அறிமுறைக் கரிம வேதியியல்

ஆர். சரஸ்வதி,
என். சுப்புலட்சுமி,
ஆர். சந்தானலட்சுமி,
என். விஜயதாரா,
எம். திலகவதி.

பதிப்புத்துறை

மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்
மதுரை - 625 021.

அறிமுறைக் கரிம வேதியியல்

ஆர். சரஸ்வதி,
என். சுப்புலட்சுமி,
ஆர். சந்தானலட்சுமி,
என். விஜயதாரா,
எம். திலகவதி.

பதிப்புத்துறை

மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்
மதுரை - 625 021.

பதிப்புத்துறை
மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்
மதுரை - 625 021.

Copy Right
Publications Division
Madurai Kamaraj Univercity
Madurai - 625 021.

பதிப்பு எண் 144

விலை ரூ 190/=

பதிப்பு விவரங்கள்

1. ஆசிரியர்கள்	ஆர். சரஸ்வதி என். சுப்புலட்சுமி ஆர். சந்தானலட்சுமி என். விஜயதாரா எம். திலகவதி வேதியியல் துறை, அருள்மிகு மீனாட்சி அரசினர் மகளிர் கல்லூரி, மதுரை.
2. தலைப்பு	அறிமுறைக் கரிம வேதியியல்
3. பதிப்பு	
அ. இடம்	மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம் மதுரை - 21.
ஆ. பொதுப்பதிப்பாசிரியர்	முனைவர் ம. திருமலை, பதிப்பாளர்
இ. பதிப்பித்தோர்	பதிப்புத்துறை, மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம், மதுரை - 625 021.
ஈ. ஆண்டு	1998
உ. பக்கங்கள்	6 + 586
ஊ. பொருள்	வேதியியல்
எ. படிகள்	500
ஏ. அச்சும் அமைப்பும்	ஜெகன் கம்ப்யூட்டர் மதுரை - 14.

வாழ்த்துரை

பேராசிரியர் கு. ஆளுடையபிள்ளை
துணைவேந்தர்
மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்
மதுரை - 625 021.

ஓர் இனத்தின் பண்பாட்டு அடையாளங்களுள் இன்றியமையாதது அவ்வினத்திற்குரிய தாய்மொழியாகும். எனவே, மொழியைப் பேணுவதும் வளர்ப்பதும் அம்மொழி பேசும் மக்களின் தலையாய கடமையாகும். ஓர் இனத்தின் மொழி வளர, வளர அவ்வினம் பண்பாட்டுத்துறையில் மேன்மையை அடையும். மக்கள் இனம் மேன்மையை நோக்கி உயர உயர மொழி உயரும். எனவே மொழி வளர்ச்சியும் மக்களினத்தின் வளர்ச்சியும் ஒன்றோடு ஒன்று பின்னிப் பிணைந்திருப்பவை. பண்ணும் ஓசையும் போல பழமும் சுவையும் போல ஒன்று கலந்து காணப்படுபவை தான் மொழி வளர்ச்சியும் மக்கள் பண்பாட்டு வளர்ச்சியும்!

இத்தகைய வளர்ச்சி நிலையைக் கருத்தில் கொண்டுதான் தமிழ்ப் புலவர் பெருமக்கள் மொழிக்கு ஆக்கம் சேர்க்கும் புதுவரவாக நூல்கள் எழுதப்படுதல் வேண்டும் என்று வற்புறுத்தினர். இறவாத புது நூல்கள் தமிழ் மொழியில் எழுதப்படல் வேண்டும் என்ற சிந்தனைக்கு இணங்க இன்று பல துறைகளிலும் நூல்கள் எழுதும் முயற்சி மேற்கொள்ளப்பட்டு வருகின்றது.

தமிழக அரசின் மொழிக் கொள்கைக்கு இணங்க, தமிழ் மொழி வாயிலாக உயர்கல்வியைக் கற்பிக்கும் பணி மேற்கொள்ளப்பட்டது. எனவே உயர்கல்விக்குரிய விரிவான தரமான பாடநூல்களைத் தக்க பேராசிரியர்களைக் கொண்டு எழுதுவிக்கும் திட்டம் தமிழக அரசினால் உருவாக்கப்பட்டுள்ளது. தமிழ்நாடு மாநில உயர்கல்வி மன்றம் ஒருங்கிணைத்துச் செயற்படுத்தும் இத்திட்டத்தின் கீழ் மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகத்தில் வணிகவியல், வேதியியல் முதலான பாடங்கட்குரிய நூல்கள் எழுதப்பட்டு வருகின்றன. இவ்வரிசையில் அறிமுறைக் கரிம வேதியியல் என்ற இந்நூல்

வெளிவருகின்றது. உயர்கல்வி பயிலும் மாணவர்களின் தேவையை நிறைவு செய்யும் வகையிலும் அவர்களது மொழித் திறனையும், கற்கும் திறனையும் வளர்க்கும் வகையிலும் இந்நூல் அமைகின்றது. துறைதோறும் துறைதோறும் தமிழுக்கு ஆற்றப்பட்ட தொண்டாகவும் இந்நூல் கருதத்தக்கது.

உயர்கல்விக்குரிய இப்பாட நூல்கள் மாணவர்கட்கு மட்டுமல்லாமல் அறிவுத் தேடலில் ஈடுபடும் பிறருக்கும் பயன்படும் நாளே தமிழ் இனஅறிவு வரலாற்றில் பொன்னாளாகும்.

தமிழ் கூறு நல்லுலகம் இம்முயற்சிகளுக்குத் தக்க ஏற்பினை அளிக்கும் என்று நம்புவோமாக.

கு. ஆளுடையபிள்ளை

பொருளடக்கம்

	பக்கம்
1. கரிமச்சேர்மங்களின் அறிமுகம்	1
2. மூலக்கூறு எடை நிர்ணயித்தல்	42
3. முற்றுப்பொறாத வாய்பாடும் மூலக்கூறு வாய்பாடும்	49
4. அடிப்படைத் தத்துவங்கள்	62
5. அலிஃபாடிக் ஹைடிரோ கார்பன்கள்	86
6. ஹைடிரோ கார்பன்கள்	133
7. அ. சக பிணைப்பில் எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி	161
ஆ. அரோமாட்டிக் பதிலீட்டு வினை	181
8. அலிபாட்டிக் ஹாலைடுகள்	225
9. அரோமோட்டிக் ஹாலஜன் சேர்மங்கள்	278
10. கரிம - உலோகச் சேர்மங்கள்	292
11. ஹைட்ராக்சி சேர்மங்கள்	314
12. ஈதர்கள்	384
13. சல்பர், பாஸ்பரஸ் சேர்மங்கள்	410
14. அலிஃபாடிக் மற்றும் அரோமாடிக் ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்டகளும்	440
15. பல்கரு ஹைடிரோ கார்பன்கள்	508

நூல் தயாரிப்புத்திட்ட ஒருங்கிணைப்பாளர்

முனைவர் ச. சிவசுப்பிரமணியன்
தலைவர், வேதியியல் துறை,
மதுரை காமராசர் பல்கலைக்கழகம்,
மதுரை - 625 021.

1. கரிமச்சேர்மங்களின் அறிமுகம்

சில நூற்றாண்டுகளுக்கு முன்பே வேதிச்சேர்மங்கள், கரிமச் சேர்மங்கள், கனிமச்சேர்மங்கள்என்று அவை கிடைத்த மூலப்பொருட்களைப் பொருத்து இருவகையாகப் பிரிக்கப்பட்டன. கரிமச் சேர்மங்கள் தாவரங்கள், விலங்கினங்கள் முதலிய உயிரினங்களிலிருந்தும், கனிமச்சேர்மங்கள் தாதுக்களிலிருந்தும் பெறப்பட்டன என்று கருதப்பட்டது.

ஏல். லவாய்சியர் என்ற அறிவியல் அறிஞர் தாவரங்கள்,மற்றும் விலங்கினங்களிலிருந்துகிடைக்கும் எல்லாச் சேர்மங்களிலும் கார்பன் உள்ளது என்றும், சில சேர்மங்களில் கார்பனைத்தவிர ஹைடிரஜன், நைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன், போன்ற தனிமங்களும் உள்ளன என்றும் கண்டறிந்தார். பெர்சீலியஸ் என்ற மற்றொரு அறிவியல் அறிஞர் உயிரினங்களிலிருந்து பெறப்பட்டவை கரிமச் சேர்மங்கள் என்றும் கனிமச் சேர்மங்களை உயிரினங்களிலிருந்து பெறமுடியாது என்றும் கருதினார்.

மேலும் அவர் கரிமச் சேர்மங்களுக்கும், கனிமச் சேர்மங்களுக்கும் இடையே திட்டமான வேறுபாடுகள் உள்ளன எனக் கூறினார். கரிமச் சேர்மங்கள் எளிதில் எரியும் தன்மை உடையவை என்றும், வெப்பப் படுத்தினால் அழிந்து விடும் தன்மை உடையவை என்றும்சிக்கலான இயைபு வாய்ந்தவை என்றும் கூறினார். உயிரினங்களிலிருந்து நமக்கு புலனாகாத ஒருவகை ஆற்றலிருந்துதான் கரிமச் சேர்மங்கள் பெறப்பட்டன என்று கருதினார். இதற்கு "உயிர் ஆற்றல் கொள்கை" (Vital force theory) என்று பெயர். உயிர் ஆற்றல் உயிரினங்களிடமிருந்து மட்டுமே பெறமுடியும் வேறு வகையில் பெறமுடியாது என்றும் அப்போது கருதப்பட்டது . எனவே ஆய்வுக் கூடங்களில் தொகுப்பு முறையால் கரிமச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்க முடியாது என்றும் அப்போது நம்பப்பட்டது

1828ல் வோலர் என்ற அறிவியல் அறிஞர் இந்த நம்பிக்கையை முடியடித்தார். உயிரினங்களின் வளர்சிதை மாற்றத்தின் போது கிடைக்கம் யூரியா என்ற கரிமச்சேர்மத்தை, அம்மோனியம் சயனேட்டு (NH_4CNO) என்ற கனிமச் சேர்மத்திலிருந்து தயாரித்தார். இதுவே முதன் முதலில் ஆய்வுக் கூடத்தில் தயாரிக்கப்பட்ட கரிமச் சேர்மம் ஆகும். அம்மோனியம் சயனேட்டைச் சூடுபடுத்தும் போது யூரியா கிடைத்தது.

$$NH_4CNO \xrightarrow{\Delta} NH_2CONH_2$$

அம்மோனியம் சயனேட்டு (கனிமச் சேர்மம்) — யூரியா (கரிமச் சேர்மம்)

பின் 'கோல்ப்' என்பவர் கார்பன், ஹைடிரஜன் ஆக்ஸிஜன் முதலிய தனிமங்களிலிருந்து அசிட்டிக் அமிலத்தையும் 'பெர்த்தலோ' என்பவர் மீத்தேனையும் தொகுத்தனர் ஆய்வுகூட தொகுப்புகளின் விளைவாக உயிர் ஆற்றல் கொள்கை கைவிடப்பட்டது. கரிமச் சேர்மங்களையும் கனிமச் சேர்மங்களைப் போல் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கலாம் என்று உறுதி படுத்தப்பட்டது.

கரிமச்சேர்மங்களின் மூலப்பொருட்கள் (Sources)

கரிமச் சேர்மங்கள் இயற்கை மூலப்பொருள்களிலிருந்தும் செயற்கை முறையில்,ஆய்வுக் கூடத்தில் தொகுப்பு முறையிலும் கிடைக்கின்றன.

இயற்கையில் கிடைக்கும் மூலப்பொருட்கள் :-

1. தாவரங்களிலிருந்தும், விலங்குகளிலிருந்தும் :-

குறிப்பிட்ட தாவர இனங்களிலிருந்து சர்க்கரை, ஸ்டார்ச், செல்லுலோஸ் போன்ற கார்போ ஹைறடிரேட்டுகள், சிட்ரிக் அமிலம், டார்டாரிக் அமிலம், ஆக்ஸாலிக் அமிலம் இண்டிகோ, சாயங்கள், எஸ்டர்கள், எண்ணெய் முதலியன கிடைக்கின்றன குவினைன், மார்பின் போன்ற ஆல்கலாய்டுகளும் தாவரங்களிலிருந்து கிடைக்கின்றன. விலங்குகளிலிருந்து கொழுப்புகள், புரோட்டீன்கள், யூரியா, யூரிக் அமிலம், விட்டமின்கள் மற்றும் ஹார்மோன்கள் கிடைக்கின்றன. விலங்குகளின் எலும்புகளிலிருந்து பிரிடின், குவினலின் போன்றவை கிடைக்கின்றன

எடுத்துக்காட்டாக "சீலே" என்பவர் திராட்சையிலிருந்து "டார்டாரிக்" அமிலத்தையும் புளித்த பாலிலிருந்து "லாக்டிக் அமிலத்தையும்" தனியாகப் பிரித்தெடுத்தார். "செவ்ருவல்" என்பவர் விலங்கு கொழுப்புகளிலிருந்து கொலஸ்ட்ராலையும் "செர்டேனர்" ஓபியத்திலிருந்து மார்பினையும் தனியாகப் பிரித்தெடுத்தனர்

2. மரங்களைச் சிதைத்து வடித்தல்

மரங்களைச் சிதைத்து வடிக்கும் போது ' பைரோலிக்னியஸ் அமிலம்' என்ற பண்படாத அமிலம் கிடைக்கிறது. இவ்வமிலத்தில் மெத்தில் ஆல்கஉறால், அசிட்டோன், அசிட்டிக் அமிலம் முதலிய கரிமச் சேர்மங்கள் உள்ளன.

