்ற ஒளியையும் ஒரே அளவு (2.2°) எதிரெதிரான திசைகளில் சுழற்றுகின்றன. ஒரே மாதிரி வேதி வினைகளை, ஒரே வினைவேகத்தில் தருகின்றன.

தளவிளைவுற்ற ஒளியை ஒரே அளவு எதிரெதிரான திசைகளில் சுழற்றும், வலஞ்சுழி மற்றும் இடஞ்சுழி லாக்டிக் அமிலங்களை பொருள்-பிம்ப மற்றுக்கள் (enantiomers) என்கிறோம். இவை ஒன்றின் மீது மற்றொன்று பொருந்தாது.

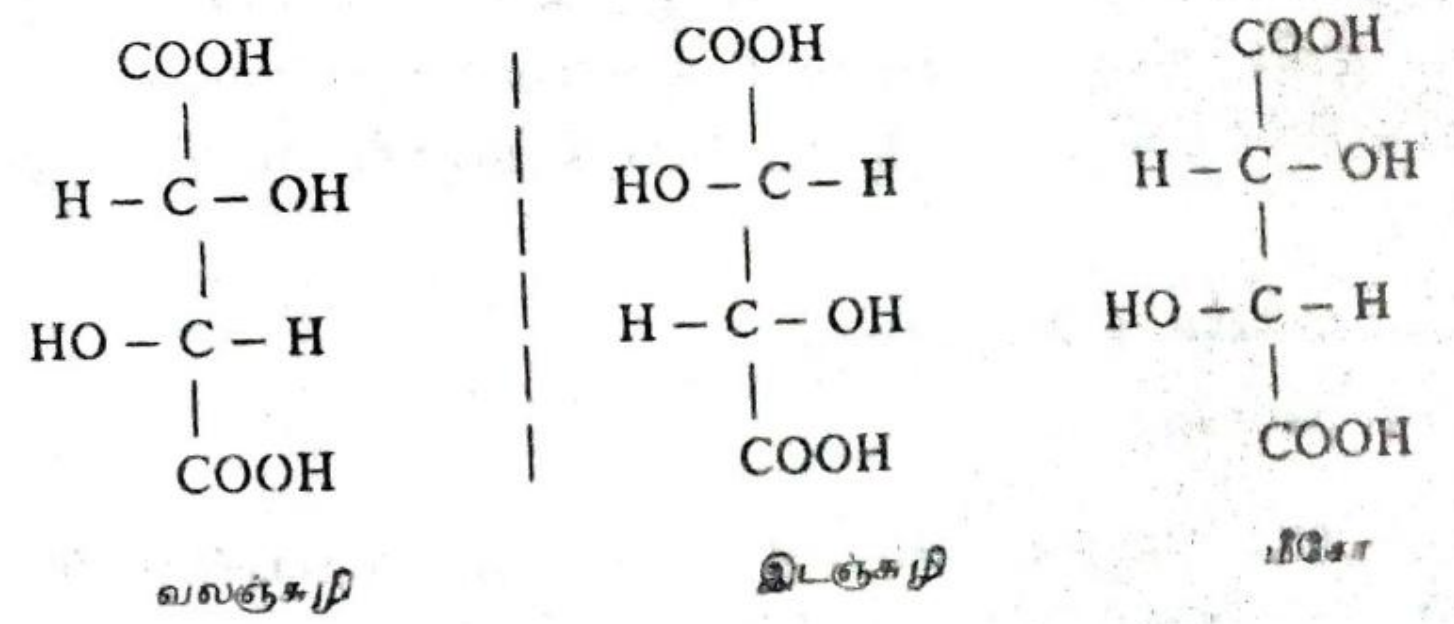
வலஞ்சுழி மற்றும் இடஞ்சுழி லாக்டிக் அமிலங்களைச் சமபாதியாக ($50\% d$; $50\% l$) கொண்டிருக்கும் கலவை, ஒளியைச் சுழற்றும் பண்பைப் பெற்றிருக்கவில்லை. அதாவது, இதன் நியம சுழற்சிக் கோணம் 0° . இதனை சுழிமாய் கலவை

(racemic mixture, dl அல்லது \pm) என்கிறோம். ஒளியைச் சுழற்ற இயலாத பண்பு, புறத்தே இரு சேர்மங்களையும் கலப்பதால் உருவானது. இதன் இயற்பியல் பண்புகள், வலஞ்சுழி மற்றும் இடஞ்சுழி சேர்மங்களிலிருந்து மாறுபட்டுள்ளது. தகுந்த முறைகளை மேற்கொண்டால் கலவையிலுள்ள வலஞ்சுழி மற்றும் இடஞ்சுழி சேர்மங்களைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுக்க (resolution) முடியும். சுழிமாய் கலவை, மற்ற இரு சேர்மங்களைப் போன்றே ஒரேமாதிரி வேதி வினைகளை, ஒரே வினைவேகத்தில் நடத்துகின்றது.

டார்டாரிக் அமிலத்தின் ஒளியியல் பண்புகள்

டார்டாரிக் அமிலத்தில் இரண்டு சமச்சீரற்ற கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன, $\text{COOH} - \overset{*}{\text{C}}\text{H} - \overset{*}{\text{C}}\text{H} - \text{COOH}$. இவ்விரு கார்பன்

அணுக்களும் ஒரே மாதிரியான நான்கு ($-\text{OH}$, $-\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) தொகுதிகளுடன் இணைந்துள்ளன. இத்தகைய சேர்மங்கள், பின்வரும் மூவகை அமைப்புகளில் இருப்பது சாத்தியம்.



வலஞ்சுழி டார்டாரிக் அமிலம்:

இவ்வமிலம், தள விளைவுற்ற ஒளியை வலப்புறமாக சுழற்றுகிறது. ஏனெனில், இச்சேர்மம் இரண்டு வலஞ்சுழி கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ளது. இதில் தளச்சீரமை கிடையாது.

இதனை திராட்சைப் பழங்கள் போன்றவற்றில் பெறலாம்.

இடஞ்சுழி டார்டாரிக் அமிலம்:

இது, வலஞ்சுழி அமிலத்தின் பிம்பமாகும். தள விளைவுற்ற ஒளியை இடப்புறமாக சுழற்றுகிறது. இதில் இரண்டு இடஞ்சுழி கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன. இதிலும் தளச்சீர்மை இல்லை.

இது, இயற்கையில் கிடைக்காததால், சுழிமாய்கலவையிலிருந்தே பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

மீசோ டார்டாரிக் அமிலம்:

இதில், ஒரு வலஞ்சுழி கார்பன் அணுவும், ஒரு இடஞ்சுழி கார்பன் அணுவும் உள்ளன. மூலக்கூறின் ஒருபாதி, மற்றொரு பாதியின் பிம்பமாக உள்ளது. இதனை i-டார்டாரிக் அமிலம் எனக் குறிக்கிறார்கள். மூலக்கூறில் இரண்டு சமச்சீர்மை கார்பன் அணுக்கள் இருந்தபோதிலும், இது ஒளி சுழற்றும் பண்பற்றது. ஏனெனில், ஒரு பாதி மூலக்கூறு உருவாகுகின்ற கோண அளவை, மற்றொரு பாதி எதிர்திசையில் அதே அளவு சுழற்றி முற்றிலும் மாயத்து விடுகிறது. எனவே, ஒளி சுழற்ற இயலாப் பண்பு, மூலக்கூறின் அகத்தேயே உள்ளது. இதனது இயற்பு பண்புகள், வல, இடஞ்சுழி சேர்மங்களின் பண்புகளிலிருந்து பெரிதும் மாறுபட்டுள்ளது. சுழிமாய் கலவையைப் போல, இதிலிருந்து d- மற்றும் l- டார்டாரிக் அமிலங்களாகப் பிரித்தெடுக்க இயலாது. இம்மூலக்கூறு தளச்சீர்மை பெற்றுள்ளது.

இயற்கையில் கிடைக்காது.

சுழிமாய் கலவை:

இது இட மற்றும் வல டார்டாரிக் அமிலங்களின் 50% - 50% கலவையாகும். எனவே, ஒளி சுழற்றும் பண்பற்றது. இருப்பினும், ஒளி சுழற்றும் பண்புடைய இட, வலஞ்சுழி சேர்மங்களாகப் பிரித்தெடுக்கலாம். சுழிமாய்தளமை புறத்தே அமைந்ததாகும்.

இதுவும், இயற்கையில் கிடைக்காது.

சுழிமாய் கலவை மற்றும் மீசோ டார்டாரிக் அமிலத்தை ஒப்பிடுதல்:

எண்	பண்புகள்	சுழிமாய் கலவை	மீசோ சேர்மம்
1.	குறியீடு	dI அல்லது ±	—
2.	நியம சுழற்சிக் கோணம்	0°	0°
3.	ஒளி சுழற்றாப் பண்பிற்கு காரணம்	புறத்தே சரி செய யப்படுவதால்	அகத்தே சரி செய யப்படுவதால்
4.	தளச் சீர்மை	இல்லை	உள்ளது
5.	தளமை	இரு சேர்மங்களின் 50% - 50% கலவை	ஒரே சேர்மம்
6.	பிரித்தெடுத்தல்	சாததீயம்	இயலாது

பலவகை டார்டாரிக் அமிலங்களின் இயற்பியல் பண்புகளைப் பின்வரும் அட்டவணையில் காணலாம்.

அட்டவணை

எண்	பெயர்	செயல் புரியும் கோணம்	மூலக்கூறு எடைய	வழிநீர் திறன்	செயல் புரியும் கோணம்	மூலக்கூறு எடைய
1.	வலஞ்சுழி	+12°	176	139	443 K	டார்டாரிக்
2.	இடஞ்சுழி	-12°	176	139	443 K	டார்டாரிக்
3.	மீசோ	0°	166	125	413 K	தளங்கள்
4.	சுழிமாய் கலவை	0°	169	206	479 K	டார்டாரிக்

டார்டாரிக் அமிலம் மாற்றியங்கள் (மீசோ மற்றும் மீசோ):

டார்டாரிக் அமிலம் தானாக விட - இட, வல, மீசோ, சுழிமாய் கலவை என்ற அமைப்புகளை உள்ளது. இது அமைப்புகளை (இட, வல) தளவினைவற்ற ஒளியை சுழற்றும் தளமைவுடையது. மீசோ டார்டாரிக் அமிலத்தை இட அல்லது வலஞ்சுழி சேர்மங்களின் டார்டாரிக் அமிலம் எனலாம். எனவே, டார்டாரிக் அமிலம் மாற்றியங்கள்

ஒளி மாற்றியங்கள். ஆனால், பொருள் பிம்ப தொடர்பற்றவை. மேலும், நியம சுழற்சிக் கோணங்களில் மாறுபடுகின்றன. இவை இயற்புண்புகளில் பெரிதும் மாறுபட்டிருக்கும். வேதிப் பண்புகளில் ஒன்று போலிருந்தாலும், வினைவேகங்களில் மாறுதல் இருக்கும்.

சுழிமாய் கலவையை உருவாக்குதல் (Racemisation)

வரையறை: ஒளி சுழற்றும் பண்புடைய சேர்மத்தை, சுழிமாய் கலவையாக மாற்றும் செயல் முறைக்கு, சுழிமாய் கலவை உருவாக்குதல் என்று பெயர்.

இச்செயல் முறைக்கு —

(i) வெப்பப்படுத்துதல்

(ii) சூரிய ஒளியில் வைத்தல்

(iii) வேதி சுரணிகளைப் பயன்படுத்துதல்

போன்றவை பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இருப்பினும், சேர்மத்தின் தன்மையைப் பொருத்து இச்செயல்முறைகளில் ஒன்றோ, பலவோ பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(i) வெப்பப்படுத்துதல்:

வலஞ்சுழி அல்லது இடஞ்சுழி சேர்மத்தை வெப்பப்படுத்தும்போது சுழிமாய் கலவை கிடைக்கிறது.