3. நிலக்கரியிலிருந்து கிடைக்கும் சேர்மங்கள்

நிலக்கரியைச் சிதைத்து வடிக்கும்போது சுட்டகரியும் நிலக்கரித்தாரும் கிடைக்கின்றன. நிலக்கரித்தாரை காய்ச்சி வடிக்கும்போது பென்சீன்,டாலுவின், நாப்தலீன், க்ரெசால், பிரிடின், ஆன்தரஸீன் போன்ற இரு நூறுக்கும் மேற்ப்பட்ட சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன

நிலக்கரித்தாரிலிருந்து பெறப்பட்ட இவ்வகையான அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் சாயங்கள்,மருந்துகள், வாசனைப்பொருட்கள் , வெடிமருந்துகள் பிளாஸ்டிக் முதலிய சேர்மங்களைத் தயாரிக்கும் மூலப்பொருட்களாக அமைகின்றன.

4. இயற்கை வாயுவிலிருந்தும், பெட்ரோலியத்திலிருந்தும்

ஆல்கேன்களும், அவற்றின் பெறுதிகளான மெத்தில்குளோரைடு, மெத்தில் ஆல்கஹால், குளோரோபார்ம், எத்தில் ஆல்கஹால் முதலியனவும் பெட்ரோலியத்தை மூலப் பொருளாகப் பெற்றுள்ளன. பெட்ரோலியம் எரிபொருளாகவும் பயன்படுகிறது. அலிபேட்டிக் சேர்மங்களான மண்ணெண்ணெய்,உராய்வு அமிலங்கள், பெட்ரோல், வாஸ்லின் பாரபின்மெழுகு முதலியன பெட்ரோலியத்திலிருந்து பெறப்படுகின்றன.

5. நொதித்தல்

சில நுண்ணிய கிருமிகளால் ஏற்படும் வேதிவினை நொதித்தல் எனப்படும். எத்தில் ஆல்கஉறால், அமைல் ஆல்கஉறால், அசிட்டிக் அமிலம், டார்ட்டாரிக் அமிலம் முதலியன பெருமளவில் நொதித்தல் முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன

6.தொகுப்பு முறை

பெட்ரோலியத்திலிருந்தும், நிலக்கரித்தாரிலிருந்தும் பல எளிய எரிமச்

சேர்மங்கள் கிடைக்கப் பெறுகின்றன. இவற்றை அடிப்படைச் சேர்மங்களாகக் கொண்டு, அதிக கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட, சிக்கலான பல கரிமச் சேர்மங்கள் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

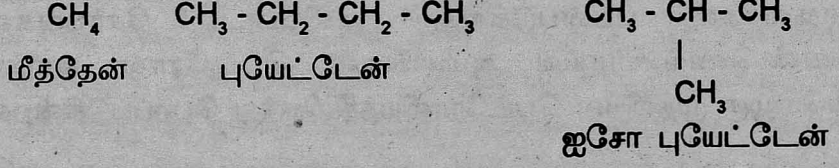
இம்முறையில் விட்டமின்கள், சாயங்கள், மருந்துகள, ஹார்மோன்கள், ரப்பர், பிளாஸ்டிக், வெடிமருந்துகள் முதலியன செயற்கை முறையில் ஆய்வுக் கூடத்தில் தயாரிக்கப்படுகின்றன. தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கப்படும் சேர்மங்கள் இயற்கையில் கிடைப்பதை விட மேம்பாடு உடையவையாக உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, தொகுப்பு முறையில் தாயரிக்கப்படும் சாயங்கள், இயற்கையில் கிடைக்கும் சாயங்களை விட மேம்பட்டவை.

கரிமச்சேர்மங்களை வகைப்படுத்துதல்

கரிமச் சேர்மங்களைக் கீழ்கண்டவாறு வகைப்படுத்தலாம்

1. சங்கிலித்தொடர் சேர்மங்கள்

இதில் நேர் சங்கிலித் தொடர் சேர்மங்கள்,கிளை சங்கிலித் தொடர் சேர்மங்கள் ஆகியவை அடங்கும்.இவை அலிபேட்டிக் சேர்மங்கள் ஆகும் இவ்வகைக்கு எடுத்துக்காட்டு



2. வளையச் சேர்மங்கள்

கரிமச் சேர்மங்கள், நேர் சங்கிலித் தொடராக இல்லாமல்,வளையங்களாக அமைந்திருந்தால்,வளையச்சேர்மங்கள் எனப்படும். ஒரு மூலக்கூறில் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட வளையங்கள் இருந்தால், அது *பல் கண்ணி வளையம்* என்று கூறப்படுகிறது வளையச் சேர்மங்கள் மேலும் ஒத்த இன வளையங்கள்,பல்இனவளையங்கள் என்று இரு வகைப்படும்.

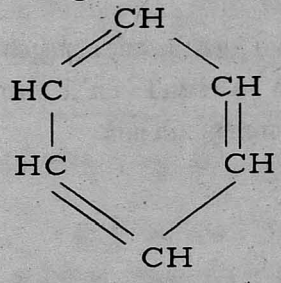
(a) ஒத்த இன வளையச் சேர்மங்கள் (homocyclic or carbocyclic)

ஒத்த இன வளையச் சேர்மங்கள் கார்பன் அணுக்களால் மட்டும் ஆனவை. இவை மேலும் இருவகையாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன.

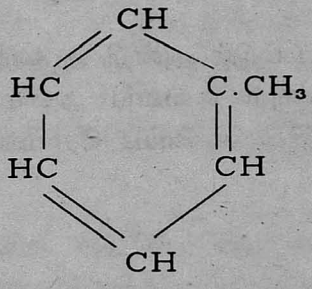
1. அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள்
2. அலி சைக்கிளிக் சேர்மங்கள்

அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் : சேர்மங்கள் வளைய வடிவில் பென்சீன் போல் ஆறு கார்பன்களைப் பெற்றிருந்தால் அவை அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் அல்லது பென்சினாய்டு சேர்மங்கள் என்று கூறப் படுகின்றன. இவை பொதுவாகத் தாவரங்களிலிருந்து பெறப் படுகின்றன. பெரும்பாலும் இவை இனிய நறுமணத்தைப் பெற்றுள்ளன.

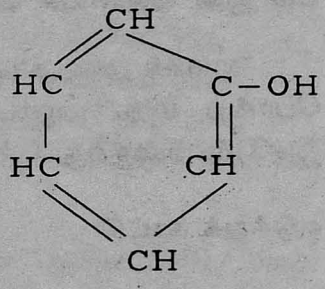
எடுத்துக் காட்டு



பென்சீன்



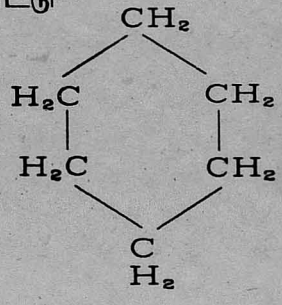
டொலுவின்



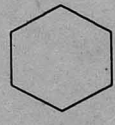
பீனால்

அலிசைக்கிளிக் சேர்மங்கள் அல்லது அலிவளையச் சேர்மங்கள் : இவ்வகைச் சேர்மங்கள் அரோமேட்டிக் சேர்மங்களின் பண்புகளை விட அலிபேட்டிக் சேர்மங்களின் பண்புகளை அதிகமாகப் பெற்றுள்ளன. எனவே, இவை அலிபேட்டிக் சைக்கிளிக் அல்லது அலிசைக்கிளிக் என்று கூறப் படுகின்றன.

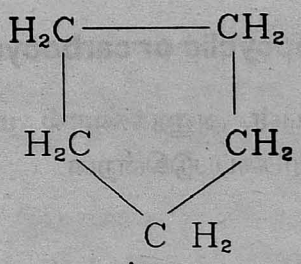
எடுத்துக் காட்டு



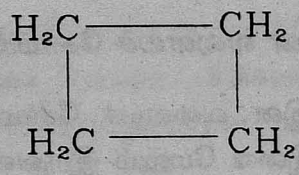
அல்லது



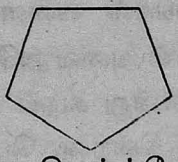
வளைய ஹெக்ஸேன்



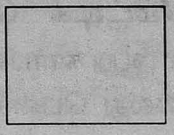
அல்லது



அல்லது



வளைய பென்ட்டேன்

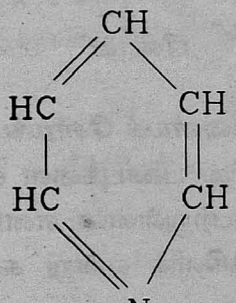


வளைய புயூட்டேன்

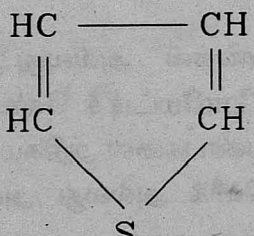
பல் இன வளையச் சேர்மங்கள் (Heterocyclic Compounds)

கார்பன் அணுக்கள் மட்டும் அன்றி, ஆக்ஸிஜன், கந்தகம், நைட்ரஜன் போன்ற மற்ற அணுக்களும் வளைய அமைப்பில் காணப் பட்டால் இச்சேர்மங்களுக்கு, பல் இன வளையச் சேர்மங்கள் என்று பெயர்.

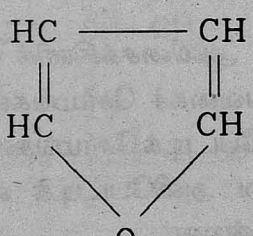
எடுத்துக் காட்டு



பிரிடின்

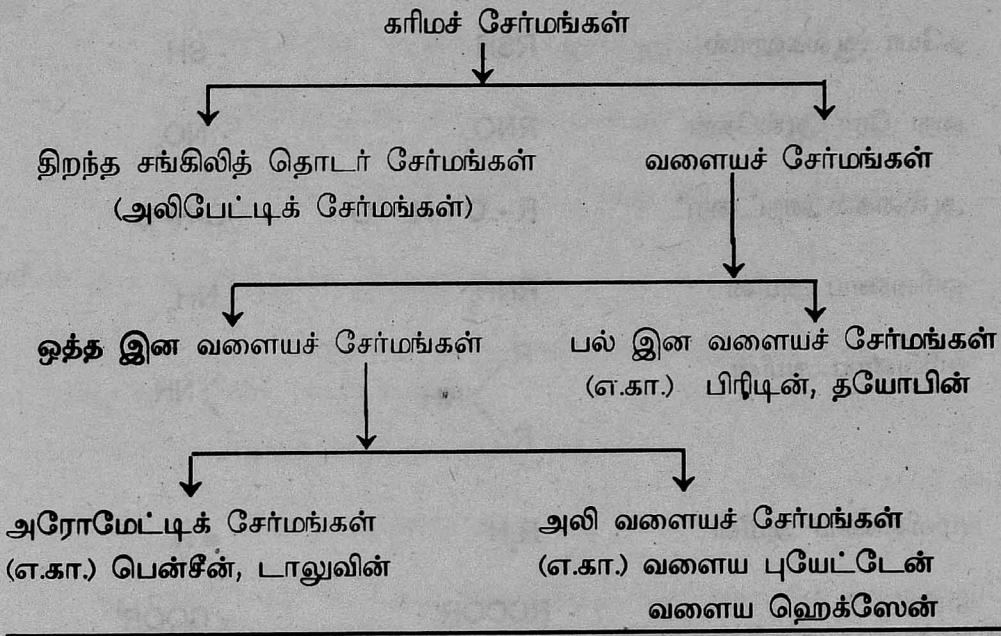


தயோபின்



புயூரான்

கரிமச் சேர்மங்களை வகைப்படுத்துதல்



வினையுறு தொகுதி

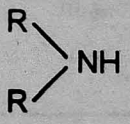
ஒரு கரிமச் சேர்மத்தின் வேதிப் பண்புகளை நிர்ணயிக்கும் அணு அல்லது அணுக்களின் தொகுதி வினையுறு தொகுதி எனப் படும்.

எடுத்துக் காட்டு

$CH_3 CH_2 CHO$ - ஆல்டிஹைடு தொகுதி

பல்வேறு வினையுறு தொகுதிகள்

பெயர்	வாய்பாடு	வினையுறுதொகுதி
ஆல்கஹால்	ROH	- OH
ஆல்டிஹைடு	RCHO	- CHO
கீட்டோன்	RCOR'	- CO

அமிலம்	RCOOH	- COOH
ஈத்தர்	R - O - R'	- O -
தயோ ஆல்கஹால்	RSH	- SH
நைட்ரோ ஆல்கேன்	RNO_2	$- NO_2$
ஆல்கைல் நைட்ரைட்	R - O - N = O	-O-N=O
ஓரிணைய அமீன்	RNH_2	$- NH_2$
ஈரிணைய அமீன்		
மூவிணைய அமீன்	R_3N	≡ N
எஸ்ட்டர்	RCOOR'	- COOR'
சையனைடு அல்லது நைட்ரைல்	RCN	- C ≡ N
ஐசோ நைட்ரைல்	R - NC	$-N\overrightarrow{=}C$
அமில அமைடு	$R - CONH_2$	$-CONH_2$

ஓரின படி வரிசை (Homologous Series)

கரிமச் சேர்மங்களின் வேதிப் பண்புகள் அவற்றில் உள்ள வினையுறு தொகுதிகளைப் பொருத்தே அமைகின்றன. சேர்மத்தின் மற்ற பகுதிகள் அவற்றின் உருகு நிலை, கொதி நிலை, அடர்வு முதலிய இயற்பியல் பண்புகளைப் பாதிக்கின்றன. ஒரே மாதிரியான வினையுறு தொகுதிகளையுடைய அனைத்துச் சேர்மங்களும் ஒரே வகையைச் சேர்ந்ததாகும். இவை ஓரின படி வரிசை எனப் படுகின்றன. ஒரே வகையைச் சேர்ந்த கரிமச் சேர்மங்களை அவற்றின் மூலக்கூறு எடையின் ஏறு வரிசையில் அடுக்கும் போது ஓரினபடி வரிசை கிடைக்கிறது.