(ii) வேதிச் சுரணிகளுடன் வினைப்படுத்துதல்:

வலஞ்சுழி அல்லது இடஞ்சுழி சேர்மத்துடன் தகுந்தவேதிச் சுரணியைச் சேர்த்து வினை நடத்தும்போது சுழிமாய் கலவை கிடைக்கிறது. சான்றாக,

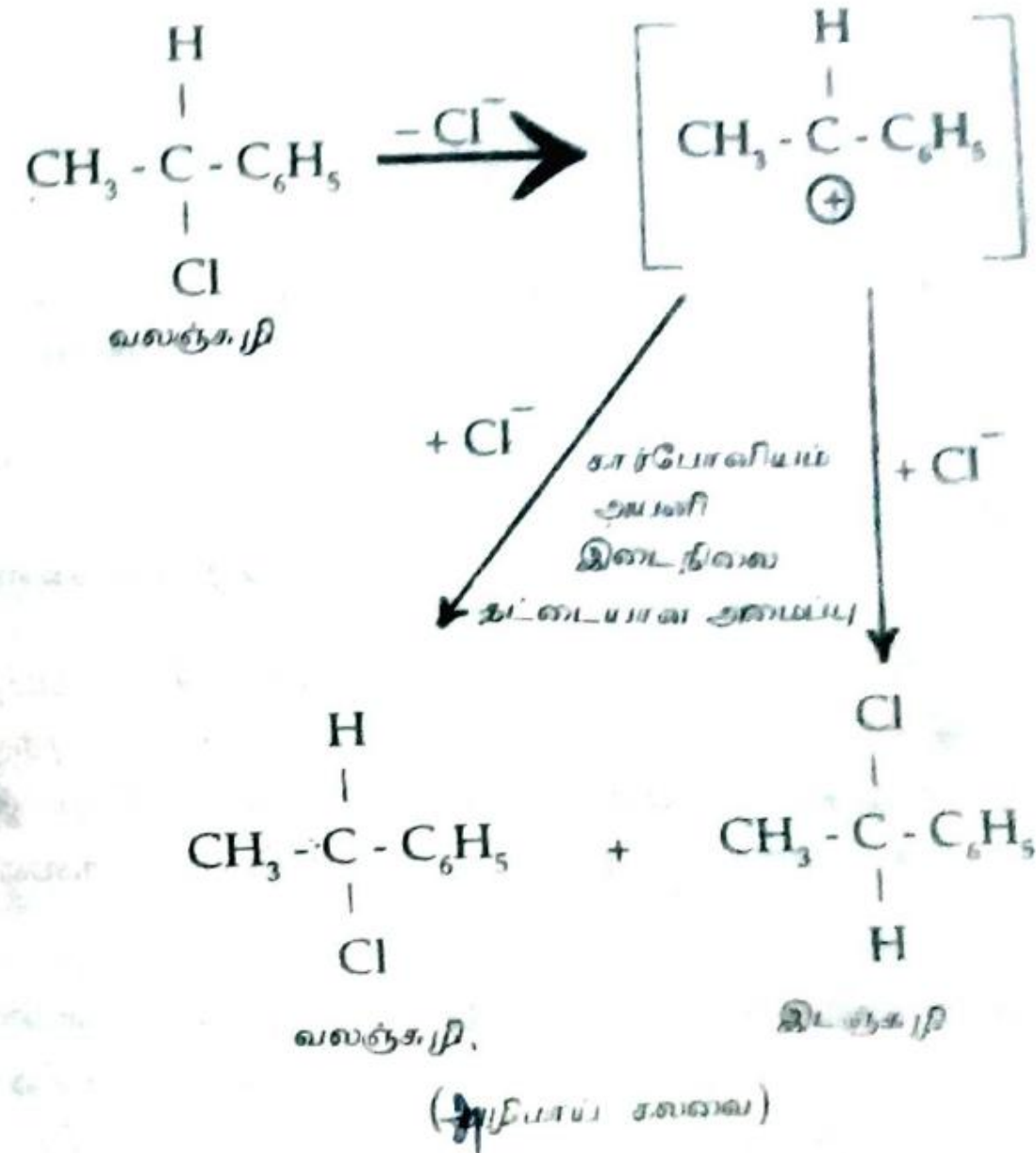
(அ) இடஞ்சுழி லாக்டிக் அமிலத்துடன் நீர்த்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு சரைசல் சேர்த்து வினை நடத்தினால் சுழிமாய் கலவை கிடைக்கிறது. இவ்வாறே, மேண்டலிக் அமிலமும் செயல்படுகிறது.

(ஆ) மேண்டலிக் அமிலத்துடன் ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து வினையை நடத்தினால் சுழிமாய் கலவை கிடைக்கிறது.

(iii) பதிலீட்டு வினை மூலம்:

படிப்படியாக நிகழும் SN^1 வினைவழி மூலமாக நடைபெறும் பதிலீடுகள் மற்றும் அமைப்பு மாற்றங்கள், சுழிமாய் கலவையை விளைபொருளாகத் தருகின்றன.

சான்றாக, போலன்யீ குழுவினர் (Polanyi et al, 1933) சுழிமாய் கலவையாக, α -குளோரோ எத்தில் பென்சீனை பின்வரும் பதிலீட்டு வினைகள் மூலம் பெற்றனர்.



வினைக்கு SO_2 அல்லது $SbCl_5$ அல்லது $HgCl_2$ -யைப் பயன்படுத்தினர்.

(iv) சுய சுழிமாய் கலவையாக மாறுதல் (Auto Racemisation):

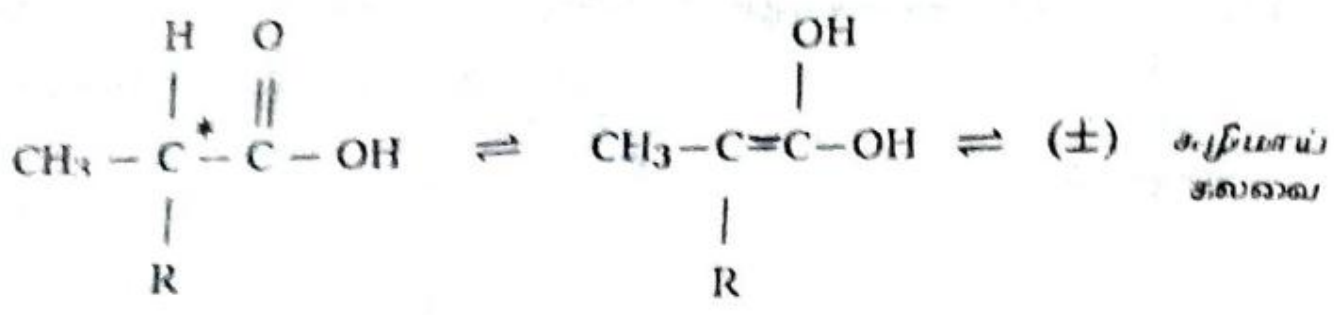
சில சேர்மங்கள், அறை வெப்பநிலையில் தானாகவே சுழிமாய் கலவையாக மாறுகின்றன.

சான்றாக, அறை வெப்பநிலையில், இடஞ்சுழி-டைமெத்தில் புரோமோ சக்சினேட் சுழிமாய் கலவையாக மாறுகிறது.

சுழிமாய் கலவை ஆக்கலின் வினை வழிமுறை: (Mechanism of Racemisation)

எளிதில் சுழிமாய் கலவையாக மாறவல்ல பொருட்களில் உள்ள ஒரு சேர்மையற்ற கார்பன் அணு ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு மற்றும் எதிர் மின் தன்மையுடைய ஒரு தொகுதியுடன் இணைந்திருக்கும். இதனால், எளிதில் இயங்கு சமநிலை (tautomerism)

மாற்றத்தை தரும். ஈனாலை இடைநிலைப் பொருளாகத் தோற்றுவித்து பின்னர் சுழிமாய் கலவையாக மாறுகின்றன.



இடஞ்சுழி அமிலம்

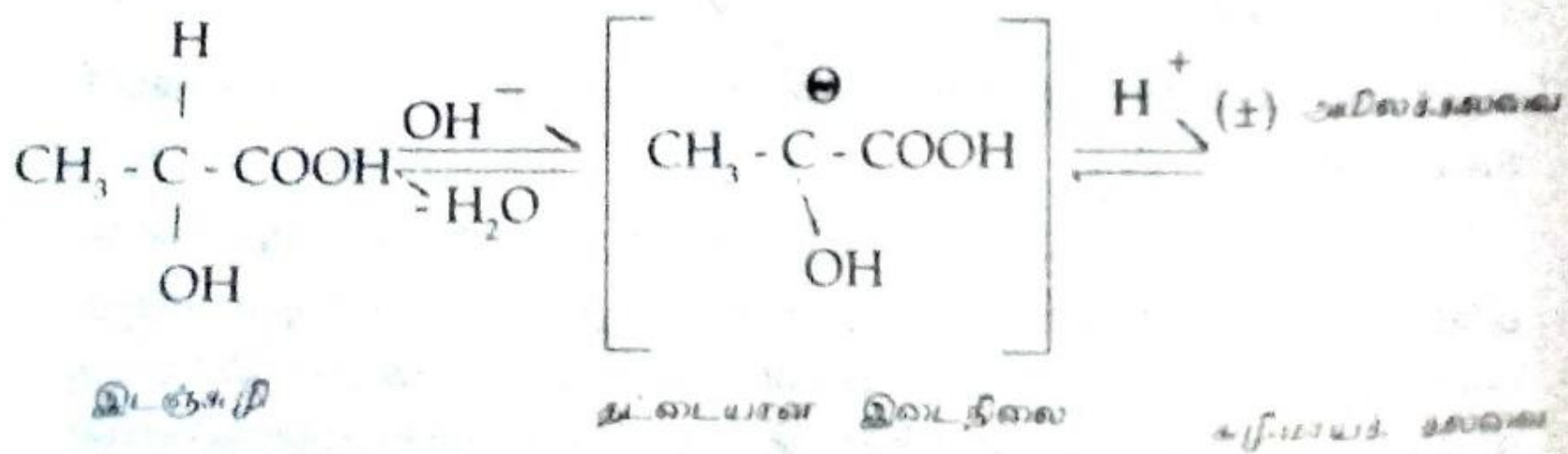
ஈனால் அமைப்பு மூலக்கூறு சேர்மையற்ற பண்பை இழக்கிறது

சுழிமாய் கலவை

இடைநிலைப் பொருளான ஈனால் அமைப்பு, சேர்மையற்றதாக இல்லை. இது, மீண்டும் நிலையான அமைப்புக்குத் திரும்பும்போது, வலஞ்சுழி மற்றும் இடஞ்சுழி ஆகிய இரு அமைப்புகளை சம அளவில் தருவதால், சுழிமாய் கலவை தோன்றுகிறது.

இயங்கு சமநிலை வினைவழிமுறையில் சுழிமாய் கலவையைத் தர இயலாத சேர்மங்கட்கு பொருத்தமான வினைவழிமுறையை கூற இயலவில்லை. இருப்பினும், சுழிமாய் கலவையாக்கல் என்பது, தட்டையான இடைநிலை அமைப்பு ஒன்று உருவாவதன் மூலமே நிகழ்கிறது எனக் கருதப்படுகிறது.

சான்றாக, காரத்தை வினைவேக மாற்றியாக்கச்சொண்டு, இடஞ்சுழி லாக்டிக் அமிலத்தை சுழிமாய் கலவையாக மாற்றுவதைக் கருதுவோம்.



இடஞ்சுழி

தட்டையான இடைநிலை

சுழிமாய் கலவை

பிரித்தெடுத்தல் (Resolution)

பிரித்தெடுத்தல் என்பது ஒளி சுழற்றும் பண்பற்ற, சுழிமாய் கலவையிலிருந்து ஒளி சுழற்றும் பண்பு கொண்ட இட, வலஞ்சுழி சேர்மங்களைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுப்பது ஆகும்.

இட, வலஞ்சுழி சேர்மங்கள் ஒரே மாநிரியான இயற்பு பண்புகளைக் கொண்டிருப்பதால் அவற்றை சுழிமாய் கலவையிலிருந்து தனித்தனியே பிரித்தெடுப்பது மிகவும் கடினமான செயலாகும். இருப்பினும் பின்வரும் செயல் முறைகளைப் பின்பற்றி பிரித்தெடுத்துள்ளனர்.

(i) கையால் பொறுக்குதல் (Mechanical separation):

இட, வலஞ்சுழி சேர்மங்கள் படிக்க அமைப்பில் மாறுபட்டிருந்தால் இம்முறையைக் கையாளலாம். பூதக் கண்ணாடி, உதவி கொண்டு எளிதில் கையில் ஒரு வகை சேர்மத்தை பொறுக்கி எடுத்துவிடலாம்.

1848-ல் லூயி பாயிஸ்டர், இம்முறையைப் பயன்படுத்தி 300 K வெப்பநிலையில் சோடியம் அம்மோனிய டார்ட்ரேட் சுழிமாய் கலவையிலிருந்து சேர்மங்களைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுத்தார்.

வரலாற்று பின்னணியைத் தவிர பிற சிறப்பு எதுவுமில்லை. எனினில், அவ்வளவாக தற்சமயம் பின்பற்றப்படுவதில்லை.

(ii) உயிர்வேதி முறை (Bio chemical separation)

பாக்டீரியா, சாணான போன்ற நுண்ணிய, எளிய சரிம உயிரினங்களை சுழிமாய் கலவையில் இடுமபோது, அவை ஒரு வகை (இட அல்லது வலஞ்சுழி) சேர்மத்தை முற்றிலும் அழித்துவிடும். சான்றாக, பெனிசிலியம் கிளாசு (Penicillium clavus) என்ற பூஞ்சையை அம்மோனியம் டார்ட்ரேட் சுழிமாய் கலவைக்கு இடுமபோது, வலஞ்சுழி சேர்மத்தை அழித்துவிடுகிறது. இடஞ்சுழி சேர்மம் தனித்த நிலையில் கிடைக்கிறது.