எடுத்துக்காட்டு

CH_3OH மெத்தில் ஆல்கஹால்

CH_3CH_2OH எத்தில் ஆல்கஹால்

$CH_3CH_2CH_2OH$ n - புரொப்பைல் ஆல்கஹால்

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ n - புயூட்டைல் ஆல்கஹால்

ஓரின படி வரிசையின் பண்புகள்

1. ஓரின படி வரிசையிலுள்ள சேர்மங்கள் அனைத்திற்கும் ஒரு பொது மூலக்கூறு வாய்ப் பாடு உண்டு.

   எ. காட்டு - ஆல்க்கேன்கள் $C_nH_{2n} + 2$

   n = கார்பன்களின் எண்ணிக்கை

2. படி வரிசையில் காணப் படும் அடுத்தடுத்த சேர்மங்களின் மூலக்கூறு வாய் பாடுகள் ஒரு - CH_2 - தொகுதியால் வேறுபடுகிறது.

3. ஒத்த தயாரிக்கு ம் முறைகளால் படிவரிசையில் உள்ள சேர்மங்கள் பெறப் படுகின்றன.

4. படி வரிசையிலுள்ள சேர்மங்கள் ஒத்த வினையுறுத் தொகுதிகளைப் பெற்றிருப்பதால் அவற்றின் வேதிப்பண்புகளும் ஒத்ததாக இருக்கும்.

5. படி வரிசையிலுள்ள சேர்மங்களின் மூலக்கூறு எடையில் உள்ள வேறுபாடு 14 ஆதலால் இவற்றின் இயற்பியல் பண்புகளில் படிப்படியாக மாற்றம் ஏற்படும்.

கரிமச் சேர்மங்களுக்குப் பெயரிடும் முறை

முதலில் கரிமச் சேர்மங்களின் பெயர்கள் அவை கிடைக்கும் மூலப் பொருட்களின் அடிப்படையில் இடப் பட்டது. (எடுத்துக் காட்டு) மெத்தில் ஆல்கஹால் (மரச் சாராயம்) அசிட்டிக் அமிலம் (வினிகர்) ஆகிய இப்பெயர்கள் சாதாரணப் பெயர்கள் ஆகும்.

கரிமச் சேர்மங்களின் எண்ணிக்கை பெருகிக் கொண்டே போனதால்

அவற்றை முறையாகப் பெயரிடும் ஒரு முறை தேவைப் பட்டது. (International Union of Pure and Applied Chemistry) வகுத்த விதிகள் முறையாகப் பெயரிடுவதற்குப் பயன் படுத்தப் படுகின்றன.

ஒரு வேதிப்பெயர் I . U. P. A. C முறைப்படி மூன்று பகுதிகளாக இருக்கும்.

1. பகுதி 2. கார்பன் தொடர் 3. விகுதி

1. **பகுதி** - பகுதி என்பது ஒரு கரிமச் சேர்மத்தில் **உள்ள வினையுறு** தொகுதி அல்லது மற்ற பதிலீட்டுத் தொகுதிகளின் **இடத்தைக்** குறிக்கும்.

2. **கார்பன் தொடர்** - ஒரு கரிமச் சேர்மத்தில் உள்ள கார்பன் அணுக்களின் தொடர் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும்

3. **விகுதி** - விகுதி என்பது ஒரு கரிமச் சேர்மத்தில் எந்த வினையுறு தொகுதி உள்ளது என்பதைக் குறிக்கும்.

ஆல்க்கேன் அல்லது பாரபின்கள் (நிறைவுற்ற கார்பன்கள்)

இச்சேர்மங்கள் கார்பன், ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொண்டவை. இவற்றின் பொது மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு C_nH_{2n+2} இச்சேர்மங்கள் C - C ஒற்றைப் பிணைப்பால் இணைக்கப் பட்டுள்ளன. இவை 'ஏன்'(ane) என்று முடியும்.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
CH_4	மீத்தேன்	மீத்தேன்
$CH_3 - CH_3$	ஈத்தேன்	ஈத்தேன்
$CH_3 - CH_2 - CH_3$	புரப்பேன்	புரப்பேன்
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	n - புயூட்டேன்	n - புயூட்டேன்
$CH_3 - CH - CH_3$ CH_3	ஐசோ புயூட்டேன்	2 - மெத்தில் புரப்பேன்

ஆல்க்கீன்கள் (Alkenes)

இவ்வகைச் சேர்மங்கள் C_nH_{2n} என்ற பொது வாய்பாட்டால் குறிக்கப் படுகின்றன. இவற்றில் கார்பன், கார்பன் அணுக்களுக்கிடையே இரட்டைப் பிணைப்பு காணப் படுகிறது (C=C) IUPAC பெயரிடும் முறையில் 'ஏன்' என்ற ஆல்கேனின் விகுதிக்குப் பதிலாக "ஈன்" சேர்க்கப் படுகிறது.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
$H_2C = CH_2$	எத்திலீன்	ஈத்தீன்
$H_3C - CH = CH_2$	புரப்பிலீன்	புரப்பீன்
$H_3C - CH_2 - CH = CH_2$	1-புயூட்டிலீன்	1-புயூட்டீன்
$H_3C - CH = CH - CH_3$	2-புயூட்டிலீன்	2-புயூட்டீன்
$H_3C - C(CH_3) = CH_2$	ஐசோ புயூட்டிலீன்	2 - மெத்தில் புரப்பீன்

ஆல்க்கைன்கள் (Alkynes)

இவ்வகைச் சேர்மங்கள் $C_nH_{2n} - 2$ என்ற பொதுவான வாய்பாட்டைப் பெற்றுள்ளன. இவற்றில் கார்பன், கார்பன் அணுக்களுக் கிடையே முப்பிணைப்பு காணப்படும். IUPAC பெயரிடும் முறையில் 'ஏன்' என்ற விகுதிக்குப் பதிலாக 'ஐன்' (yne) விகுதியைச் சேர்க்கிறோம்.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
$HC \equiv CH$	அசிட்டிலீன்	ஈத்தைன்
$H_3C - C \equiv CH$	மெத்தில் அசிட்டிலீன்	புரப்பைன்
$H_3C - C \equiv C - CH_3$	டைமெத்தில் அசிட்டிலீன்	2-புயூட்டைன்
$H_3C - CH_2 - C \equiv CH_3$	எத்தில் அசிட்டிலீன்	1-புயூட்டைன்

ஆல்க்கைல் தொகுதி (Alkyl Groups)

ஆல்க்கேன்களில் இறுதியில் இணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை நீக்கி ஆல்க்கைல் தொகுதி பெறப்படும். இவைகளுக்குப் பெயரிடும் போது "ஏன்" க்கு பதிலாக "ஐல்" (yll) சேர்க்கப் படுகிறது.

CH_4 — மீத்தேன்

CH_3 — மெத்தில்

$CH_3 - CH_3$ — ஈத்தேன்

$CH_3 - CH_2$ — எத்தில்

கிளைத் தொடர் ஆல்கைல் தொகுதிகளை, நடுவிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜனை நீக்கிப் பெற இயலும். எடுத்துக் காட்டாக மூன்று கார்பன் அணுக்களுள்ள ஆல்கைல் தொகுதிகள் இரண்டு வகை உள்ளன.

$CH_3 - CH_2 - CH_3$
புரப்பேன்

(i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 -$
n - புரப்பைல்

(ii) H_3C \
/ CH
H_3C
ஐசோ புரப்பைல்

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
புயூட்டேன்

(i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2$
n - புயூட்டைல்

(ii) $CH_3 - CH - CH_2$
|
CH_3
ஐசோ புயூட்டைல்

CH_3
|
$H_3C - CH - CH_3$
ஐசோ புயூட்டேன்

(iii) CH_3
|
$H_3C - C -$
|
CH_3
மூவினைய புயூட்டைல்

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

பென்ட்டேன்

(i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$

பென்ட்டைல் அல்லது அமைல் தொகுதி

(ii) $CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2 -$

ஐசோ பென்ட்டைல்

(iii) $(C_2H_5)_2CH -$

1 எத்தில் புரொப்பைல்

(iv) $C_3H_7CH(CH_3) -$

1 மெத்தில் புயூட்டைல்

(v) $(CH_3)_2CH(C_2H_5) -$

மூவினைய பென்ட்டைல்

ஆல்கைல் ஹாலைடுகள்

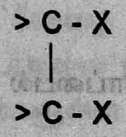
இச்சேர்மங்கள் பொதுவாக RX எனக் குறிப்பிடப்படுகிறது. R-ஆல்கைல் தொகுதியையும் X = F,Cl, Br, Iயும் குறிக்கிறது.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
CH_3Cl	மெத்தில் குளோரைடு	குளோரோ மீத்தேன்

$CH_3.CH_2Br$	எத்தில் புரோமைடு	புரோமோ ஈத்தேன்
$CH_3.CH_2.CH_2.I$	புரொப்பைல் அயோடைடு	1- அயோடோ புரப்பேன்
$CH_3-CHI-CH_3$	ஐசோபுரொப்பைல் அயோடைடு	2-அயோடோ புரப்பேன்

இரு ஆல்கைல் ஹாலைடுகள்

ஆல்க்கேன்களில் உள்ள இரண்டு ஹைடிரஜன் அணுக்கள், இரண்டு ஹாலஜன் அணுக்களால் பதிலீடு செய்யப்படும் போது இரு ஆல்கைல் ஹாலைடுகள் கிடைக்கின்றன. இதன் பொது மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_nH_{2n}X_2$



இரண்டு ஹாலஜன்கள் வெவ்வேறு கார்பன் அணுக்களில் உள்ளன.



இரண்டு ஹாலஜன்களும் ஒரே கார்பன் அணுவில் உள்ளன.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
CH_2-Br CH_2-Br	எத்திலீன் புரோமைடு	1,2 - டை புரோமோ ஈத்தேன்
CH_2-I CH_2-I	எத்திலீன் அயோடைடு	1,2 - டை அயோடோ ஈத்தேன்
CH_3 $CHBr_2$	எத்திலிடீன் புரோமைடு	1,1 - டை புரோமோ ஈத்தேன்
CH_3 $CHCl_2$	எத்திலிடீன் குளோரைடு	1,1 - டை குளோரோ ஈத்தேன்

மூவால்கைல் ஹாலைடுகளும் நான் ஆல்கைல் ஹாலைடுகளும்

ஆல்க்கேன்களிலுள்ள ஹைடிரஜன் அணுக்களில் மூன்று அல்லது நான்கு அணுக்கள் ஹாலஜன் அணுக்களால் பதிலீடு செய்யப் பட்டால் அவற்றிற்கு மூவால்கைல் ஹாலைடு பெறுதிகள் என்றும், நான் ஆல்சைல் ஹாலைடு பெறுதிகள் என்றும் பெயர்.

இவற்றின் பொது மூலக்கூறு வாய்பாடு முறையே : $C_nH_{2n-1}X_3$ம் $C_nH_{2n-2}X_4$ம் ஆகும்.