இம்முறை பின்வரும் குறைபாடுகளை கொண்டுள்ளது:

(i) மிக நீர்த்த கரைசலை பயன்படுத்துவது அவசியம். ஆகவே, செயல்முறையில் உருவாகும் சேர்மத்தின் அளவு மிகவும் குறைவாக இருக்கும்.

(ii) ஒருவகை சேர்மம் முற்றிலுமாக அழிக்கப்படுகிறது. மேலும், 50% அளவில் மற்றொரு வகை சேர்மமும் கிடைப்ப தில்லை; குறைந்த அளவில் தான் கிடைக்கிறது.

(iii) தகுந்த நுண்ணிய உயிரினங்களைத் தேர்ந்தெடுப்பது கடினமான செயலாகும்.

(iv) இச்செயல் முறை முழுமையானதல்ல.

(v) துணை விளைபொருட்களும் உருவாகின்றன.

(vi) சேர்மம் நச்சுத்தன்மை கொண்டிருந்தால், நுண்ணுயிர் களை சேர்த்து இயலாது.

(iii) தேர்ந்தெடுக்கும்பரப்புக்கவர்ச்சிமுறை(Selective adsorption method) அல்லது வண்ணப்படிவு பிரிகைமுறை(Chromatographic method).

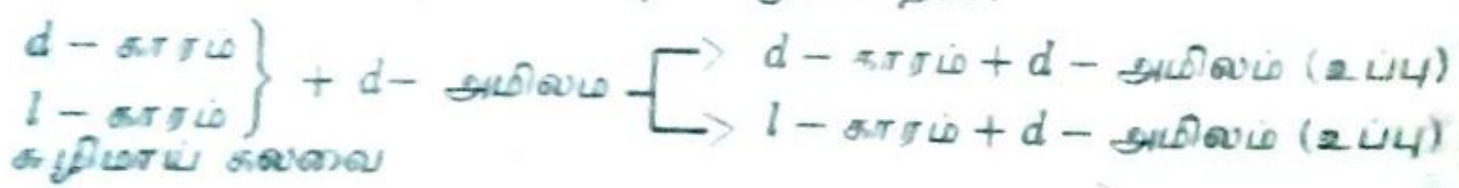
ஒளிசுழற்றும்பண்புடையசிலசேர்மங்களைபரப்புக்கவர்ச்சி மூலம் தேர்ந்தெடுக்கின்றனர். எனவே, கலவையிலிருந்து ஒருவகை சேர்மம் தீங்கிவிடும். மற்றொரு வகை கலவையில் தங்கிவிடும்.

சுளறாக, 1951-ல் பிராட்லி குழுவினர் (Bradley et al) சுழி மாய் கலவையிலிருந்து வலஞ்சுழி மேண்டலிக் அமிலத்தை, கம்பளி மற்றும் சேசினை பரப்பு கவரும் பொருளாக பயன்படுத்தி, பிரித்தெடுத்தனர்.

சமீபகாலங்களில் தொதி மற்றும் வண்ணப்படிவு பிரிகை முறையைக் கையாண்டு சுழிமாய் கலவையிலிருக்கும் பகுதிப் பொருட்களை நேரடியாகப் பிரித்தெடுக்கின்றனர்.

(iv) உப்பு ஆக்கல் முறை (Salt formation method)

இதனையே மிகச் சிறந்த முறை எனக் கொள்ளலாம். சுழி மாய்க் கலவை காரப் பண்புடையதாக இருந்தால், ஒளி சுழற்றும் பண்புடைய ஒரு அமிலம் இடப்பட்டு பின்வரும் வகைகளில் உப்புகளை பெறப்படுகின்றன.



இரு உப்புகள் உண்டாவதால், அவற்றைப் பின்னப் படிக்கமாக்குதல் முறையில் பிரித்தெடுத்து விடலாம். ஏனெனில், இவை கரைதிறனில் பெரிதும் வேறுபடுகின்றன.

இம்முறையில் பயனாகும் சில காரங்கள் — ப்ரூசின், குவினைன், சின்கோனின், மார்பின், பென்சு இமிடசோல், மென்தைல் அமீன், α-பினைல் ஈத்தைல் அமீன்.

சில அமிலங்கள் — டார்டாரிக் அமிலம், காம்பர் சல்போனிக் அமிலம், α-புரோமோ காம்பர் சல்போனிக் அமிலம்.

சீர்மையற்றத் தொகுப்பு (Asymmetric Synthesis)

ஆய்வகத்தில், ஒளிசுழற்றும் பண்புடைய சேர்மத்தைத் தொகுக்கும் போது உருவாகும் விளைபொருள் எப்போதும் சுழிமாய்க் கலவையாகவே இருக்கும். பின்னர், இதிலிருந்து தகுந்த பிரித்தெடுத்தல் முறையை மேற்கொண்டு பகுதிப் பொருட்களைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுப்பார்கள். ஆனால், சில சிறப்பான முறைகளைப் பின்பற்றினால் (பிரித்தெடுத்தல் முறை தேவையின்றியே) ஆய்வகத்தில் ஒரு குறிப்பிட்ட ஒளிமாற்றியச் சேர்மத்தை மட்டும் தொகுக்க முடியும். இதனை சீர்மையற்ற தொகுப்பு முறை என்கிறார்கள்.

வரையறை: சீர்மையுள்ள மூலக்கூறை விளைபொருளாகக் கொண்டு (பிரித்தல் முறையைக் கையாளாமல்) ஒரு ஒளிசுழற்றும் சேர்மத்தை தயாரிக்கும் முறையே, சீர்மையற்ற தொகுப்பு முறை எனப்படும்.

சீர்மையற்ற தொகுப்பிற்குப் பயன்படும் சில முறைகள்:

(i) ஒளி சுழற்றும் விளைபொருளைக் கொண்டு

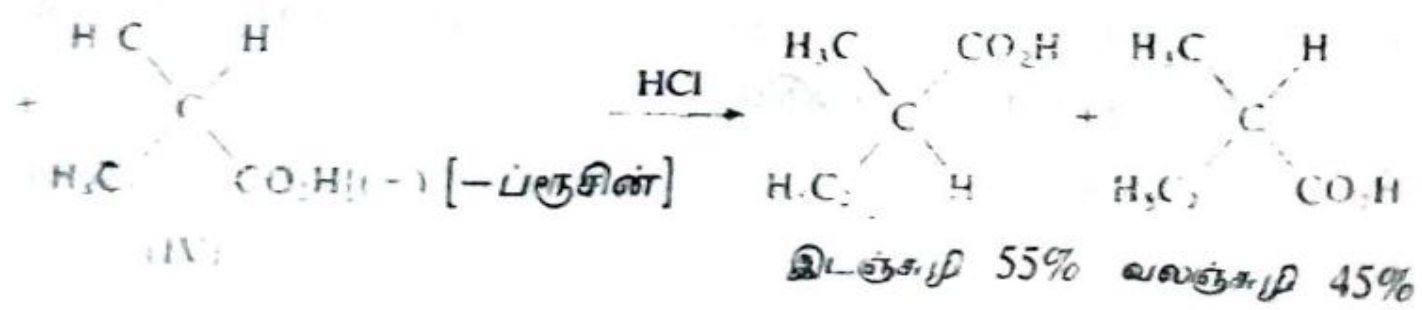
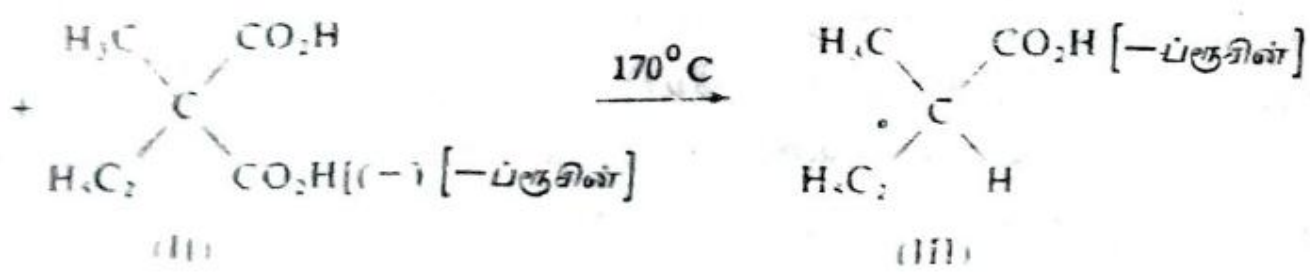
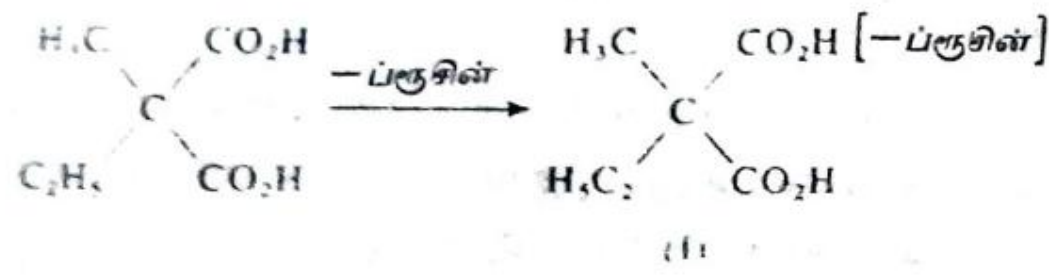
(ii) தொதிகள் (என்சைம்கள்) உதவியால்

(iii) வட்ட விளைவுற்ற ஒளியைக் கொண்டு.

(ii) ஒளி சுழற்றும் விளைபொருளைக் கொண்டு:

சீர்மையுள்ள சேர்மத்தை விளைபொருளாகக் கொண்டு அதனை ஒளி சுழற்றும் பண்புகொண்ட சேர்மத்துடன் வினையை நடத்தி, சீர்மையற்ற சேர்மங்களைத் தொகுக்கலாம்.

சான்றாக, சேர்மை பண்புடைய ஈத்தைல் மீத்தைல் மெலோனிக் அமிலத்துடன் ஒளிசுழற்றும் பண்புடைய இடஞ்சுழி (-) ப்ரூசின் சேர்த்து வினையை நடத்தும்போது உருவாகும் அமில (அரை) உப்பினை சுமார் 440 K-க்கு வெப்பப்படுத்தி னால் ஒளி சுழற்றும் (இடஞ்சுழி) வெலாரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதனை 1938-ல் எய்சன்லோர் குழுவினர் (Eisenlohr et al) தயாரித்தனர்.



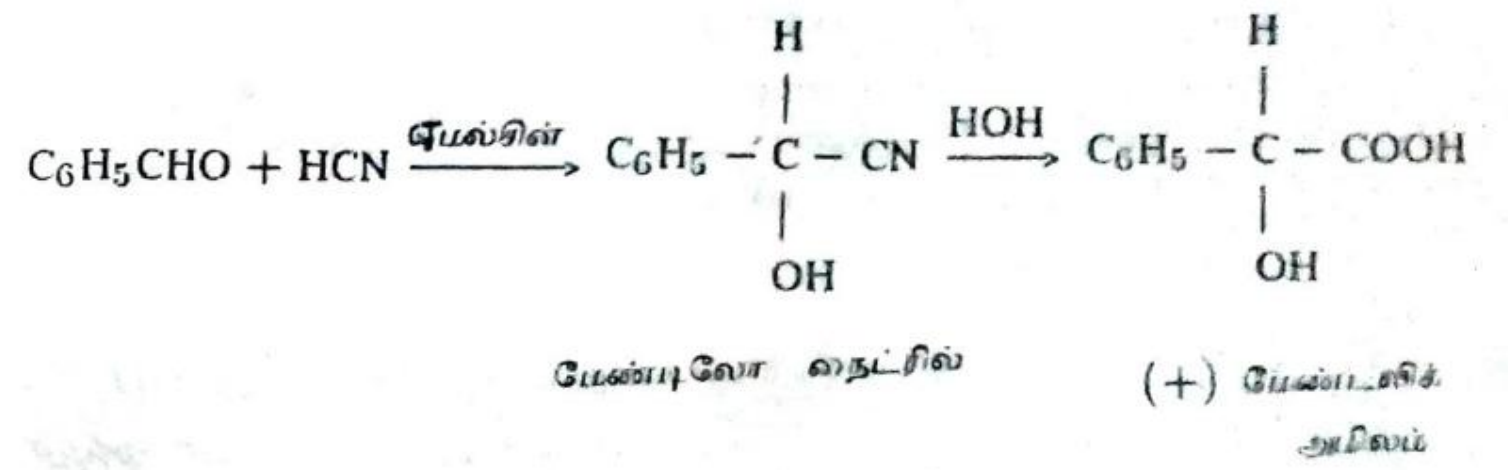
வெலாரிக் அமிலம்

இடஞ்சுழி சேர்மம், வலஞ்சுழி சேர்மத்தைவிட 10% அதிக அளவில் கிடைக்கிறது.

(ii) என்சைம்களின் உதவியால்:

1908-ல் ரோசன்ட்லேலர் (Rosenthaler) என்ற அறிஞர் என்சைம்களைக் கொண்டு சேர்மையற்ற தொகுப்பினை திகழ்த்த

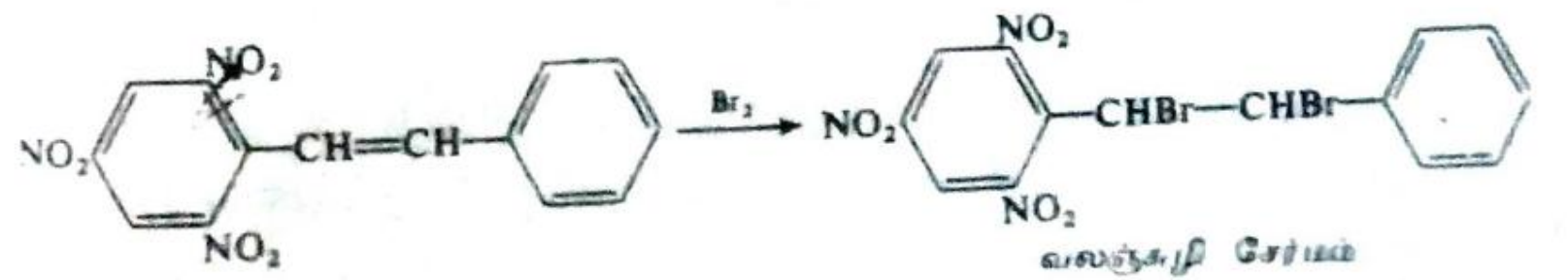
முடியும் என்பதை வெளியிட்டார். இதற்காக, இவர், எம்லசின் (emulsin) என்ற நொதியை, பென்சால்டிஹைடு மற்றும் ஹைட்ரோசயனோ அமிலக் கலவையுடன் சேர்த்து வினையை நடத்தியபோது கிடைத்த விளைபொருளை நீராற்பகுத்தால், தூய, தனித்த, வலஞ்சுழி மேண்டலிக் அமிலம் கிடைத்தது:



(iii) வட்ட விளைவுற்ற ஒளியின் உதவியால் (with circularly polarised light)

வட்ட விளைவுற்ற ஒளியின் உதவியால், ஒளி சுழற்றும் பண்பற்ற வினைபடு பொருளிலிருந்து ஒளி சுழற்றும் பண்புடைய சேர்மங்களைத் தயாரிக்க முடியும். இவ்வகையான தொகுப்பு முறை, முழுமையான சேர்மையற்ற தொகுப்பு முறை (absolute asymmetric synthesis) எனப்படும்.

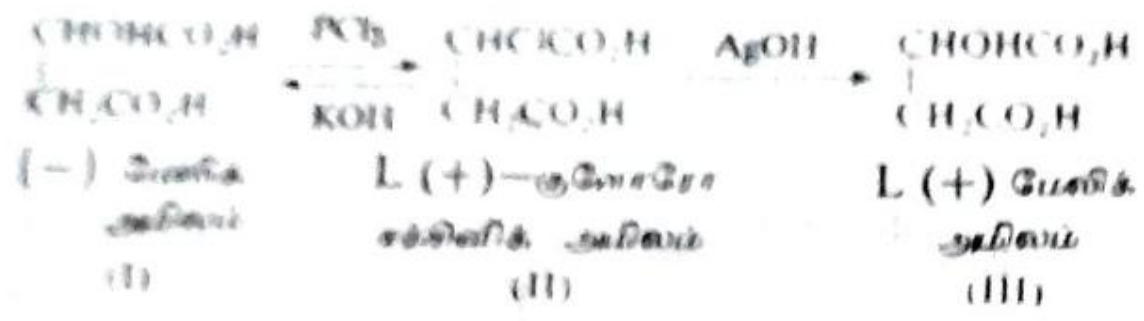
சான்றாக, டேவிஸ் குழுவினர் (Davis et al, 1935) 2, 4, 6-டிரை நைட்ரோஸ்டீல்பின் சேர்மத்துடன் புரோமினைச் சேர்த்து வலப்புறமாக திரும்பும் வட்ட விளைவுற்ற ஒளியைச் செலுத்த, வலஞ்சுழி சேர்மம் கிடைத்தது.



வால்டன் எதிர்மாறாக்கம் (Walden Inversion)

ஒளி சுழற்றும் பண்புடைய ஒரு சேர்மத்தை, பல பதிவீட்டு

வினைகளின் வாயிலாக அதற்கு எதிர்மாறான உருவ அமைப்புக் கொண்டதாக மாற்றும் முறைக்கு, வால்டன் எதிர்மாறாக்கம், (சுழி மாற்றம், புசிமாற்றம்) என்று பெயர். இதனை முதன்முதலில் 1893-ல் வால்டன் என்பவர் கண்டறிந்ததால், இப்பெயர் பெற்றது.

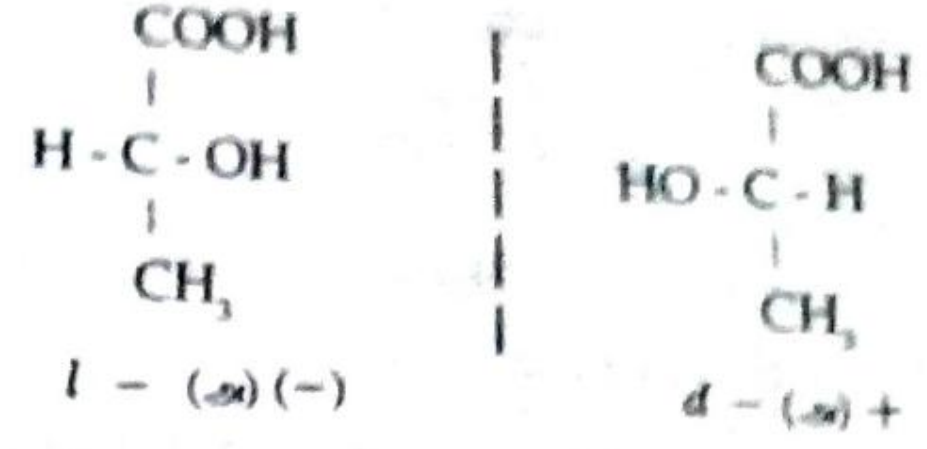


வால்டன் எதிர்மாறாக்கத்தில், ஒளி சுழற்சி எதிர்த்திசையில் அமைவது மற்றும் உருவ அமைப்பு எதிர்மாறாக அமைவது ஆகிய இரண்டும் குறிப்பிடத்தக்கவை. மேலும், இந்த மாற்றங்களை, பயன்படுத்தப்படும் கரணிகளைப் பொருத்ததாகும். அதாவது, எதிர்மாறாக்கத்தை PCl_5 மற்றும் KOH உருவாக்கும் போது, AgOH எதிர்மாறாக்கத்தை ஏற்படுத்துவதில்லை.

PCl_5 அல்லது KOH , வினைப்பொருளுடன் SN^2 - வினையை நடத்தி (எதிர் மாறாக்கம் கொண்ட) விளைபொருளைத் தருகிறது. இந்த வினையின்போது சூறாவளிக் காற்றில் குடையின் உட்புறம் வெளிப்புறமாக மாறுவது போல், இங்கு பிணைப்புகள் எதிர்மாறாக மாறுகின்றன.

உருவ அமைப்பு (Configuration)

ஒரு கரிமச் சேர்மத்தின் ஒளியியல் மாற்றுகளில் ஒன்று, மற்றதன் ஆடிபிம்பம் போல திகழும்; இவை தளவிளைவுற்ற ஒளியைச் சுழற்றும் என்பதை அறிவோம். வலப்புறமாக சுழற்றும் மாற்றைக் குறிக்க, d-அல்லது (+) குறி பயன்படுத்தப்படுகிறது. இடப்புறமாக சுழற்றும் மாற்றைக் குறிக்க, l- அல்லது (-) குறி பயன்படுத்தப்படுகிறது.



லாக்டிக் அமிலங்கள்

ஒளிச்சுழற்சி பண்பை அடிப்படையாகக் கொண்டு சேர்மங்களை இனங்காண இயலும். எனினும், இனங்கண்டறிய பெரிதும் உதவுவது, அதன் உருவ அமைப்பேயாகும்.

வரையறை: ஒரு சேர்மத்தின் உருவ அமைப்பு என்பது அச்சேர்மத்திலுள்ள சேர்மையற்ற கார்பன் அணு ஒன்றுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் புறவெளியில் எவ்வாறு அமைந்துள்ளன என்பதைக் குறிப்பதாகும்.

ஒளிச்சுழற்சி என்பது மூலக்கூறின் ஒரு இயற்புண்பண்பாகும். ஆனால் உருவ அமைப்பு என்பது அடிப்படையான, கொள்ளையளவான, மூலக்கூறின் கட்டுமான அமைப்புத் தொடர்பான கருத்தாகும். உருவ அமைப்பு, சேர்மத்தின் முப்பரிமாண வாய்பாடு வாயிலாகத் தரப்படுகிறது. மேலும், ஒளிச்சுழற்சியின் குறி மாறியிருப்பதைக் கொண்டு மூலக்கூறின் உருவ அமைப்பில் மாற்றமேற்பட்டுள்ளதெனவும் கருதக்கூடாது.

ஒப்பு மற்றும் தனி உருவ அமைப்புகள்:

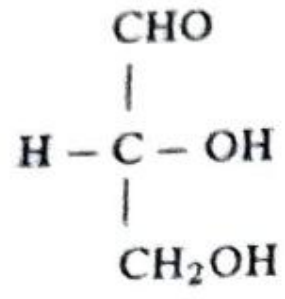
சேர்மையற்ற கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள நான்கு தொகுதிகளின் புறவெளி ஒழுங்கமைப்பு, இரு வகைகளில் தரப்படுகின்றது. அவை —

(i) ஒப்பு உருவ அமைப்பு (D மற்றும் L குறியீடு)

(ii) தனி ஒழுங்கமைப்பு (R மற்றும் S குறியீடு).

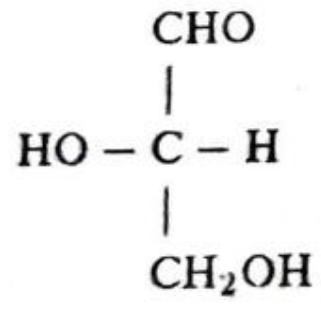
ஒப்பு உருவ அமைப்பு:

இம்முறையில், D(+) கிளிசிரால்ஹைடு (மரபுவழியில்) மேற்கோள் பொருளாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இதற்கு, விதிக்கட்டின்றி, பின்வரும் புறவெளி ஒழுங்கமைப்பு தரப்படுகிறது.



D-(+) கிளிசிரால்புலுஹடு

இவ்வமைப்பில் -OH தொகுதி வலப்புறமாகவும், H அணு இடப்புறமாகவும், -CHO தொகுதி மேற்புறமும் -CH₂OH தொகுதி கீழ்ப்புறமும் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இதன் ஆடி பிம்பம், L-(-) கிளிசிரால்புலுஹடு ஆகும். இதன் உருவ அமைப்பு.



L(-) கிளிசிரால்புலுஹடு

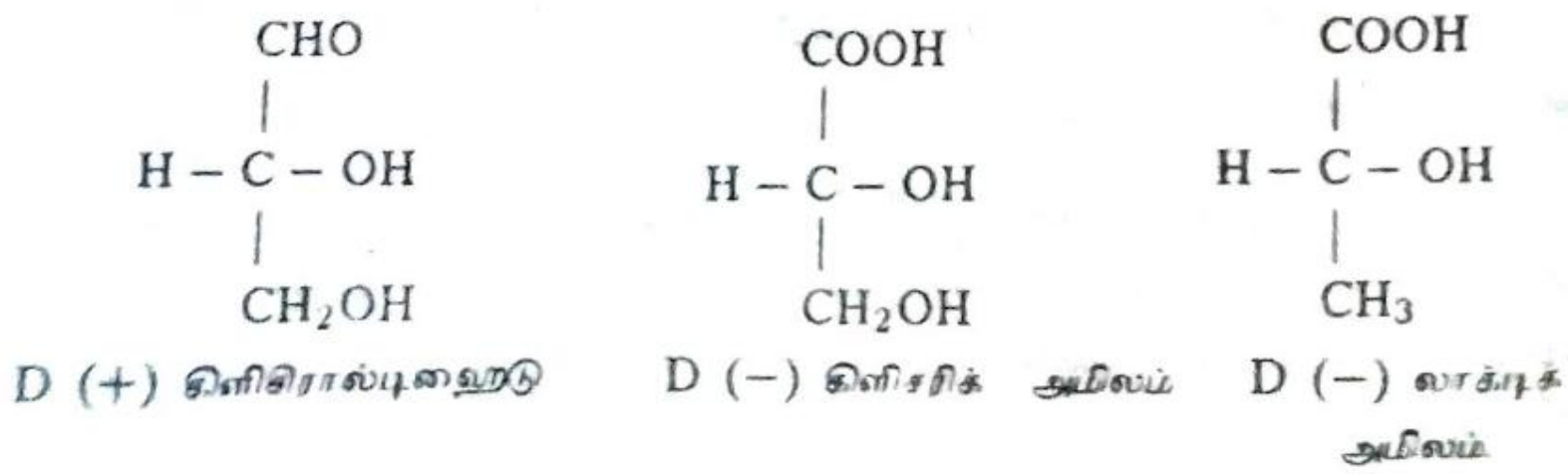
இந்த அமைப்பில் -OH தொகுதி இடப்புறமும் -H அணு வலப்புறமும் இணைந்துள்ளன. D மற்றும் d; L மற்றும் l ஆகியவற்றை வேறுபடுத்தி அறிய வேண்டும்.