$CHCl_3$ குளோரோபார்ம் அல்லது ட்ரை குளோரோ மீத்தேன்

CHI_3 அயோடோ பார்ம் அல்லது ட்ரை அயோடோ மீத்தேன்

CCl_4 கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு அல்லது டெட்ரா குளோரோ மீத்தேன்

ஒரு ஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால் அல்லது ஆல்கனால்

ஆல்க்கேன்களின் ஹைட்ராக்ஸி பெறுதிகள் ஆல்கஹால்களாகும். ஆல்க்கேன்களில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜனுக்குப் பதிலாக ஒரு ஹைட்ராக்ஸி தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் அவை மோனோ ஹைட்ரிக் ஆல்கஹால்கள் ஆகும். இவற்றின் பொது மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_nH_{2n+1}OH$ அல்லது ROH. இதிலிலுள்ளவினையுறுதொகுதி-OH

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
CH_3OH	மெத்தில் ஆல்கஹால்	மெத்தனால்
C_2H_5OH	எத்தில் ஆல்கஹால்	எத்தனால்
C_3H_7OH	புரொப்பைல் ஆல்கஹால்	புரப்பனால்
C_4H_9OH	புயூட்டைல் ஆல்கஹால்	புயூட்டனால்
$CH_3CH_2CH_2OH$	n - புரொப்பைல் ஆல்கஹால்	1 புரப்பனால்
$CH_3CHOHCH_3$	ஐசோ புரொப்பைல் ஆல்கஹால்	2 - புரப்பனால்

$CH_2 = CHOH$ வினைல் ஆல்கஹால்

$CH_2 = CH - CH_2OH$ அல்லைல் ஆல்கஹால் 2 - புரப்பீன் - 1 - ஆல்

இரு ஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்கள், கிளைக்கால் அல்லது ஆல்க்கேன் டையால்

இவை ஆல்க்கேன்களின் பெறுதிகளாகக் கருதப் படுகின்றன. இவை இரு ஹைட்ராக்ஸி தொகுதியைப் பெற்றவை. இவற்றின் விகுதி 'டையால்' என்று முடியும்.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
CH_2OH | CH_2OH	எத்திலீன் கிளைக்கால்	1, 2 ஈத்தேன் டையால்
CH_3CHOH | CH_2OH	புரப்புலீன் கிளைக்கால்	1,2 புரப்பேன் டையால்

மூஹைடிராக்ஸி ஆல்கஹால்கள் அல்லது ஆல்க்கேன் ட்ரையால்கள்

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
CH_2OH | $CHOH$ | CH_2OH	கிளிசரால்	1,2,3 - புரப்பேன்ட்ரையால்

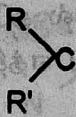
ஈத்தர்கள் அல்லது ஆல்காக்ஸி ஆல்க்கேன்கள்

ஈத்தர்களின் பொது மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு R-O-R இதில் -O- என்பது வினையுறு தொகுதியாகும். ஈத்தரில் உள்ள இரண்டு ஆல்க்கைல் தொகுதியும் ஒரே மாதிரியாக இருந்தால் அவை "எளிய" ஈத்தர்கள் என்றும், இரண்டு

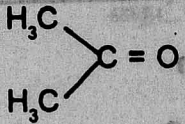
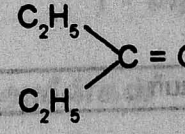
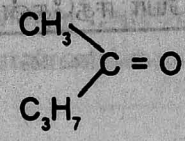
ஆல்க்கைல் தொகுதிகள் வெவ்வேறாக இருந்தால் அவை "கலப்பு" ஈத்தர்கள் என்றும் கூறப்படுகின்றன.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
CH_3-O-CH_3	மெத்தில் ஈத்தர் அல்லது டை மெத்தில் ஈத்தர்	மீதாக்ஸி மீத்தேன்
C_2H_5-O-C_2H_5	எத்தில் ஈத்தர்	ஈத்தாக்ஸி ஈத்தேன்
C_2H_5-O-CH_3	எத்தில் மெத்தில் ஈத்தர்	மீதாக்ஸி ஈத்தேன்

கீட்டோன்கள் அல்லது ஆல்கனோன்கள்

கீட்டோன்களின் பொது வாய்பாடு  கீட்டோன்களின்

வினையுறு தொகுதி >C=O ஆகும். ஈத்தர்களில் இருப்பதைப் போல் எளிய கீட்டோன்களாகவும் இருக்கும். அல்லது கலப்பு கீட்டோன்களாகவும் இருக்கும். கீட்டோன்களின் பெயர்களின் விகுதி "ஓன்" (One)ல் முடியும்.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
	டை மெத்தில் கீட்டோன் அல்லது அசிட்டோன்	புரப்பனோன்
CH_3 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3 	டை எத்தில் கீட்டோன்	3- பென்டனோன்
CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3 	மெத்தில் புரொப்பைல் கீட்டோன்	2 - பென்டனோன்

தயோ ஆல்கஹால்கள் அல்லது தயால்கள் அல்லது மெர்கேப்டான்கள்

தயோ ஆல்கஹாலின் பொது மூலக்கூறு வாய்பாடு R - SH. இதில் - SH தயோ ஆல்கஹாலின் தனித்தன்மை வாய்ந்த தொகுதியாகும். தயோ "ஆல்கஹால்" என்ற விகுதி அவையுள்ள ஆல்கைல் தொகுதியுடன் சேர்க்கப் படுகின்றது. அல்லது "தயால்" என்ற விகுதி ஆல்க்கேனுடன் சேர்க்கப்படுகிறது.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
CH_3SH	மெத்தில் தயோ ஆல்கஹால் அல்லது மெத்தில் மெர்கேப்டான்	மீத்தேன் தயால்
C_2H_5SH	எத்தில் தயோ ஆல்கஹால் அல்லது எத்தில் மெர்கேப்டான்	ஈத்தேன் தயால்
C_3H_7SH	புரப்பைல் தயோ ஆல்கஹால் அல்லது புரப்பைல் மெர்கேப்டான்	புரப்பேன் தயால்
C_4H_9SH	புயூட்டைல் தயோ ஆல்கஹால் அல்லது புயூட்டைல் மெர்கேப்டான்	புயூட்டேன் தயால்

தயோ ஈத்தர்கள் அல்லது ஆல்கைல் சல்பைடுகள்

இதன் பொது மூலக்கூறு வாய்பாடு R-S-R இதில் -S - என்பது இதன் தனித்தன்மை வாய்ந்த தொகுதியாகும். ஈதர்களிலுள்ள -O- தொகுதி -S- தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப் படுகிறது.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
$CH_3 - S - CH_3$	மெத்தில் தயோ ஈத்தர்	மெத்தில் தயோ மீத்தேன்
$C_2H_5 - S - C_2H_5$	எத்தில் தயோ ஈத்தர்	எத்தில் தயோ ஈத்தேன்

ஆல்க்கைல் நைட்ரைட்

இத்தொகுதியின் பொது மூலக்கூறு வாய்பாடு R - O - N = O. இதில் - O -N = O என்பது வினையுறு தொகுதியாகும். இதிலுள்ள நைட்ரஜன் மூன்று இணைதிறன் கொண்டது.

$CH_3 - O - N = O$ மெத்தில் நைட்ரைட்

$C_2H_5 - O - N = O$ எத்தில் நைட்ரைட்

$C_3H_7 - O - N = O$ புரப்பைல் நைட்ரைட்

நைட்ரோ பாரபீன்கள் அல்லது நைட்ரோ ஆல்க்கேன்கள்.

இவை பாரபீன்களின் நைட்ரோ பெறுதிகளாகக் கருதப் படுகின்றன.

இவற்றின் பொது மூலக்கூறு வாய்பாடு $R - NO_2$ இதில் $- NO_2$ தொகுதி வினையுறு தொகுதி.

நைட்ரோ தொகுதியிலுள்ள நைட்ரஜன் ஐந்து இணைதிறன் பெற்றது.

$CH_3 - NO_2$
நைட்ரோ மீத்தேன்

$C_2H_5 - NO_2$
நைட்ரோ ஈத்தேன்

$CH_3 - CH_2 - CH_2(NO_2)$
1 - நைட்ரோ புரப்பேன்

$CH_3 - CH(NO_2) - CH_3$
2 - நைட்ரோ புரப்பேன்

அமீன்கள்

அம்மோனியாவின் ஆல்கைல் வழிப் பெறுதிகள் அமீன்கள் ஆகும். இவை ஓரிணைய அமீன்கள், ஈரிணைய அமீன்கள், மூவிணைய அமீன்கள் என்று அம்மோனியாவில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் நீக்கப் படும் எண்ணிக்கையைப் பொருத்து அமையும்.

ஓரிணைய அமீன்கள்

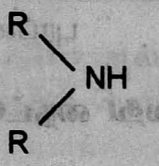
இவற்றின் மூலக்கூறு வாய்பாடு R - NH_2 வினையுறு தொகுதி. -NH_2.

CH_3 - NH_2 C_2H_5 - NH_2 C_3H_7 - NH_2 C_4H_9 - NH_2

மெத்தில் அமீன் எத்தில் அமீன் புரப்பைல் அமீன் புயூட்டைல் அமீன்

ஈரிணைய அமீன்கள்

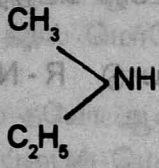
மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு



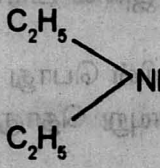
வினையுறு தொகுதி > NH

$(CH_3)_2$ NH

டைமெத்தில் அமீன்



எத்தில் மெத்தில் அமீன்



டை எத்தில் அமீன்

மூவிணைய அமீன்

மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு R_3N வினையுறு தொகுதி ≡N

$(CH_3)_3N$ $(C_2H_5)_3N$

ட்ரை மெத்தில் அமீன் ட்ரை எத்தில் அமீன்

கொழுப்பு அமிலங்கள்

(ஒரு காரத்துவ அமிலம் அல்லது ஒற்றை கார்பாக்சிலிக் அமிலம்)

கொழுப்பு அமிலங்களின் வினைத் தொகுதி -COOH ஆகும். பொது மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு RCOOH ஆகும். ஆல்கேனில் உள்ள "e" விகுதிக்குப் பதிலாக -"ஆயிக்" (oic) சேர்க்க வேண்டும்.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
HCOOH	ஃபார்மிக் அமிலம்	மெத்தனாயிக் அமிலம்

CH_3 COOH	அசிட்டிக் அமிலம்	எத்தனாயிக் அமிலம்
C_2H_5 COOH	புரப்பியானிக் அமிலம்	புரப்பனாயிக் அமிலம்
C_3H_7 COOH	புயூட்டிரிக் அமிலம்	புயூட்டனாயிக் அமிலம்
C_4H_9 COOH	வேலரிக் அமிலம்	பென்ட்டனாயிக் அமிலம்

இரு காரத்துவ அமிலம் அல்லது இரட்டை கார்பாக்சிலிக் அமிலம் அல்லது ஆல்க்கேன் டையாயிக் அமிலம்

இதன் பொது மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_nH_{2n}(COOH)_2$. இரண்டு (COOH) தொகுதிகளும் வினைத் தொகுதிகள் ஆகும்.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
COOH | COOH	ஆக்ஸாலிக் அமிலம்	ஈத்தேன் டையாயிக் அமிலம் அல்லது டை கார்பாக்சிலிக் அமிலம்
CH_2 (COOH)(COOH)	மெலானிக் அமிலம்	புரப்பேன் டையாயிக் அமிலம் அல்லது மீத்தேன் டை கார்பாக்சிலிக் அமிலம்
CH_2 - COOH | CH_2 - COOH	சக்ஸினிக் அமிலம்	புயூட்டேன் டையாயிக் அமிலம் அல்லது 1, 2 - ஈத்தேன் டை - கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம்

இவையாவும் நிறைவுற்ற டை கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்.

நிறைவுறாத டை கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

CH - COOH
\|\|
CH - COOH புயூட்டீன் டையாயிக் அமிலம்

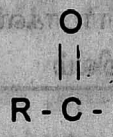
ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது ஆல்கனல்கள்

ஆல்டிஹைடுகள் R.CH = O என்ற பொது மூலக்கூறு வாய்பாட்டால் குறிக்கப் படுகிறது. இதில் - CH = O அல்லது - CHO என்பது வினைத் தொகுதியாகும்.

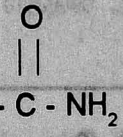
வாய்பாடு		இணையான அமிலம்	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
$HCHO$	$\xrightarrow{O}$	$HCOOH$ பார்மிக் அமிலம்	பார்மால்டிஹைடு	மெத்தனல்
CH_3CHO	$\xrightarrow{O}$	CH_3COOH அசிட்டிக் அமிலம்	அசிட்டால்டிஹைடு	எத்தனல்
C_2H_5CHO	$\xrightarrow{O}$	C_2H_5COOH புரப்பியானிக் அமிலம்	புரப்பினால்டிஹைடு	புரப்பனல்
C_3H_7CHO	$\xrightarrow{O}$	C_3H_7COOH புயூட்டிரிக் அமிலம்	புயூட்டிரால்டிஹைடு	புயூட்டனல்

அமில அமைடுகள்

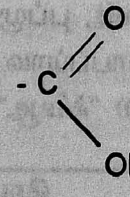
கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தில் உள்ள ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிக்குப் பதிலாக $-NH_2$ தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் அமில அமைடு கிடைக்கும்.



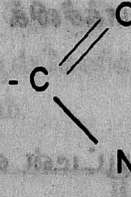
கார்பாக்சிலிக் அமிலம்



அமில அமைடு



கார்பாக்சிலிக் தொகுதி



அமைடோ தொகுதி

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்	தாய் அமிலம்	தாய் ஆல்கேன்
$HCONH_2$	ஃபார்மமைடு	மீத்தனமைடு அல்லது ஃபார்மமைடு	HCOOH பார்மிக் அமிலம்	மீத்தேன்
CH_3CONH_2	அசிட்டமைடு	ஈதனமைடு அல்லது அசிட்டமைடு	CH_3COOH அசிட்டிக் அமிலம்	ஈத்தேன்
$C_2H_5CONH_2$	புரப்பியோனமைடு	புரப்பனமைடு	C_2H_5COOH புரப்பியோனிக் அமிலம்	புரப்பேன்
$C_3H_7CONH_2$	புயூட்டரமைடு	புயூட்டேனமைடு	C_3H_7COOH புயூட்டிரிக் அமிலம்	புயூட்டேன்

அமில குளோரைடுகள் அல்லது அசைல் குளோரைடுகள்

அமிலத்தொகுதியான கார்பாக்ஸில் தொகுதியிலிருந்து -OH, தொகுதியை நீக்கி "Cl" தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் அமிலக் குளோரைடு கிடைக்கும். இதன் பொது மூலக்கூறு வாய்பாடு.



இதில்  அசைல் தொகுதியாகும்.

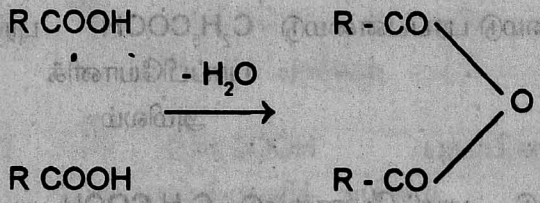
கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்திலுள்ள "யிக் அமிலத்திற்குப்" பதிலாக "யைல் குளோரைடைச்" சேர்க்க வேண்டும்.