D - மற்றும் L - என்பவை உருவ அமைப்பை குறிப்பவை.

d - மற்றும் l - என்பவை ஒளி சுழற்றப்படும் திசையைக் குறிப்பவை; இதனையே, + மற்றும் - குறிகளும் குறிக்கின்றன. ஹைட்ராக்கி அமிலங்களின் உருவ அமைப்பு:

ஹைட்ராக்கி அமிலங்களின் உருவ அமைப்பை நிர்ணயிக்க அவற்றினை -COOH தொகுதி மூலக்கூறின் உச்சியில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது.

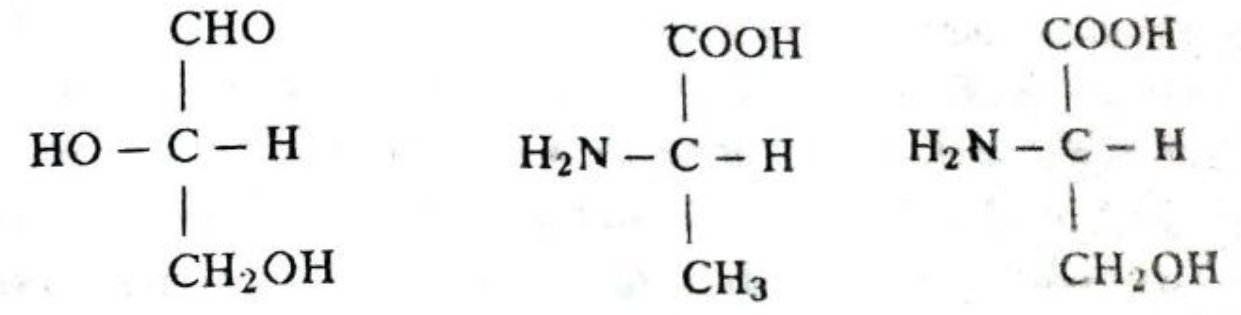
சான்றுகள்:



கிளிசிரால்பு ஹைடின் உருவ அமைப்பையே கிளிசிரிக் அமிலம் மற்றும் லாக்டிக் அமிலம் கொண்டிருப்பதால், இவை D-வரிசை அமிலங்களாகும்.

அமினோ அமிலங்கள்:

இயற்கையில் கிடைக்கும் அனைத்து α - அமினோ அமிலங்களும் தங்களது -NH₂ தொகுதியை, சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் இடது பக்கம் கொண்டுள்ளன. இது L-கிளிசிரால் டிஹைடிற்கு ஒப்பானது. எனவே, α- அமினோ அமிலங்கள் யாவும் L-வரிசைச் சேர்மங்கள்.



L(-) கிளிசிரால்புலுஹடு

L(+) அலானைன்

L(+) சீரின்

உருவ அமைப்பை நிர்ணயிக்கும்போது ஒளி சுழற்றும் திசையைக் கருதவேண்டியதில்லை.

R.S குறியீடு

R.S. Cahn, Sir. C. Ingold மற்றும் V. Prelog ஆகியோர் கரிமச்சேர் மங்களை R மற்றும் S என பெயரிடுவதற்கு புதிய வழிமுறைகளைக் கூறினர். இங்கு, ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைக் கிரால் Chiral) கொண்ட கரிம மூலக்கூறுக்கு பெயரிடும் முறையைத் தெளிவாகக் காண்போம்.

செய்முறை:

(i) சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் இணைந்திருக்கும் நான்கு வெவ்வேறு தொகுதிகளைக் கண்டறிந்து, வரிசைக்கிரம விதியைப் பின்பற்றி, இத்தொகுதிகளுக்கு வரிசைக்கிரமம் தரப்படுகிறது.

(ii) மிகக் குறைந்த அல்லது கடைசி வரிசைக்கிரமமுடைய தொகுதி நமது கண்பார்வையிலிருந்து அதிக தொலைவில் இருக்குமாறு வைத்து சேர்மம் உற்றுநோக்கப்பட்டு, பிறதொகுதிகளின் அமைப்பு ஆராயப்படுகிறது.

இவ்வாறு ஆராயும்போது, வரிசைக்கிரமம் அதிகமுடைய தொகுதியிலிருந்து அதற்கு அடுத்தாற்போல குறைந்த வரிசைக்கிரமம் உடைய தொகுதிக்கு வரவேண்டும். பின்னர் இதைவிட குறைந்த வரிசைக்கிரமம் உடைய தொகுதிக்கு வரும்போது, நமது கண் வலப்புறமாக (சுடிகாரச் சுற்று போல்) சுழன்றால், சேர்மம் R - என்ற (லத்தீன்: Rectus = வலப்புறம்) அணு வரிசைக்கிரமம் (configuration) கொண்டிருக்கும். மாறாக, கண் இடப்புறமாக (சுடிகாரச் சுற்றுக்கு எதிராக) சுழன்றால் சேர்மம் S - என்ற (லத்தீன்: Sinister = இடப்புறம்) அணு வரிசைக்கிரமம் கொண்டுள்ளது.

ஒரு எளிய கரிமச் சேர்மம் Cabcd -யைக் கருதுவோம். அணுக்களின் வரிசைக்கிரமம் $a > b > c > d$ என இருக்கட்டும். மிகக் குறைந்த வரிசைக் கிரமம் உடைய d -யை கண்பார்வைக்கு அதிக தொலைவில் வைத்தபின் பிறதொகுதிகளை $a \rightarrow b \rightarrow c$ என ஆராயும் போது வலப்புறமாக கண்பார்வை சுழலுமானால், சேர்மம் R - வகையைச் சார்ந்தது. மாறாக $a \rightarrow b \rightarrow c$ என்பது இடப்புறமாக கண்ணை சுழலச் செய்தால் சேர்மம், S - வகையிலானது.

எடுத்துக்காட்டுகள்:

(i) புரோமோகுளோரோ அயோடோ மீத்தேன். $C^*H(Br)ClI$. இச் சேர்மத்தின் வரிசைக்கிரமம்:

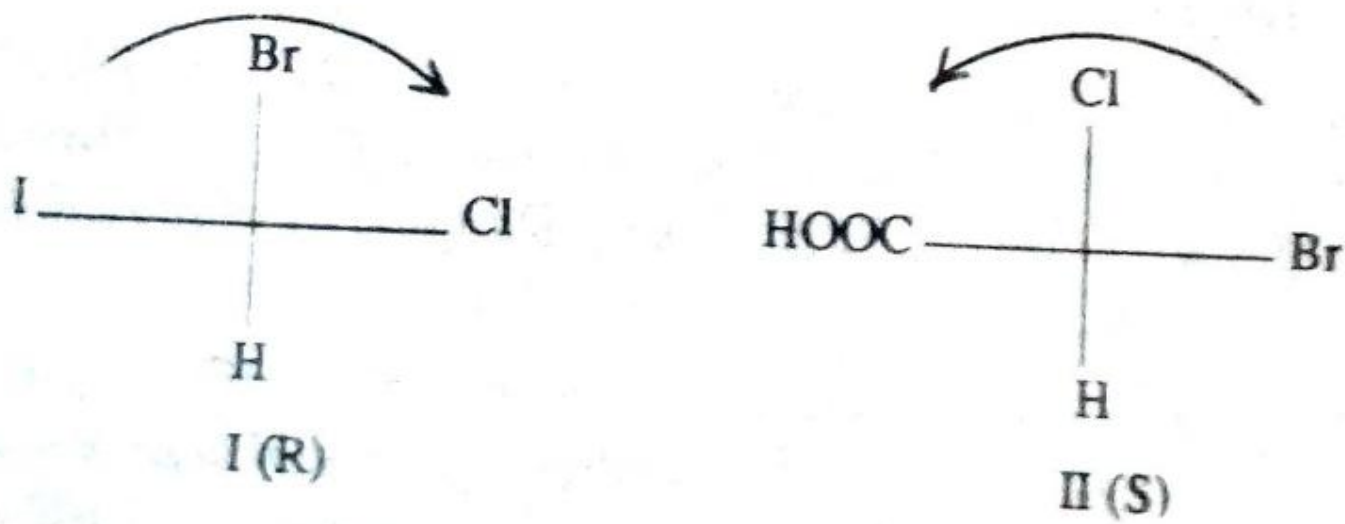
$a = I; b = Br; c = Cl; d = H$

எனவே, இச்சேர்மம் (I)R - வகையைச் சார்ந்தது.

(ii) புரோமோகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம், $BrCl C^*HCOOH$.

இச்சேர்மத்தில் காணப்படும் வரிசைக்கிரமம்.

$a = Br; b = Cl; c = C; d = H$

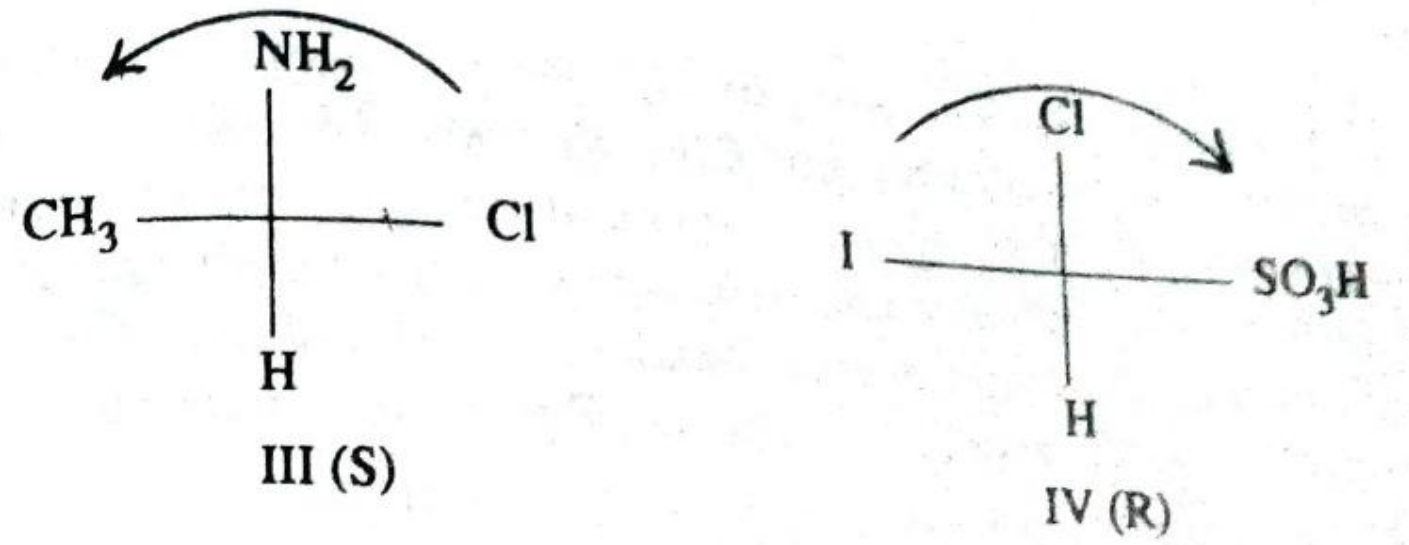


எனவே, இச்சேர்மம் (II)S - வகையைச் சேர்ந்தது.

வரிசைக்கிரம விதிகள்:

(1) சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவிலிணைக்கப்படும் நான்கு மாறுபட்ட அணுக்களின் வரிசைக்கிரமம், அவற்றின் அணு எண்ணப் பொருத்ததாகும். உயர்ந்த அணுஎண்ணையுடைய அணு முதலிடத்தைப் பெறும்.

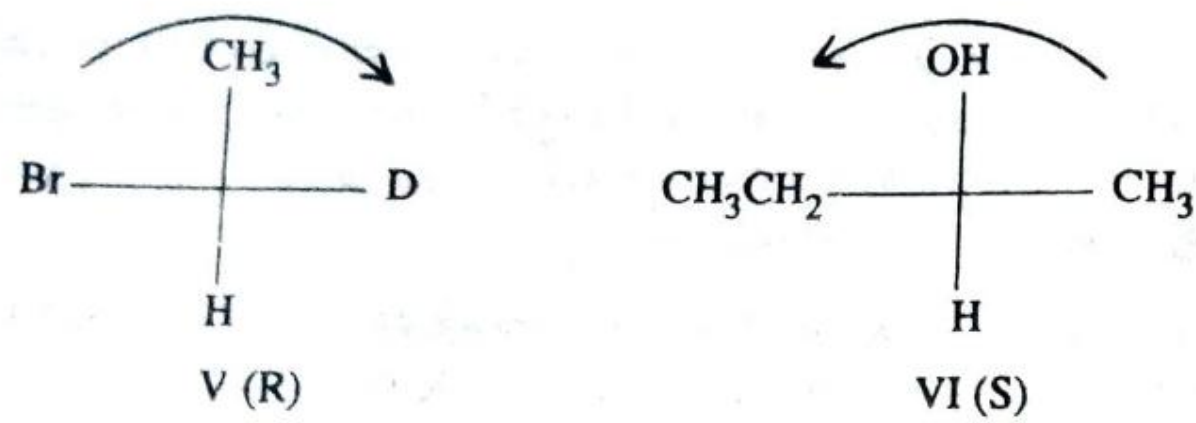
சான்றாக, 1-குளோரோ அமினோபுத்தேன், $CH_3C^*H(NH_2)Cl$, என்ற சேர்மத்தில் (III) வரிசைக்கிரமம், $Cl \rightarrow N \rightarrow C \rightarrow H$.



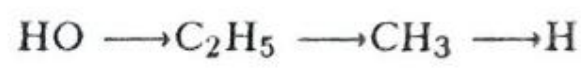
இவ்வாறே, குளோரோ அயோடோ மீத்தேன் சலபோனிக் அமிலத்தில் (IV) காணப்படும் வரிசைக்கிரமம், $I \rightarrow Cl \rightarrow S \rightarrow H$.

(2) சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் ஒரு தனிமத்தின் இரண்டு ஐசோடோப்புகள் இணைக்கப்பட்டிருந்தால், அவற்றுள் அதிக அணுநிறையுடைய தனிமம் முதலாவதாகவும், குறைந்த அணுநிறையுடையதை அதற்கு அடுத்தாற்போலவும் எழுதவேண்டும். சான்றாக, α - டுட்மரியோபுத்தேன் புரோமைடு (V) என்ற சேர்மத்தில் காணப்படும் வரிசைக்கிரமம், $Br \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow H$.

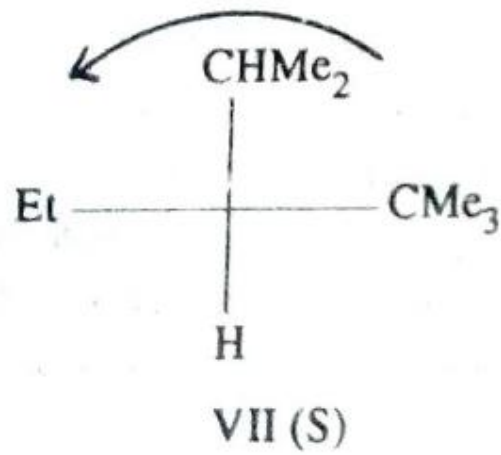
(3) சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் ஒரே அணு பல எண்ணிக்கையில் இணைந்திருந்தால், முதலாம் விதியைப் பயன்படுத்தி வரிசைக்கிரமத்தை எழுதுவது சிரமம். அதற்கு தீர்வுகாண இவ்வாறு இணைந்திருக்கும், முதலாம் அணுவின் இணைந்திருக்கும், பிற அணுக்களைக் கருதவேண்டும். சான்றாக, ஈரிணைய பூட்டைல் ஆல்கஹால் (VI) உடன் CH_3 மற்றும் C_2H_5 தொகுதிகளிடையிலான வரிசைக்கிரமம் பின்வருமாறு தீர்மானிக்கப்படுகிறது.



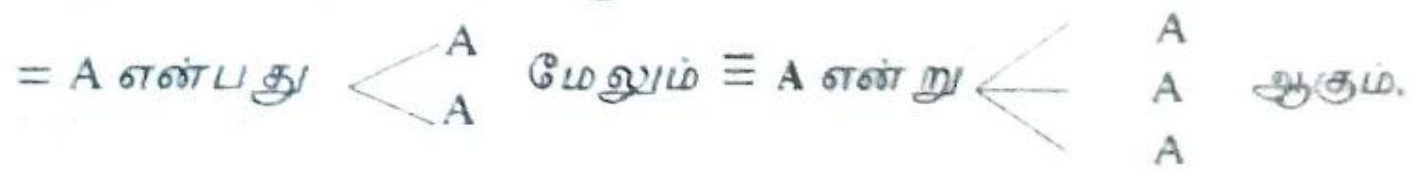
மீத்தைல் (CH_3) தொகுதியின் இரண்டாம் அணுக்கள் H, H, H ஆகும். ஆனால், ஈத்தைல் C_2H_5 தொகுதியின் இரண்டாம் அணுக்கள், C, H, H ஆகும். கார்பன் அணு, ஹைட்ரஜன் அணுவை விட அதிக அணு எண் கொண்டிருப்பதால் ஈத்தைல் தொகுதியே, மீத்தைல் தொகுதியைவிட உயர் வரிசைக்கிரமம் கொண்டுள்ளது. எனவே இச்சேர்மத்தின் வரிசைக்கிரமம்.



இவ்வாறே, சேர்மம் (VII) S - வகையைச் சேர்ந்தது. ஏனெனில் வரிசைக்கிரமம், $\text{C Me}_3 \rightarrow \text{CHMe}_2 \rightarrow \text{Et} \rightarrow \text{H}$ ஆகும். இதில் $\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$.



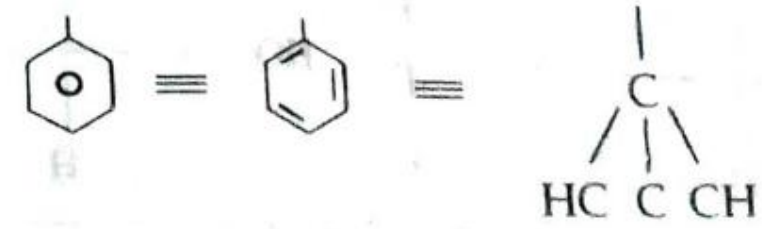
(4) இரட்டைப்பிணைப்பால் அல்லது முப்பிணைப்பால் ஒரு அணு இணைக்கப்பட்டிருந்தால் முறையே அது இரு அணுக்களாலும், மூன்று அணுக்களாலும் இணைக்கப்பட்டிருப்பதாக கருத வேண்டும். அதாவது,



ஆனால், சேர்மத்தில் $\begin{array}{c} \text{A} \\ \diagdown \\ \text{A} \end{array}$ அமைப்பு இருந்தால், இதுவே = A யைவிட முதலிடம் பெறும்.

சான்றாக, கிளிசிரால் ஹைடு, $\text{CH}_2\text{OH C}^*\text{H}(\text{OH})\text{CHO}$ என்ற சேர்மத்தில் சீர்மையற்ற கார்பனுடன் இணைந்துள்ளவை, H, OH, CH_2OH , $\text{CH}=\text{O}$ ஆகும், இவற்றின் வரிசைக்கிரமம், $\text{OH} \rightarrow \text{CH}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}$.

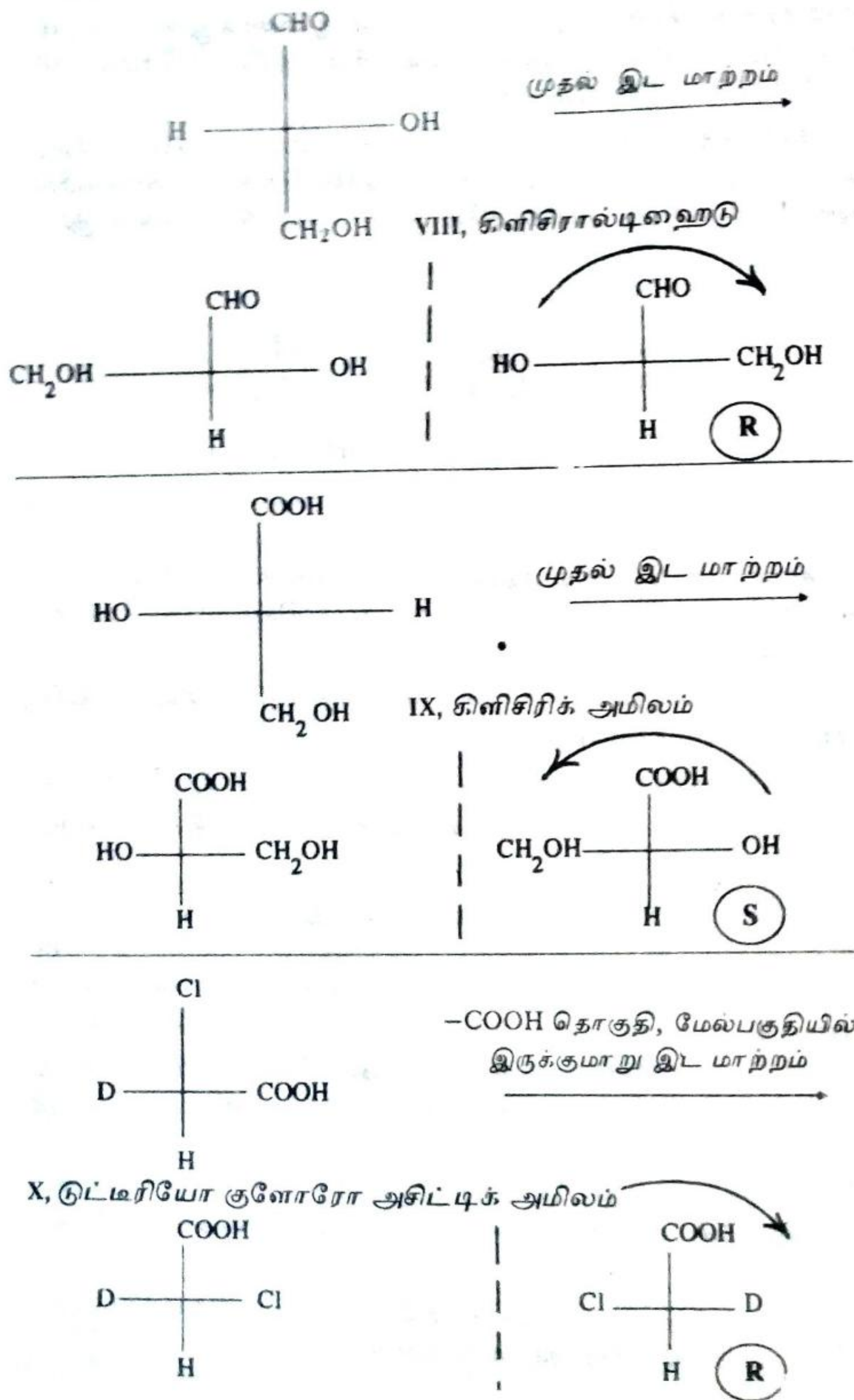
சேர்மத்தில், பினைல் தொகுதி சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டிருந்தால், அதன் கெகுலே அமைப்பில் ஒன்று இணைந்திருப்பதாகவே கருத வேண்டும். அதாவது.



சான்றாக, 2 - மீத்தைல் - 1 - பினைல் புரோப்பனின் என்ற சேர்மத்தில் காணப்படும் வரிசைக்கிரமம், $\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{H}$.

சுரிமச் சேர்மத்தை R - அல்லது S - என பெயரிட கடைப்பிடிக்கப்பட வேண்டிய வழி முறைகள்:

- (1) சேர்மத்தின் மூலக்கூறு வாய்பாட்டை எழுத வேண்டும்.
 - (2) அதன் முப்பரிமாண வடிவமைப்பை விதிகட்டி ஏற்ப எழுத வேண்டும்.
 - (3) அணுக்களை இடமாற்றம் செய்து, குறைந்த வரிசைக்கிரமம் உடைய தொகுதியை முப்பரிமாண வடிவமைப்பின் சீழ்பகுதியில் இருக்குமாறு செய்யவேண்டும். இச்செயலுமுறையால் சேர்மத்தின் பிம்ப அமைப்பு (Enantiomer) கிடைக்கும்.
 - (4) சேர்மத்தின் உண்மை அமைப்பை பெறுவதற்கு, 3-வது படியில் கிடைத்த அமைப்பின் பிம்ப அமைப்பை எழுத வேண்டும்.
 - (5) பின்னர் இவ்வமைப்பிற்கு வரிசைக்கிரம விதிகளைப் புகுத்தி, சேர்மத்தை R - அல்லது S - என இனங்காணவேண்டும்.
- இவ்வழிமுறைகள் பின்வரும் சேர்மங்களில் (VIII to XI) பயன்படுத்தப்பட்டு விளக்கப்பட்டுள்ளன.