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்	தாய் அமிலம்
HCOCl	ஃபார்மைல் குளோரைடு	மெத்தனாயில் குளோரைடு	HCOOH
CH_3 COCl	அசிட்டைல் குளோரைடு	எத்தனாயில் குளோரைடு	CH_3 COOH

C_2H_5 COCl	புரப்பியானைல் குளோரைடு	புரப்பனாயில் குளோரைடு	C_2H_5 COOH
C_3H_7 COCl	புயூட்டிரைல் குளோரைடு	புயூட்டனாயில் குளோரைடு	C_3H_7COOH

அமில நீரிலிகள்

இரண்டு மூலக்கூறு அமிலங்களிலிருந்து ஒரு மூலக்கூறு நீரை நீக்கினால் கிடைக்கும் சேர்மம் அமில நீரிலியாகும்.



அமில நீரிலியின் பொது மூலக்கூறு வாய்பாடு

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்	தாய் அமிலம்
CH_3CO > O < CH_3CO	அசிட்டிக் நீரிலி	எத்தனாயிக் நீரிலி அல்லது அசிட்டிக் நீரிலி	CH_3 COOH
C_2H_5CO > O < C_2H_5CO	புரப்பியானிக் நீரிலி	புரப்பனாயிக் நீரிலி அல்லது புரப்பியானிக் நீரிலி	C_2H_5 COOH

எஸ்டர்கள்

கார்பாக்ஸில் தொகுதியில் உள்ள ஹைடிரஜனுக்குப் பதிலாக ஆல்கைல் தொகுதி பதிலீடு செய்யப் படுகிறது.

RCOOH	R COOR'	- COOR'
கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம்	எஸ்டர்	எஸ்டரின் வினையுறு தொகுதி

வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்	தாய் அமிலம்
$HCOOCH_3$	மெத்தில் ஃபார்மேட்	மெத்தில் மெத்தனாயேட்	HCOOH
CH_3COOCH_3	மெத்தில் அசிடேட்	மெத்தில் எத்தனாயேட்	CH_3COOH
$C_2H_5COOC_2H_5$	எத்தில் புரப்பியோனேட்	எத்தில் புரப்பனாயேட்	C_2H_5COOH
$C_3H_7COOC_2H_5$	எத்தில் புயூட்டிரேட்	எத்தில் புயூட்டனாயேட்	C_3H_7COOH

ஆல்க்கைல் சயனைடுகள் அல்லது நைட்ரைல்கள் அல்லது கார்போ நைட்ரைல்கள்

ஆல்க்கைல் சயனைடின் வினையுறு தொகுதி -CN அல்லது $-C \equiv N$ இவற்றின் பொது மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு R - CN அல்லது $R - C \equiv N$ அமிலத்திலுள்ள "இக்" (ic) பதிலாக "ஓநைட்ரைல்" (Onitrile) பதிலீடு செய்யப் படுகிறது.

வாய்பாடு	நீரேற்றம் அடைந்த பிறகு கிடைக்கும்அமிலம்	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
$HCN \xrightarrow{H_2O} HCOOH$		ஹைடிரஜன் சயனைடு அல்லது ஃபார்மோ நைட்ரைல்	மீத்தேன் நைட்ரைல்
$CH_3CN \xrightarrow{H_2O} CH_3COOH$		மெத்தில் சயனைடு அல்லது அசிட்டோ நைட்ரைல்	ஈத்தேன் நைட்ரைல்
$C_2H_5CN \xrightarrow{H_2O} C_2H_5COOH$		எத்தில் சயனைடு அல்லது புரப்பியானோ நைட்ரைல்	புரப்பேன் நைட்ரைல்

ஆல்க்கைல் ஐசோ சயனைடு அல்லது ஐசோ நைட்ரைல்கள்

ஆல்க்கேனில் உள்ள ஒரு ஹைடிரஜனுக்குப் பதிலாக ஒரு - NC தொகுதி அல்லது $-N\overrightarrow{=}C$ தொகுதி பதிலீடு செய்யப் படுகிறது. இவற்றின் பொது மூலக்கூறு வாய்பாடு R - NC அல்லது $R-N\overrightarrow{=}C$. CH_3CN என்பது அசிட்டோ நைட்ரைல், CH_3NC என்பது அசிட்டோ ஐசோ நைட்ரைல்.

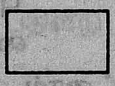
வாய்பாடு	இயற்பெயர்	IUPAC பெயர்
CH_3CN	மெத்தில் ஐசோ சயனைடு அல்லது அசிட்டோ ஐசோ நைட்ரைல்	கார்பிலமினோ மீத்தேன்
C_2H_5CN	எத்தில் ஐசோ சயனைடு அல்லது புரப்பியானோ ஐசோ நைட்ரைல்	கார்பிலமினோ ஈத்தேன்
C_3H_7CN	புரப்பைல் ஐசோ சயனைடு அல்லது புயூட்டிரியோ ஐசோ நைட்ரைல்	கார்பிலிமினோ புரப்பேன்

அலி வளையச் சேர்மங்கள்

"அலி பேட்டிக்", "வளையம்" முதலிய பெயர்களிலிருந்து இது பெறப் பட்டது. இவை வளையச் சேர்மங்களாக இருந்தாலும், அலிபேட்டிக் சேர்மங்களை ஒத்துள்ளன. ஆல்கேன், ஆல்கீன், ஆல்கைன் ஆகியவற்றை ஒத்துள்ள சேர்மங்கள் வளைய ஆல்கேன், வளைய ஆல்கீன், வளைய ஆல்கைன் ஆகும்.



வளைய புரப்பேன் அல்லது ட்ரை மெத்திலீன்



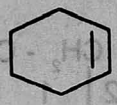
வளைய புயேட்டேன் அல்லது டெட்ரா மெத்திலீன்



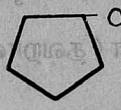
வளைய பென்டேன் அல்லது பென்டா மெத்திலீன்



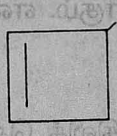
வளைய பென்டீன்



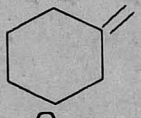
வளைய ஹெக்ஸீன்



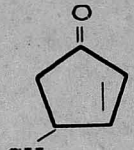
வளைய பென்டனால்



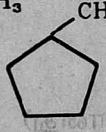
3 - மெத்தில் வளைய புயூட்டீன்



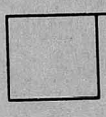
வளைய ஹெக்ஸனோன்



4 - மெத்தில் 2 - வளைய புயூட்டீன் - 1 ஓன்



வளைய பென்ட்டேன் கார்பால்டிஹைடு



வளைய புயேட்டேன் கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

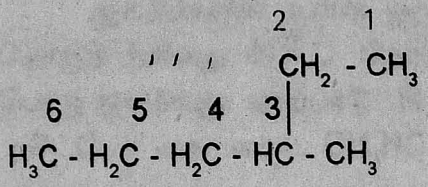
IUPAC முறைப் படி பெயரிடுதல்

IUPAC முறைப்படி கரிமச் சேர்மங்களைப் பெயரிட கீழ்க்கண்ட விதி முறைகளைப் பின்பற்ற வேண்டும்.

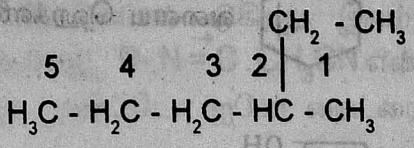
1. நீளமான சங்கிலித் தொடரைச் தேர்ந்தெடுத்தல்

கொடுக்கப் பட்ட சேர்மத்தில் மிக நீளமான சங்கிலித் தொடரைத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும். சேர்மம் இச்சங்கிலித் தொடர் ஆல்க்கேனின் பெறுதியாகக் கருதப் படுகிறது.

எ. காட்டு



3-மெத்தில் ஹெக்ஸேன் (சரியானது)

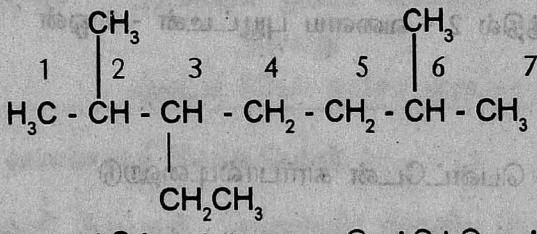


2- எத்தில் பென்டேன் (தவறானது)

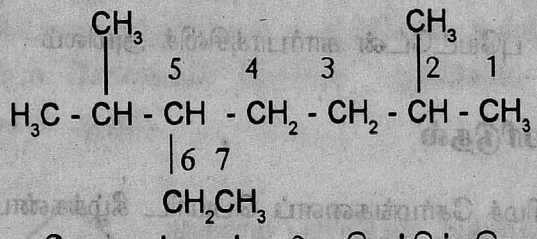
இச்சேர்மத்தில் நீளமான சங்கிலித் தொடர் ஹெக்ஸேனாகும். எனவே, 3 - மெத்தில் ஹெக்ஸேனே சரியானதாகும்.

ஒரே கார்பன் எண்ணிக்கையைக் கொண்ட இரு சங்கிலித் தொடர் அமையுமானால் கிளைகள் அதிகம் உள்ள தொடரினைத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும்.

எ. காட்டு



3 - எத்தில் - 2,6 - டை மெத்தில்ஹெப்டேன் (சரியானது)

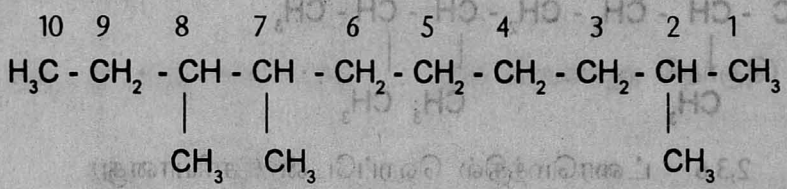


5- ஐசோ புரப்பைல் - 2 - மெத்தில் ஹெப்டேன் (தவறானது)

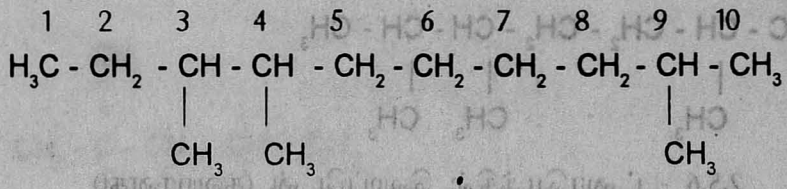
2. சங்கிலித் தொடரிலுள்ள கார்பன் அணுக்களுக்கு எண் இடுதல்

கார்பன் சங்கிலித் தொடரின் எந்த முனையிலிருந்து எண் இட்டால், கிளைகள் உள்ள கார்பன் அணுக்களுக்குக் குறைந்த எண்கள் வருமோ, அந்த முனையிலிருந்து எண் இட வேண்டும்.

எ. காட்டு

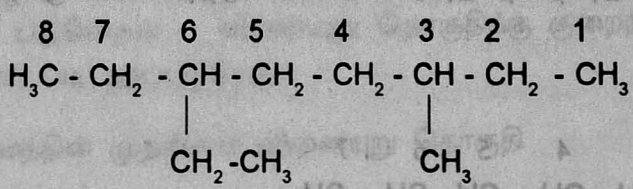


2,7,8 - ட்ரை மெத்தில் டெக்கேன் (சரியானது)

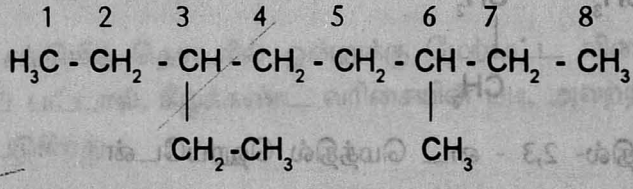


3,4,9 - ட்ரைமெத்தில்டெக்கேன் (தவறானது)

இரண்டு முனைகளிலிருந்தும் கிளைகள் சமமான தூரத்தில் இருந்தால், எந்த கிளையில் குறைந்த கார்பன் அணுக்கள் உள்ளனவோ, அதற்குக் குறைந்த எண் தரப்பட வேண்டும்.

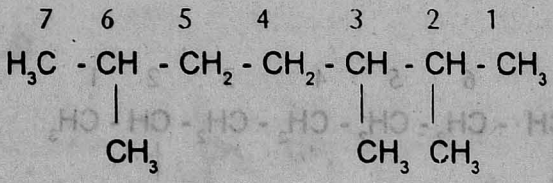


6 - எத்தில் - 3 - மெத்தில் ஆக்டேன் (சரியானது)

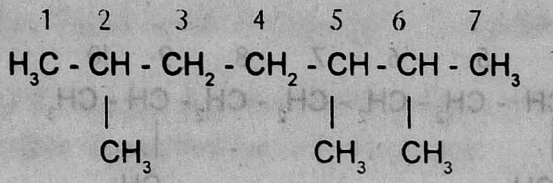


3 - எத்தில் - 6- மெத்தில் ஆக்டேன் (தவறானது)

சங்கிலித் தொடரின் இரு முனைகளிலிருந்தும் கிளைகள் சமமான தூரத்தில் இருந்தால், எந்த முனையின் பக்கத்தில் அதிக கிளைகள் உள்ளனவோ, அந்த முனையிலிருந்து எண் இட வேண்டும்.