புடல் - 2

அல்லீன்கள், ஸ்பைரேன்கள் மற்றும் பைரீனைல் சேர்மங்களின் ஒளிமாற்றியங்கள்

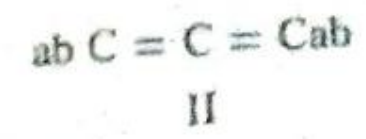
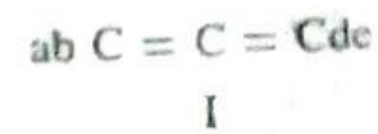
ஒரு சரிமச் சேர்மம் ஒளிமாற்றியப் பண்பைக் கொண்டிருக்க

- (i) போதுமான நிபந்தனை - அச்சேர்மத்தில் ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணு இருக்கவேண்டும்.
- (ii) முக்கியமான நிபந்தனை - சேர்மம் சீர்மை பண்பைக் கொண்டிருக்கலாகாது.

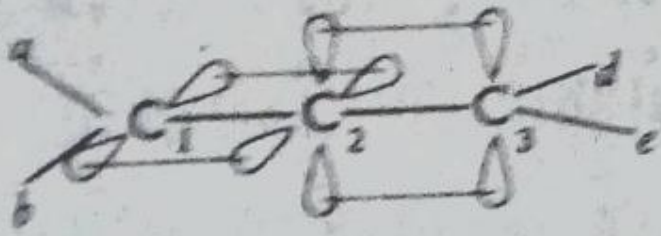
இதன் அடிப்படையில், மீசோ டார்டாரிக் அமிலத்தில் இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் இருந்தபோதிலும், சீர்மைத்தளம் சேர்மத்தில் இருந்ததால், ஒளிமாற்றியப் பண்பைக் கொண்டிருக்கவில்லை என அறிந்தோம்.

இப்பொழுது நாம் படிக்கவிருக்கும் சேர்மங்களில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணு இருக்காது; ஆனால் சேர்மம் சீர்மையற்றதாகத் திகழுவதால் ஒளிமாற்றியப் பண்பைக் கொண்டிருக்கும். அல்லீன்கள் (Allenenes):

அல்லீன் சேர்மங்களின் பொது அமைப்பு:



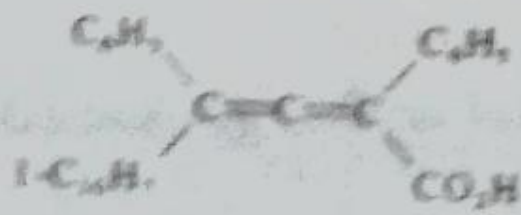
இவற்றின் முப்பரிமாண அமைப்பை ஆராய்ந்தால், இம் மூலக்கூறும், அதன் ஆடி பிம்பமும் மேல் பொருந்தாது என அறியலாம். இவற்றின் முப்பரிமாண அமைப்பை பின்வருமாறு எழுதலாம்.



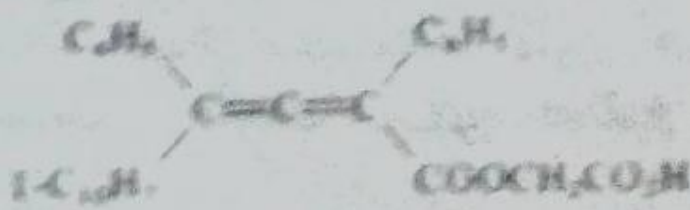
படத்திலிருந்து, C_1 மற்றும் C_3 கார்பன் அணுக்கள் sp^2 -இனக்கலப்பும், C_2 கார்பன் அணு, sp - இனக்கலப்பும் கொண்டுள்ளது. எனவே, C_2 - கார்பன் அணு, ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக உள்ள இரண்டு π -பிணைப்புகளை தருகிறது. படத்தில் π_2 பிணைப்பு, தளத்திற்குச் செங்குத்தாக உள்ளது; π_3 -பிணைப்பு தளத்திலேயே (இணையாக) உள்ளது. C_3 -ல் பிணைக்கப்பட்டு d மற்றும் e தொகுதிகள் தளத்திற்கு செங்குத்தாக உள்ள தளத்தில் இருக்கும்போது, C_1 -ல் பிணைக்கப்பட்ட a மற்றும் b தொகுதிகள் தளத்திலேயே அமைகின்றன. இந்த மூலக்கூறில் சீரமை மையமோ, சீரமை தளமோ இல்லை. ஆதலால், அஸ்லீன் சேர்மம் I-சீரமையற்று இருக்கிறது. ஒளிமாற்றிய பண்பைக் கொண்டுள்ளது. இக்கூற்று, சேர்மம் II-க்கும் பொருந்தும்.

பிற எடுத்துக்காட்டுகள்.

(i) 2 - α - நாய்தல் -1, 3 - டைபீனைல் அஸ்லீன் - 1-கார்பாக்சிலிக அமிலம். இதனை கோலர் குழுவினர் (Kohler et al, 1935) முதலில் கண்டறிந்தனர்.

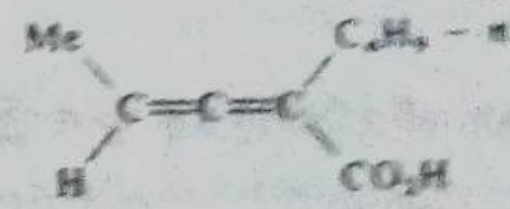


(ii) 2 - α - நாய்தல் -1, 3 - டைபீனைல் அஸ்லீன் - 1-இணைக்காலிக அமில எஸ்டர்.



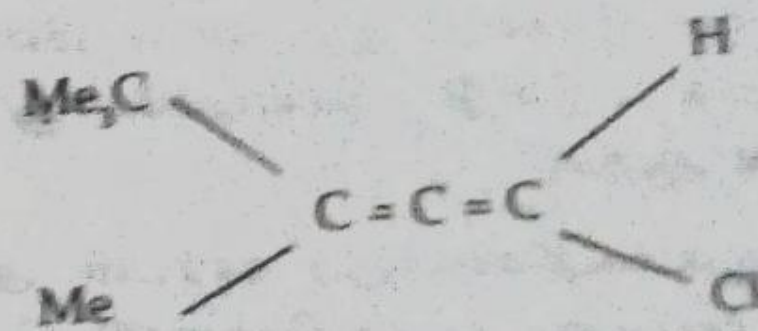
இச்சேர்மத்தையும் கோலர் தயாரித்து ஆராய்ந்தார்.

(iii) வோடிஜ் குழுவினர் (Wotiz et al) 1951-ல் பின்வரும் எளிய அஸ்லீனிக அமிலத்தைத் தயாரித்தனர்.



3 - மீத்தைல் -1-n-பூட்டைல் அஸ்லீன் -1-கார்பாக்சிலிக அமிலம்.

(iv) லாண்டர் குழுவினர் (Landor et al) 1962-ல் பின்வரும் அஸ்லீன் சேர்மத்தைத் தயாரித்து ஆராய்ந்தனர்.

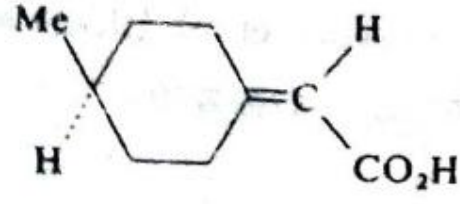


3 - மீத்தைல் -3-மூவினையபூட்டைல் -அஸ்லீன்-1-குளோரைடு.

ஒற்றைப்படையில் இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்ட சேர்மங்கள் வடிவ மாற்றியத்தைக் காட்டும். இரட்டைப்படையில் இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்கள் ஒளியியல் மாற்றியத்தைக் காட்டும்.

இதுவரை இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்ட அஸ்லீன்களின் ஒளியியல் மாற்றியத்தைப் படித்தோம். நகலா குழுவினர் 1961-ல் தான்கு இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்ட சேர்மத்தைத் தயாரித்து அதன் ஒளியியல் மாற்றியத்தை ஆராய்ந்தனர்.

அஸ்லீன்களைப் போன்ற உருவ அமையுடைய சேர்மங்களும் பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளன. என்றாக, 1901-ல் போப் குழுவினர் (Pope et al), 4-மீத்தைல் வளைய நெஞ்சிலியன் -1-அசிடிக் அமிலத்தைத் தயாரித்து ஆராய்ந்தனர்.



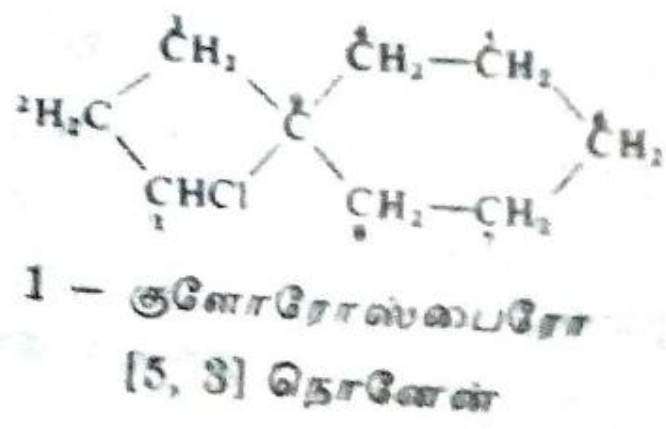
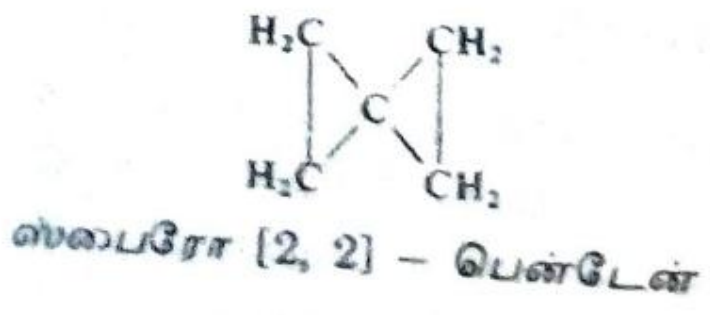
இச்சேர்மத்தில், அல்லீனிலிருந்து ஒரு இரட்டைப் பிணைப் பிற்குப் பதிலாக, ஒரு ஆறுமுனை வளையம் உள்ளது. இச்சேர்மத்திலும் அல்லீனிற்குரிய பொது அமைப்பு தக்கவைத்துக் கொள்ளப்பட்டது.

ஸ்பைரேன்கள் (Spiranes)

அல்லீனில் உள்ள இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளை வளைய அமைப்பால் பதிலீடு செய்யும்போது உருவாகும் சேர்மம், ஸ்பைரேன் ஆகும்.

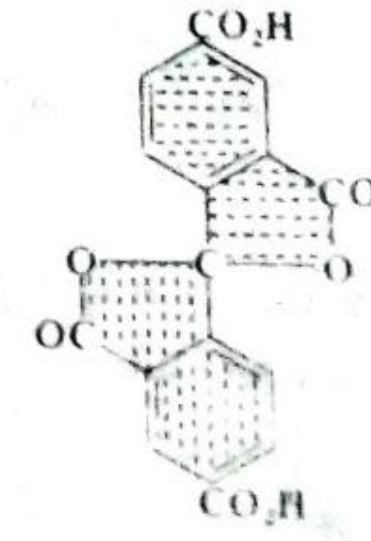
பெயரிடுதல்: மூலக்கூறிலிருக்கும் கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு பெயரிடப்படுகிறது. அவ்வாறு பெயரிடும்போது, பெயருக்கு முன்னால் "ஸ்பைரோ" என்ற சொல் சேர்த்துக் கொள்ளப்படுகிறது. பெயருக்குப்பின் சதுர அடைப்புக் குறியீடுகள் எண்கள் எழுதப்படுகின்றன. இந்த எண்கள், சந்திப்பில் உள்ள கார்பன் அணுவில் இணைந்துள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கிறது.

பதிலீடு தொகுதிகளின் இடமும் எண்ணால் குறிப்பிடப்படுகிறது. இவ்வாறு எண் இடும்போது, சிறிய வளையத்தில் தொடங்கி சந்திப்பு கார்பன் அணுவரை தரப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டுகள்:



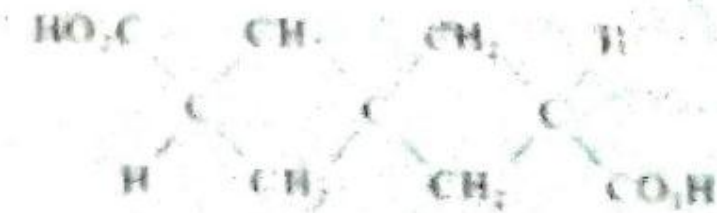
இச்சேர்மங்களை நன்கு ஆராய்ந்தால், இரண்டு வளையங்களும் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக உள்ளது தெரியவரும். எனவே, சேர்மத்தில் தக்க பதிலீட்டு தொகுதிகள் இருந்தால், நிச்சயம் சேர்மம் சீர்மையற்றதாக இருக்கும்; மேற்பொருந்தாத அமைப்புகளையும் தரும். ஒளியியல் மாற்றியமாகத் திகழும். பிற எடுத்துக்காட்டுகள்:

(i) பென்சோபினோன் 2, 2', 4, 4' - டெட்ராசார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் டைலேக்டோன்.

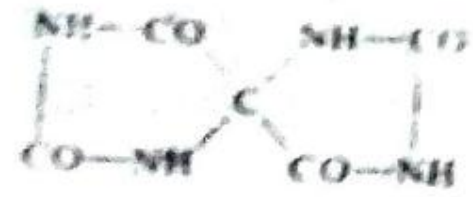


சேர்மத்தில் இருவிதமான உடைந்த கோடுகளைப் பயன்படுத்தி, வளைய அமைப்புகள் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்து நிலையில் இருப்பது விளக்கப்படுகிறது. இதனை 1921-ல் மில்ஸ் மற்றும் நோடர் (Mills and Nodder) தயாரித்து ஆராய்ந்தனர்.

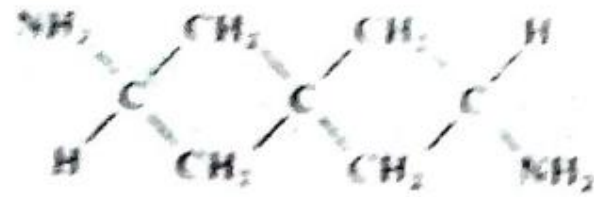
(ii) ஸ்பைரோஹெப்டேன் பெறுதிகள். (பேக்கர் குழுவினர், 1929)



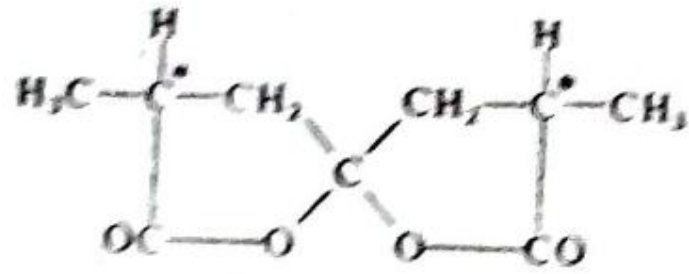
(iii) ஸ்பைரோடைஹைட்ரண்டாயின் (போப் குழுவினர், 1931)



(iv) ஸ்பைரோ டெஹிடேன் பெறுதிகள் (ஜான்சன் குழுவினர், 1932)



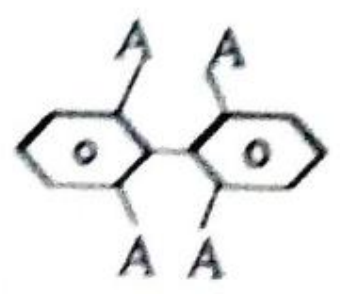
(v) சட்டர் குழுவினர் (Sutter et al, 1935) பின்வரும் ஸ்பைரோன் சேர்மத்தைத் தயாரித்து, ஒளியியல் மாற்றியத்தை வெகுவாக ஆராய்ந்தனர்.



இச்சேர்மத்தில், இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் (*) உள்ளன.

ஸ்பிரீனைல் சேர்மங்கள் (Biphenyl compounds)

ஸ்பிரீனைனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு (C₆H₅)₂ ஆகும். இதன் அமைப்பு வாய்பாடு,



இதில் இரண்டு பென்சீன் வளையங்களும் பொது அச்சில் அமைந்துள்ளன. ஸ்பிரீனைனில் உள்ள நான்கு ஆர்த்தோ இடங்களில் (இவற்றை A குறிக்கின்றது), மூன்று இடங்களில் தகுந்த பதிலீட்டு தொகுதிகள் இருந்தால், அவை ஒளியியல் பண்பைக் கொண்டிருக்கும். அவற்றை பிரித்தெடுக்க முடியும் என சென்னர் குழுவினர் (Kerner et al, 1921) முதலில் எடுத்துரைத்தனர்.

ஸ்பிரீனைல் சேர்மங்கள் ஒளி உமிழ்வும் பண்பைக் கொண்டிருப்பதற்கான திபத்தனைகள்:

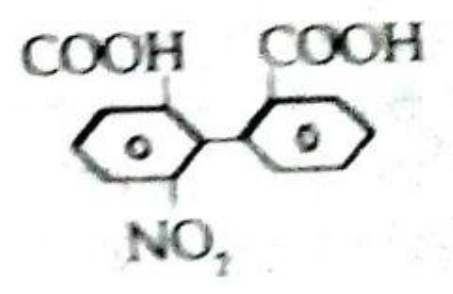
(i) இரண்டு வளையங்களுக்கும் செங்குத்து சீர்மம்தான் இருக்கக்கூடாது.



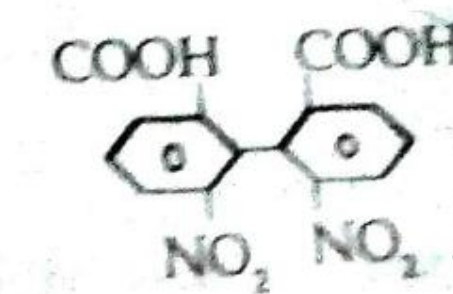
இதன் அடிப்படையில், சேர்மம் I-ஐப் பிரிக்க இயலாது. ஆனால், சேர்மம் II-ஐப் பிரிக்கமுடியும்.

(ii) ஆர்த்தோ இடங்களில் பதிலிடப்படும் தொகுதிகள் உருவில் பெரியதாக இருக்கவேண்டும். அப்போதுதான், அச்சேர்மங்களைப் பிரிக்கமுடியும்.

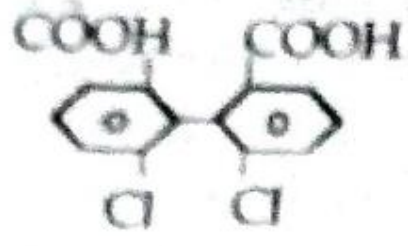
எடுத்துக்காட்டுக்கள்:



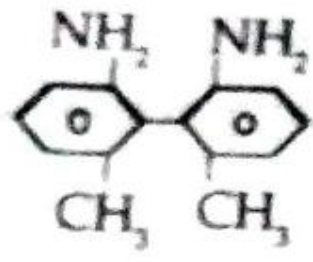
6-நைட்ரோ கைபீனிக் அமிலம்



6, 6'-நைட்ரோ கைபீனிக் அமிலம்



6, 6'-டைகுளோரோ டைபீனிக் அமிலம்

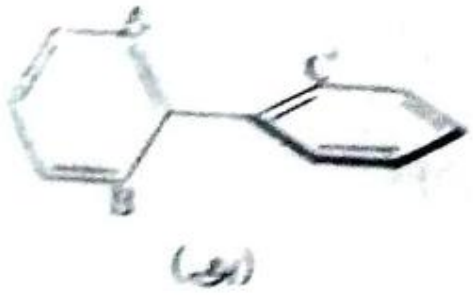


2, 2'-டை அமினோ - 6, 6'-டைமீத்தைல் பைபீனைல்

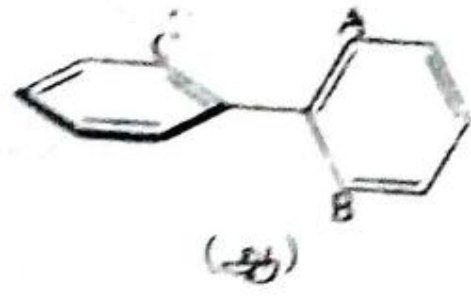
2, 2'-டை அமினோ-6, 6'-டை மீத்தைல்பைபீனைல்.

ஒளியியல் மாற்றியப் பண்பு கொண்டிருப்பதற்கான விளக்கம்:

இரண்டு பென்சீன் வளையங்களை ஒற்றைப் பிணைப்பால் இணைத்தால், இந்த ஒற்றைப் பிணைப்பை அச்சாகக் கொண்டு, தடங்கலின்றி சுழற்றலாம். ஆனால், ஆர்த்தோ இடங்களில் மூன்று பெரிய தொகுதிகள் பதிவிடப்பட்டிருந்தால், கொள்ளிடத் தடை உருவாகி, தடங்கலற்ற சுழற்சி தடைபடும். இதனால், இரண்டு பென்சீன் வளையங்களும் சமதளத்தில் அமையாது. இதன் காரணமாக அமைப்பு (அ), அமைப்பு (ஆ)-வின மீது பொருந்தாது. அதாவது, அமைப்பு (அ) மற்றும் (ஆ) ஒளிமாற்றுக்களாகும்.



(அ)

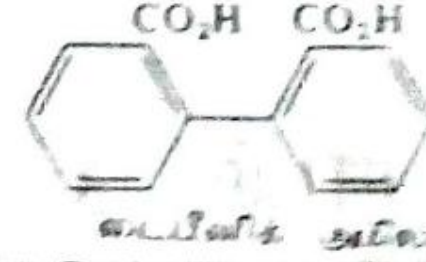


(ஆ)

சேர்மம் (அ)-ல் சேர்மை மையம் இல்லை. தடைப்பட்ட சுழற்சியின் காரணமாக மூலக்கூறு முழுவதுமே சேர்மையற்று உள்ளது.

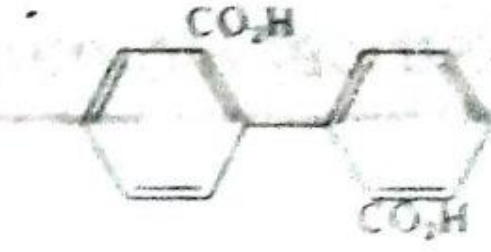
பைபீனைலில் இரண்டு பென்சீன் வளையங்களும் ஒரே அச்சில் உள்ளன. ஒளி மாற்றியப் பண்புடைய பைபீனைல் சேர்மங்களில் வளையங்கள் ஒன்றுக்கொன்று சாய்வாக உள்ளன. இதனால், ஆர்த்தோ இடங்களில் உள்ள உருவில் பெரிய தொகுதிகளுக்கிடையே விலக்கம் மற்றும் கொள்ளிடத்தடை தோன்றுகின்றன. மேலும், சாயவுகோணம், பதிலடப்படும் தொகுதியின் உருவ அளவைப் பொருத்ததாகும். ஆனால், பொதுவாக இதன்மதிப்பு 90° ஆகும். அதாவது, வளையங்கள் அநேகமாக ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக அமைகின்றன. இந்நிலையை அடைவதற்காகவே, ஆர்த்தோ இடங்களில் உருவில் பெரிய தொகுதிகள் பல எண்ணிக்கையில் இருப்பது அவசியம் என வலியுறுத்தப்படுகிறது.

டைபீனிக் அமிலத்தில் இரண்டு வளையங்களும், சமதளத்தில் இருப்பதால், சேர்மத்தில் சேர்மைத்தளம் உள்ளது. எனவே, டைபீனிக் அமிலம் ஒளி சுழற்சி பெற்றிருக்கவில்லை.

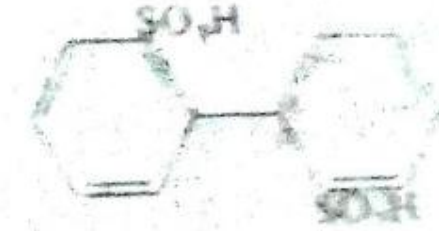


டைபீனிக் அமிலம்

பின்வரும் சேர்மம், சேர்மை மையத்தைக் கொண்டிருப்பதால், ஒளி சுழற்சி பெற்றிருக்கவில்லை.



உருவில் பெரிய இரண்டு தொகுதிகள் மட்டும் ஆர்த்தோ இடங்களில் இருந்தாலும் ஒளிமாற்றியப் பண்பைக் காட்டும் ஏனெனில், இவை காட்டுப்படுத்தப்பட்ட சுழற்சியைத்தரும்.



டைபீனைல் 2, 2'-டைசல்போனிக் அமிலம்

டைபீனைல்சேர்மங்களில், ஒரு பிணைல் தொகுதி மற்றொன்று பொருத்து சுழலும் போது ஒவ்வொரு நிலையும் வெவ்வேறு வடிவ வச அமைப்புகளைக் (conformers) கொண்டிருக்கும்.

வளையமாக இல்லாத சேர்மங்களில் (எ.கா. n -பூட்டேன், 1, 2, -டைகுளோரோ நத்தேன்) போன்றவற்றில் பின்வரும் வடிவ வச அமைப்புகள் இருக்கும்.

- (i) இடையிட்ட வடிவம் (அ) எதிர்வசம் (trans)
- (ii) மறைக்கப்பட்ட வடிவம் (அ) இணைவசம் (cis)
- (iii) நயமான வடிவம் (அ) இடைவசம் (cis or trans)

இவற்றில், ஒன்றை மற்றொன்றாக மாற்ற இயலும்.

ஆனால் பைபீனைல் சேர்மங்களின் சுழற்சி மாற்றுகளைப் பிரிக்க இயலும். இத்தகைய மாற்றுகள் ஆரோப் மாற்றுகள் (atrop-isomerism) எனப்படும். இத்தேற்றப்பாடு, ஆரோப் மாற்றியம் (atrop-isomers) எனப்படும்.

பாடம் - 3

வடிவ மாற்றியங்கள் (Geometrical Isomerism)

எத்தனை மூலக்கூறில் இருக்கும் இரு காட்டன்