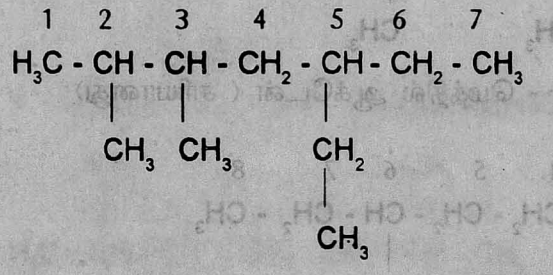
2,3,6 - ட்ரைமெத்தில் ஹெப்டேன் (சரியானது)



2,5,6 - ட்ரைமெத்தில் ஹெப்டேன் (தவறானது)

கார்பன் சங்கிலித் தொடரில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பதிலீட்டு தொகுதிகள் காணப் பட்டால் அவற்றை "அகர வரிசையில்" எழுத வேண்டும். ஒரே மாதிரியான பதிலீடுகள் காணப்பட்டால் அவற்றை "டை", "ட்ரை" என்று எழுதலாம். ஆனால் அவற்றை அகர வரிசைப் படுத்தக் கூடாது.

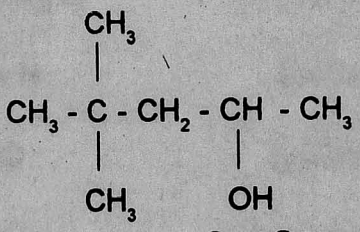
எ. காட்டு



5- எத்தில்- 2,3 - டை மெத்தில் ஹெப்டேன்

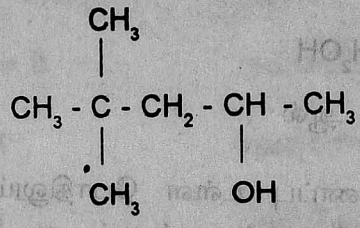
3. வினையுறு தொகுதிக்குக் குறைந்த எண்ணைத் தருதல்

சங்கிலித் தொடரில் வினையுறு தொகுதியும், வேறு பதிலீட்டுத் தொகுதிகளும் காணப் பட்டால், வினையுறு தொகுதிக்குத்தான் குறைந்த எண் வருமாறு எண் இட வேண்டும்.



(OH வினையுறு தொகுதி)

4,4, - டை மெத்தில்-2- பென்ட்டனால் (சரியானது)



2,2,- டை மெத்தில் 4- பென்ட்டனால் (தவறானது)

இரட்டைப் பிணைப்பும், முப்பிணைப்பும் வினையுறு தொகுதிகளாக் கருதப் படுகின்றன. வினையுறு தொகுதிக்கு குறைந்த எண் கீழ்க்கண்ட வரிசைப் படி தரப்படுகிறது.

1. சேர்மத்தின் முதன்மை வினையுறு தொகுதி
2. இரட்டைப் பிணைப்பு அல்லது முப்பிணைப்பு
3. பதிலீட்டுத் தொகுதிகள்

சங்கிலித் தொடரில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வினையுறுத் தொகுதிகள் காணப் பட்டால், கீழ்க்கண்ட வரிசையின் படி அவற்றிற்குக் குறைந்த எண் தரப் படுகிறது.

1. அமிலங்கள்
2. அமிலம் பெறுதிகள் (நைட்ரைல் தவிர)
3. ஆல்டிஹைடுகள்
4. நைட்ரைல்கள்
5. கீட்டோன்கள்
6. ஆல்கஹால்கள்

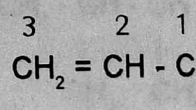
7. அமீன்கள்

8. ஈத்தர்கள்

9. ஒலிபீன்கள் (=)

10. அசிட்டிலீன்கள் (≡)

எ. காட்டு



2- புரப்பீன் - 1- ஆல்

இச்சேர்மத்தில் இரட்டைப் பிணைப்பு உள்ள போதிலும், "OH" தொகுதிக்கு மேற்கூறிய விதிப்படி குறைந்த எண் தரப் பட்டது.

"ஹாலோ", "நைட்ரஸோ", "அசோ", தொகுதிகள் பதிலீட்டுத் தொகுதிகளாகத்தான் கருதப் படுகின்றன. வினையுறு தொகுதிகளாக கருதப் படலில்லை. ஒரே சேர்மத்தில் இரண்டு வினையுறு தொகுதிகள் காணப் பட்டால் முதன்மை வினையுறு தொகுதி மேற்கூறிய வரிசைப்படி தேர்ந்தெடுக்கப் படுகிறது.

இரண்டாவதான வினையுறு தொகுதி பதிலீட்டுத் தொகுதியாகக் கருதப் படுகிறது. இரண்டுக்கும் மேற்பட்ட வினையுறு தொகுதிகள் காணப் பட்டால் அவற்றின் பகுதி, விகுதி, பெயர்கள் கீழ்க்கண்ட அட்ட வணையில் தரப்பட்டுள்ளன. முதன்மை வினையுறு தொகுதி விகுதியாகவும், இரண்டாவது வினையுறு தொகுதி பகுதியாகவும் கருதப் படுகிறது.

வினையுறு தொகுதி	பகுதிப் பெயர்	விகுதிப் பெயர்
- COOH	-	ஆயிக் (oic) அமிலம்
- COOH	கார்பாக்ஸி	கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம்
- SO_3OH	சல்போ	சல்போனிக் அமிலம்
- COX	ஹாலோ ஃபார்மைல்	கார்பனைல் ஹாலைடு

- $CONH_2$	கார்பமாயில்	கார்பாக்ஸி அமைடு
- C ≡ N	சயனோ	கார்போ நைட்ரைல்
- CHO	ஆக்ஸோ	ஆல் (al)
- CHO	ஃபார்மைல்	கார்பால்டிஹைடு
> C = O	ஆக்ஸோ	ஓன் (one)
> C = S	தயாக்ஸோ	தயோன் (thione)
- OH	ஹைடிராக்ஸி	ஆல் (ol)
- SH	மெர்கேப்டோ	தயால் (thiol)
$- NH_2$	அமினோ	அமீன்
= N - H	இமினோ	இமீன்

ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட ஒரேமாதிரியான வினையுறு தொகுதிகள் காணப் பட்டால் அச்சேர்மத்திற்குப் பெயரிடுதல்.

எடுத்துக் காட்டுகள்

1. $OH.CH_2 - CH_2 - OH$ — 1,2, ஈத்தேன் டயால்
2. $OH\ H_2C - CH(OH) - CH_2\ OH$ — 1, 2, 3 - புரப்பேன் ட்ரையால்
3. $H_2C = CH - CH = CH_2$ — 1, 3, புயூட்டாடையீன்
4. $CH_3 - CO - CO - CH_3$ — 2, 3, புயூட்டேன் டயோன்

சேர்மங்கள் நிறைவுறாததாக இருந்து அதில் வினையுறு தொகுதிகள் காணப் பட்டால் பெயரிடுதல்

எ. காட்டு

1. $H_2C = CH - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$ 3- புயூட்டீன் - 2 - ஓன்

2. $HOH_2C - CH = CH - CH_2OH$ -2- புயூட்டீன் 1,4 - டையால்

சேர்மங்களில் வெவ்வேறு வினையுறு தொகுதிகள் காணப் பட்டால் அச்சேர்மங்களுக்குப் பெயரிடுதல்

எ. காட்டு

1. $CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_2 - CH_2 - COOH$ 4 - ஆக்ஸோபென்டனாயிக் அமிலம்

2. $HOH_2C - COOH$ ஹைடிராக்ஸி எத்தனாயிக் அமிலம்

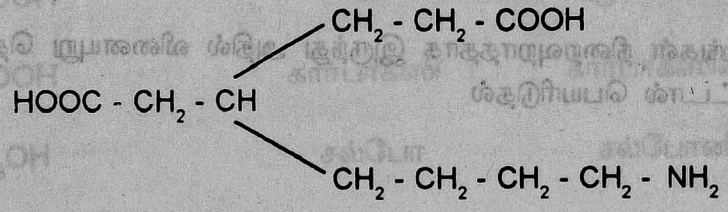
3. $H_2N - (CH_2)_5 - COOH$ 6 - அமினோஹெக்சனாயிக் அமிலம்

4. $H_2N - (CH_2)_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$ 4- அமினோ- 2 - புயூட்டனோன்

5. $H_3COCH_2 - CH_2OH$ 2 - மீத்தாக்ஸிஎத்தனால்

பல வினையுறு தொகுதிகள் உள்ள சேர்மத்தில் ஒரே மாதிரியான வினையுறு தொகுதிகள் ,ஒரே மாதிரியான முக்கியத்துவத்தைப் பெறுகின்றன.

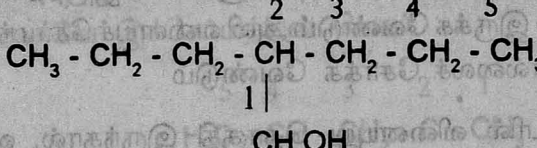
எடுத்துக் காட்டு



3- (4 அமினோபுயூட்டைல்) ஹெக்ஸேன் டயாயிக் அமிலம்

இதில் முதன்மை வினையுறு தொகுதி -COOH. எனவே இரண்டு தொகுதிகள் வருமாறு சங்கிலித் தொடர் தேர்ந்தெடுக்கப் படுகிறது. தேர்ந்தெடுக்கப் பட்ட கார்பன் சங்கிலித் தொடரில் அதிக எண்ணிக்கையுள்ள வினையுறு தொகுதிகள் இருக்க வேண்டும். இது நீளமான சங்கிலித் தொடர் விதிக்கு புறம்பானதாக இருந்தாலும், தேர்ந்தெடுக்கப் பட்ட சங்கிலித் தொடரில் வினையுறு தொகுதி இருத்தல் வேண்டும்.

எ. காட்டு

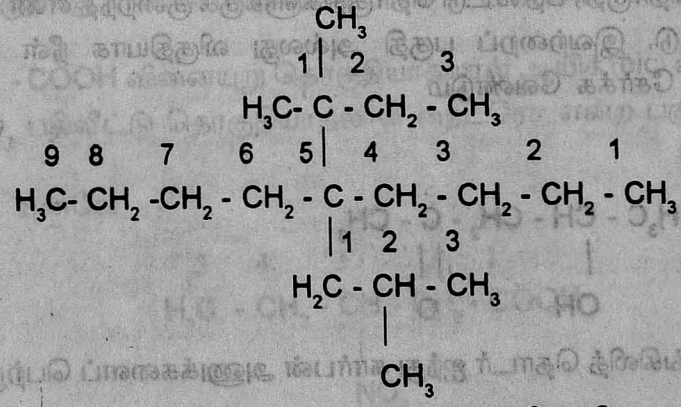


2- புரப்பைல் -1- பென்ட்டனால்

ஏழு கார்பன் அணுக்கள் உள்ள சங்கிலித் தொடரில் வினையுறு தொகுதி இல்லாததால் அதை நீள் சங்கிலித் தொடராகத் தேர்ந்தெடுக்க முடியாது.

கிளைச் சங்கிலித் தொடரில், கிளைச் சங்கிலிகள் காணப் பட்டால், அவற்றிற்கும் எண் இடப் பட்டு அவற்றின் முழுப் பெயரும் சேர்மத்துடன் சேர்க்கப் படுகிறது.

எ. காட்டு



5 - (1, 1 -டை மெத்தில் புரப்பைல்) - 5 - (2 மெத்தில் புரப்பைல் நானேன்)

I. U.P.A.C முறையில் பெயரிடும் போது கடைப்பிடிக்க வேண்டிய விதிகள்

1. நீள் சங்கிலித் தொடரில் முதன்மை வினையுறு தொகுதி இருத்தல் வேண்டும். இரண்டாவதான வினையுறு தொகுதிகளும் இரட்டைப் பிணைப்பு, மும்பிணைப்பு அதிகமுள்ள சங்கிலித் தொடராக அது இருத்தல் வேண்டும்.

2. நீள் சங்கிலித் தொடரில் ஐந்து கார்பன் அணுக்கள் இருந்தால் "பென்ட்" என்ற மூலப்பபெயரும் எட்டு கார்பன் அணுக்கள் இருந்தால் 'ஆக்ட்' என்ற மூலப்பெயரும் இருக்க வேண்டும் அலி வளையச் சேர்மங்களுடன் 'வளைய' என்ற சொல்லைச் சேர்க்க வேண்டும்

3. நீள் சங்கிலித் தொடரில் வினையுறு தொகுதி இருந்தால், வினையுறு தொகுதிக்குக் குறைந்த எண் வருமாறு எண் இட வேண்டும்.

வினையுறுத்தொகுதி இல்லாவிட்டால், பதிலீடு தொகுதிகளுக்கும், கிளைத்தொகுதிகளுக்கும் குறைந்த எண் வருமாறு பெயரிடல் வேண்டும்

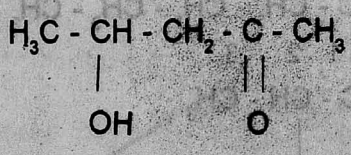
4. C - C ஒற்றைப் பிணைப்பு இருந்தால் 'ஏன்' என்ற சொல்லையும்

C = C இரட்டைபிணைப்பு இருந்தால் 'ஈன்' என்ற சொல்லையும்

C ≡ C மும்பிணைப்பு இருந்தால் 'ஐன்' என்ற சொல்லையும் மூலச் சொல்லுடன் சேர்க்க வேண்டும்

5. வினையுறு தொகுதி, பதிலீட்டு தொகுதிகளுக்குக் குறைந்த எண் வருமாறு எண் இட்டு, இவற்றைப் பகுதி அல்லது விகுதியாக நீள் சங்கிலித் தொடரில் சேர்க்க வேண்டும்

எடுத்துக்காட்டு



1. இதில் நீள் சங்கிலித் தொடர் ஐந்து கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ளது

2. இது நிறைவுற்ற சேர்மம். இரட்டைபபிணைப்பு, மும்பிணைப்பு இல்லை.

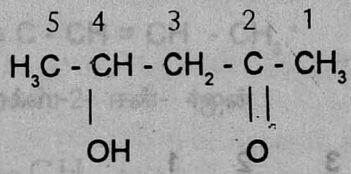
3. இதில் - OH, CO என்ற இரண்டு வினையுறு தொகுதிகள் உள்ளன.

4. வினையுறு தொகுதி வரிசையின் படி C = O முதன்மை வினையுறு தொகுதியாகவும் OH இரண்டாவது இடம்பெற்ற வினையுறு தொகுதியாகவும் கருதப்படுகின்றன

5. எனவே C = O விற்கு குறைந்த எண் வருமாறு வலது பக்கத்திலிருந்து எண் இட வேண்டும்

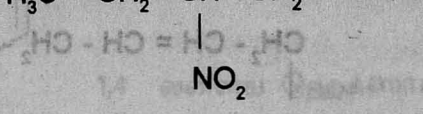
6. "OH" பதிலீட்டுத் தொகுதியாகக் கருதப்படுகிறது.

எனவே இச்சேர்மத்தின் பெயர்



4 - ஹைட்ராக்ஸி - 2 - பென்ட்டனோன்

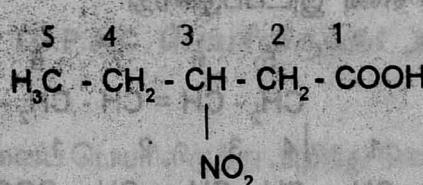
எகா.2



நீள் சங்கிலித் தொடரில் ஐந்து கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன,வினையுறு தொகுதிக்கு (-COOH) குறைந்த எண் வருமாறு எண் இடப்படுகிறது

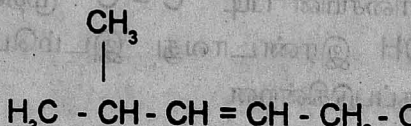
- COOH வினையுறு தொகுதியாதலால் ஆயிக் (oic) என்ற விகுதியாகவும், - NO_2 பதிலீட்டு தொகுதியாதலால் நைட்ரோ என்ற பகுதியாகவும் உள்ளன

எனவே



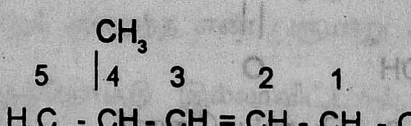
3- நைட்ரோ-1-பென்டனாயிக் அமிலம்

எகா.3



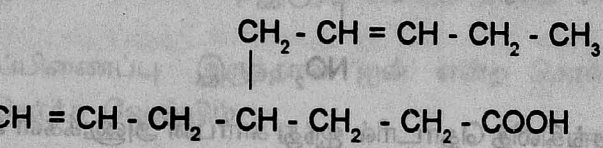
நீள் சங்கிலித் தொடரில் ஐந்து கார்பன் அணுக்களும், ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பும் காணப்படுகின்றன. எனவே இச்சேர்மம் பென்ட்டீனின் பெறுதியாகும். "OH" முதன்மை வினையுறு தொகுதியாதலால் "ஆல்" (ol) என்ற விகுதியைப் பெறும். இரட்டைப் பிணைப்பு உள்ளதால் மூலச்சொல் "பென்ட்" உடன் "ஈன்" என்ற விகுதி சேர்க்கப்படுகிறது.

எனவே

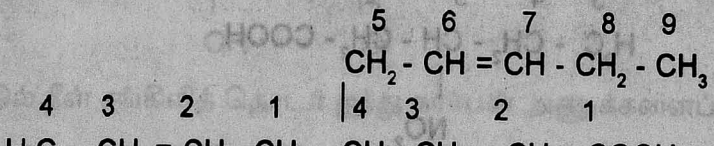


4-மெத்தில்-2-பென்ட்டீன்-1-ஆல்

எகா.4

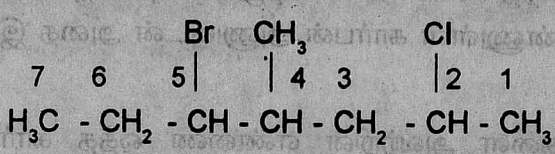


நீள் சங்கிலித் தொடரில் பத்து கார்பன் அணுக்கள் காணப்பட்டாலும் இதில் வினையுறு தொகுதி இல்லை. எனவே வினையுறுதொகுதி அடங்கிய ஒன்பது கார்பன் அணுக்கள் கொண்ட சங்கிலித் தொடர், நீள் சங்கிலித் தொடர் ஆகும். இதில் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பும் காணப்படுகிறது. தொகுதியிலிருந்து எண் இடப்பெட்டு, கிளைச் சங்கிலித் தொடருக்கும் (ஆல்க்கினைல் தொகுதி) எண் இடப்படுகிறது



4 - (2- புயூட்டினைல்) -6 நானினாய்க் அமிலம்

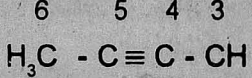
எகா.5.



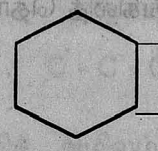
5-புரோமோ-2-குளோரோ-4-மெத்தில்ஹெப்டேன்

(பதிலிடுகள் ஆங்கில அகர வரிசைப்படி அமைந்துள்ளன)

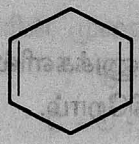
மற்ற எடுத்துக்காட்டுகள்



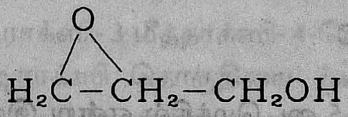
ஹெக்ஸ்-2- ஈன்- 4ஐன்



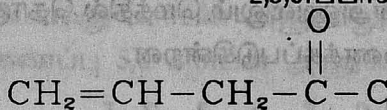
1-குளோரோ-2-மெத்தில் வளைய ஹெக்ஸேன்



1,4 வளைய ஹெக்ஸாடயீன்



2,3,எப்பாக்ஸி புரப்பேன் -1-ஆல்



பென்ட் -4- ஈன் -2- ஒன்

கொடுக்கப்பட்ட I.U.P.A.C பெயரிலிருந்து அமைப்பு வாய்பாட்டை எழுதுதல்

1. தாய் ஆல்க்கேனைப் பெயரிலிருந்து அறிந்து கொண்டு அதிலுள்ள கார்பன் அணுக்களை நீள் சங்கிலித் தொடராக எழுத வேண்டும் எந்த முனையிலிருந்தும் எண் இடலாம்

2. வினையுறுத் தொகுதி எந்த எண்ணைப் பெற்றுள்ளதோ அதன் பண்பைப் பொருத்து அதே எண்ணுள்ள கார்பன் அணுவுடன் அதை இணைக்க வேண்டும்

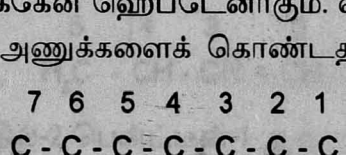
3. பதிலீட்டு தொகுதிகளை அவற்றின் எண்ணை ஒத்த கார்பனுடன் இணைக்க வேண்டும்

4. இது பூர்த்தியாகாத வாய்பாட்டைத் தரும். ஹைடிரஜன் அணுக்களைச் சேர்த்து கார்பன் அணுக்களின் இணை திறன்களைப் பூர்த்தி செய்தால் அமைப்பு வாய்பாடு கிடைக்கும்

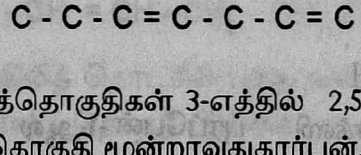
எ. கா.1

3 - எத்தில் 2,5 -டைமெத்தில் 1,4ஹெப்டாடையீன்

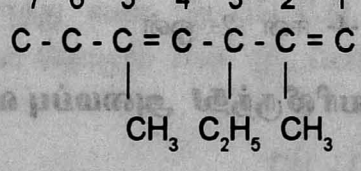
1. தாய் ஆல்க்கேன் ஹெப்டேனாகும். எனவே நீள் சங்கிலித் தொடர் ஏழு கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டதாகும்.



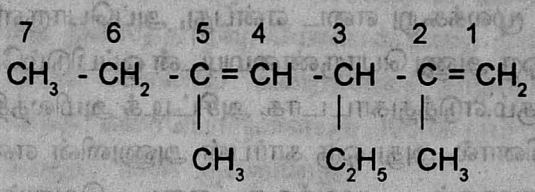
2. பெயர் "டையீன்" என்று முடிவதால் 1,4 கார்பன் அணுக்களில் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ளன என்று அறிகிறோம்.



3. பதிலீட்டுத்தொகுதிகள் 3-எத்தில் 2,5 டைமெத்தில் என்று இருப்பதால் எத்தில் தொகுதி மூன்றாவதுகார்பன்அணுவிலும் மெத்தில் தொகுதிகள் 2,5 கார்பன் அணுக்களிலும் இணைக்கப்படுகின்றன.



4. ஹைடிரஜன் அணுக்களைச் சேர்த்து கார்பன் அணுக்களின் இணைதிறனைப் பூர்த்தி செய்ய வேண்டும்.

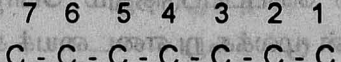


(பூர்த்தியான அமைப்பு வாய்பாடு)

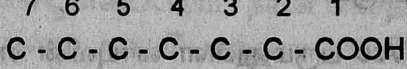
எ. கா.2.

7-ஹைடிராக்ஸி-3- மீத்தாக்ஸி-4-மெத்தில்-5-ஹெப்டனாயிக் அமிலம்

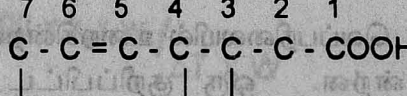
1. தாய் ஆல்கேன் ஹெப்டேன் ஆதலால், நீள் சங்கிலித் தொடரில் ஏழு கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன. இவை எண் இடப்படுகின்றன.



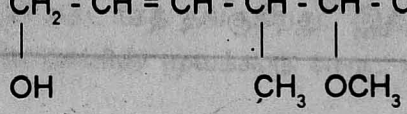
2. 'ஈனாயிக் அமிலம்' என்ற விகுதி **-COOH** தொகுதியானது சங்கிலித் தொடரின் முனையில் உள்ளதைக் குறிக்கிறது. (முதல் கார்பனில்)



3. 7-ஹைடிராக்ஸி- 3-மீத்தாக்ஸி- 4-மெத்தில்- 5-ஹெப்டேன் என்று உள்ளதால் ஹைடிராக்ஸி தொகுதியை 7வது கார்பன் அணுவிலும் மீத்தாக்ஸி தொகுதியை முன்றாவது கார்பன் அணுவிலும் மெத்தில் தொகுதியை நான்காவது கார்பன் அணுவிலும் இணைக்க வேண்டும் இரட்டைப் பிணைப்பு 5,6 கார்பன் அணுக்களுக்கு நடுவில் உள்ளது.



4. கடைசியாக ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் சேர்க்கப்பட்டு கார்பன் அணுக்களின் இணைதிறன் பூர்த்தி செய்யப்படுகிறது.



2. மூலக்கூறு எடை நிர்ணயித்தல்

ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு எடை என்பது, அப்பொருளின் எடையை ^{12}C ஐசோடோப்பின் ஒரு அணு பொருண்மையுடன் ஒப்பிடும்போது (12a.m.u) கிடைக்கும் எடை ஆகும்.எடுத்துகாட்டாக, அசிட்டிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறு எடை 60 என்று கூறினால், அது ஒரு கார்பன் அணுவின் எடையினைவிட ஐந்து மடங்கு அதிகமாகும். மூலக்கூறு எடை வெறும் எண்ணாகக் கருதப்படுகிறது. மூலக்கூறு எடையைக் கிராமில் கூறினால் அது கிராம் மூலக்கூறு எடை எனப்படும்.

எளிதில் ஆவியாகும் பொருளின் மூலக்கூறு எடையை அறிதல்

தெரிந்த எடை உடைய, எளிதில் ஆவியாகும் பொருளை, ஆய்வுக்கூட வெப்பநிலையிலும், அழுத்தத்திலும் வெப்பப்படுத்தும் போது கிடைக்கும் ஆவியன் பருமனைக் கொண்டு அதன் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடலாம். ஆவியின் பருமன் திட்ட வெப்பநிலை அழுத்தத்திற்குக் குறைக்கப்படுகிறது (Vcm^3). பின் திட்ட வெப்பநிலை அழுத்தத்தில் 22,400 c.c பருமனுள்ள வாயுவின் எடைக் கணக்கிடப்படுகிறது. இதுவே எளிதில் ஆவியாகும் பொருளின் மூலக்கூறு எடையாகும்.

திட்ட வெப்ப அழுத்தத்தில் Vcc பருமனுள்ள வாயுவின் எடை

= W கிராம்

திட்ட வெப்ப அழுத்தத்தில் 22,400 c.c பருமனுள்ள வாயுவின் எடை

$= \frac{W}{y} \times 22,400$

= வாயுவின் மூலக்கூறு எடை

எளிதில் ஆவியாகாதப் பொருளின் மூலக்கூறு எடையை அறிதல்

திரவங்கள் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் உறைகின்றன, குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் கொதிக்கின்றன. ஒரு குறிப்பிட்ட எடையுள்ள கரைபொருளைத் திரவத்துடன் சேர்க்கும்போது உறைநிலையில் தாழ்வும் கொதிநிலையில் ஏற்றமும் ஏற்படுகிறது சேர்க்கப்பட்ட கரைபொருளின் எடையைப் பொருத்து, உறை நிலைத் தாழ்வும், கொதி நிலை ஏற்றமும் அமைகின்றன. இதைக் கொண்டு எளிதில் ஆவியாகா பொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டறியலாம்

உறைநிலைத் தாழ்வு முறை

ஒரு மோல் கரைபொருளை 1000கிராம் கரைப்பானில் சேர்ப்பதால் ஏற்படும் உறை நிலைத்தாழ்வு, மோலால் உறை நிலைத்தாழ்வு மாறிலி (K_f) எனப்படும். நீரின் மோலால் உறைநிலைத் தாழ்வுமாறிலி 1.86. ஒரு மோல் எடையுள்ள எந்த கரைபொருளையும் 1000கிராம் நீரில்சேர்த்தால் அதன் உறைநிலை மேலும் 1.86K குறைகிறது.

w கிராம் எடையுள்ள கரைபொருளை (மூலக்கூறு எடை = m) W கிராம் எடையுள்ள கரைப்பானில் சேர்ப்பதால் ஏற்படும் உறைநிலைத் தாழ்வு ΔT எனில் அது மோலால் உறைநிலைத்தாழ்வு மாறிலியுடன் கீழ்க்கண்டவாறு தொடர்பு படுத்தப்பட்டுள்ளது.

$$m = \frac{1000 \times k_f \times w}{\Delta T \times W}$$

கொதி நிலை உயர்வு முறை

ஒரு மோல் எடையுள்ள கரைபொருள்,1000கிராம் எடையுள்ள கரைப்பானில் சேர்க்கப்படும்போது ஏற்படும் கொதிநிலை உயர்வு, கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி (K_b)எனப்படும் . நீரின் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலி 0.52. ஒரு மோல் எடையுள்ள கரைபொருளை 1000கிராம் நீரில் சேர்ப்பதால் அதன் கொதி நிலையில் மேலும் 0.52 உயர்வு ஏற்படுகிறது.

w கிராம் எடையுள்ள கரைபொருளை (மூலக்கூறு எடை = m) W கிராம் எடையுள்ள கரைப்பானில் சேர்ப்பதால் ஏற்படும் கொதிநிலை உயர்வு ΔT எனில் அது கொதிநிலை உயர்வு மாறிலியுடன் கீழ்க்கண்டவாறு தொடர்பு படுத்தப்பட்டுள்ளது.

$$m = \frac{1000 \times k_b \times w}{\Delta T \times W}$$

அமிலங்களின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டறிதல்

வெள்ளி உப்புமுறை :- கரிம அமிலங்களில் பெரும்பாலானவை வெள்ளி உப்புக்களைத் தரும். இவ்வுப்புக்களை வெப்பப்படுத்தும்போது வெள்ளி மட்டும் கசடாகத் தங்குகிறது. இத்தத்துவத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு அமிலங்களின் மூலக்கூறு எடை கண்டறியப்படுகிறது

செய்முறை

கரிம அமிலக்கரைசலில், அம்மோனியம் ஹைடிராக்ஸைடு சேர்க்கப்பட்டு நடுநிலையாக்கப்படுகிறது. ஏதேனும் மிகை அளவு அம்மோனியா இருப்பின் அது கொதிக்க வைப்பதின் மூலம் வெளியேற்றப்படுகிறது. இதனுடன் சிறிது மிகையளவு வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. வீழ்ப்படிவாக கிடைக்கும் வெள்ளி உப்பு கழுவப்பட்டு உலர்த்தப்படுகிறது. உலர்ந்த தெரிந்த எடையுள்ள வெள்ளி உப்பு ஒரு புடக்குகையில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு மாறாத எடை வரும் வரை சூடுபடுத்தப்படுகிறது. வெள்ளி உப்பின் எடையிலிருந்தும் சூடுபடுத்தப்பட்ட பிறகு கிடைத்த வெள்ளியின் எடையிலிருந்தும் கரிம அமிலத்தின் மூலக்கூறு எடை கீழ்க்கண்ட முறையில் கண்டறியப்படுகிறது.

கணக்கீடு

ஏதாவதொரு கரிம அமிலத்தின் ஒரு சமானத்தை (one equivalent) HZ என்று கொள்க. அக்கரிம அமிலத்தின் வெள்ளி உப்பின் ஒரு சமானத்தை AgZ என்று கொள்க. அந்த அமிலத்தின் சமான எடை E என்று கொண்டு அவ்வமிலத்திலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு வெள்ளி அணுவால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும்போது, அவ்வமிலத்தின் வெள்ளி உப்பு கிடைக்கிறது

$$\text{வெள்ளி உப்பின் சமான எடை} = E - 1 + 108 = E + 107$$

[ஹைட்ரஜன் அணுஎடை = 1, வெள்ளியின் அணுஎடை = 108]

$$\frac{\text{வெள்ளி உப்பின் சமான எடை}}{\text{வெள்ளியின் சமான எடை}} = \frac{\text{வெள்ளிஉப்பின் எடை(W)}}{\text{வெள்ளியின் எடை(w)}}$$

$$\frac{E + 107}{108} = \frac{W}{w}$$

$$E = {}^{W}/_{w} \times 108 - 107$$

எனவே மூலக்கூறு எடை = சமான எடை x காரத்துவம் = E x n

எ.கா.

0.456 கிராம் எடையுள்ள இரு காரத்துவ வெள்ளி உப்பைச் சூடுபடுத்தும்போது 0.324 கிராம் எடையுள்ள வெள்ளியைத் தந்தது அமிலத்தின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டறி

$$\frac{\text{வெள்ளி உப்பின் சமான எடை}}{\text{வெள்ளியின் சமான எடை}} = \frac{\text{வெள்ளிஉப்பின் எடை(W)}}{\text{வெள்ளியின் எடை(W)}}$$

$$\frac{E + 107}{108} = \frac{0.456}{0.324}$$

$$= \frac{0.456}{0.324} \times 108 - 107 = 45$$

அமிலத்தின் சமான எடை = 45

அமிலத்தின் காரத்துவம் = 2

எனவே மூலக்கூறு எடை = சமான எடை X காரத்துவம்

= 45 X 2 = 90

காரங்களுக்கான பிளாட்டினக் குளோரைடு முறை

கரிம காரங்கள் ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து குளோரைடுகளைத் தருகின்றன. இக் குளோரைடு உப்புக்கள் பிளாட்டினம் குளோரைடுடன் இரட்டை உப்புக்களைத் தருகின்றன. இவ்விரட்டை உப்புக்கள் இரு காரத்துவ குளோரோ பிளாட்டினிக் அமிலத்தின் (H_2PtCl_6) உப்புக்களாகும். எனவே, இவை குளோரோ பிளாட்டினேட்டுக்ள அல்லது பிளாட்டினம் குளோரைடுகள் என்று கூறப்படுகின்றன. பிளாட்டினம் குளோரைடைச் சூடுபடுத்தும்போது பிளாட்டினம் உலோகம் மட்டும் மிஞ்சும் பிளாட்டினம் குளோரைடு உப்பின் எடையைக் கொண்டும்,அதிலிருந்து கிடைத்த உலோக பிளாட்டினத்தின் எடையைக் கொண்டும், காரத்தின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டறியலாம்.

ஒரு கரிம காரத்தின் சமான எடை 'B' எனக் கொள்வோம். இக்காரத்தின் இரண்டு சமான எடைகள், இரு காரத்துவ பிளாட்டினிக் அமிலத்தின் ஒரு மூலக்கூறுடன் வினைபுரிகிறது (H_2PtCl_6). குளோரோ பிளாட்டினேட்டுகளின் வாய்பாடு $B_2H_2PtCl_6$. இதன் எடை = 2B +2+195+(6 X 35.5)

= 2B + 410

ஒரு மூலக்கூறு குளோரோ பிளாட்டினேட்டைச் சூடுபடுத்தும்போது ஒரு பிளாட்டினம் அணு எஞ்சுகிறது.

எனவே

$$\frac{\text{குளோரோ பிளாட்டினேட்டின் மூலக்கூறு எடை}}{\text{பிளாட்டினத்தின் அணுஎடை}} = \frac{\text{எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட குளோரோ பிளாட்டினேட்டின் எடை}}{\text{எஞ்சிய பிளாட்டினத்தின் எடை}}$$

$$\frac{2B + 410}{195} = \frac{W}{w}$$

$$2B = {}^{W}/_{w} \times 195 - 410$$

$$B = {}^{W}/_{w} \times {}^{195}/_{2} - 205$$

காரத்தின் சமான எடை B

மேலும் காரத்தின் மூலக்கூறு எடை = சமானஎடை X அமிலத்துவம்

= B x n

எடுத்துக் காட்டு

0.98 கிராம் எடையுள்ள இரு அமிலத்துவ காரமான குளோரோ பிளாட்டினேட்டை அதிக வெப்பநிலையில் சூடேற்றியபிறகு 0.39 கிராம் பிளாட்டினம் கிடைத்தது எனில் அக்காரத்தின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டறி.

குளோரோ பிளாட்டினேட்டின் மூலக்கூறு எடை

பிளாட்டினத்தின் அணுஎடை

எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட குளோரோ பிளாட்டினேட்டின் எடை

எஞ்சிய பிளாட்டினத்தின் எடை

$$\frac{2B + 410}{195} = \frac{0.98}{0.39}$$

$$2B = \left[\frac{0.98}{0.39} \times 195\right] - 410 = 80$$

$$B = \frac{80}{2} = 40$$

இரு அமிலத்துவ காரத்தின் சமான எடை = 40

எனவே காரத்தின் மூலக்கூறு எடை = சமானஎடை x அமிலத்துவம்

= 40 x 2 = 80

பருமனறிவு பகுப்பாய்வு மூலம் அமில,காரங்களின் மூலக்கூறு எடை அறிதல்

எடைத் தெரிந்த கரிம அமிலம் நீரிலோ அல்லது ஆல்கஹாலிலோ கரைக்கப்பட்டு பின் திட்ட காரத்திற்கு எதிராகத் தரம் பார்க்கப்படுகிறது பயன்படுத்தப்பட்ட காரத்தின் பருமனிலிருந்து 1000C.C. ஒரு நார்மல் காரத்தை நடுநிலையாக்கத் தேவையான அமிலத்தின் எடையைக் (y gm) கண்டறியலாம்.

1000C.C ஒரு நார்மல் காரக்கரைசலில் ஒரு கிராம் சமானஎடையுள்ள காரம் உள்ளது. எனவே இக்கரைசல் ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள அமிலத்தை நடுநிலைப்படுத்துகிறது

அமிலத்தின் சமான எடை கிராமில் = y கிராம்

சமான எடை = y.

அமிலத்தின் மூலக்கூறு எடை = சமானஎடை x காரத்துவம்

= y x n

எடைத்தெரிந்த கரிம காரம் திட்ட அமிலத்திற்கு எதிராகத் தரம் பார்க்கப்படுகிறது. 1000C.C. ஒரு நார்மல் அமிலத்தை நடுநிலையாக்கத் தேவைப்படும் காரத்தின் எடையே அதன் கிராம் சமான எடையாகும்.

காரத்தின் மூலக்கூறு எடை = சமானஎடை x அமிலத்துவம்

எடுத்துக் காட்டு

• 0.0903 கிராம் எடையுள்ள முக்காரத்துவ அமிலம் $^{N}/_{12}$ N, 25.2C.C பருமனுள்ள சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடை நடுநிலைப்படுத்துகிறது எனில் அவ்வமிலத்தின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டறி

25.2C.C, $^{N}/_{12}$ N சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு = 0.0903 கிராம் அமிலத்திற்குச் சமம்

1000 c.c IN NaOH = $\frac{0.0903 \times 1000 \times 12}{25.2}$

(ஒரு கிராம் சமான எடை உள்ளது)

= 43 கிராம்

= ஒரு கிராம் சமான எடையுள்ள அமிலம்

அமிலத்தின் சமான எடை = 43

எனவே மூலக்கூறு எடை = சமானஎடை x காரத்துவம்

= 43 x 3 = 129

= 129.

3. முற்றுப்பெறாத வாய்பாடும்மூலக்கூறு வாய்பாடும்

முற்றுப்பெறாத வாய்பாடு

ஒரு பொருளின் மூலக்கூறுஎடை, சதவீத இயைபை அறிந்தபிறகு அதன் முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டையும்,மூலக்கூறுவாய்பாட்டையும் கணக்கிடலாம். முதலில் ஒரு பொருளின் எளிய வாய்பாடான முற்றுப்பெறாதவாய்பாடு கணக்கிடப்படுகிறது. ஒரு பொருளின் சதவீத இயைபைத் தெரியபடுத்தும் எளிய வாய்பாடு அதன் முற்றுபெறாத வாய்பாடு ஆகும் இவ்வாய்பாடு ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள வெவ்வேறு அணுக்களின் எளிய விகிதத்தைத்தான் தருகிறது. மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களின் உண்மையான எண்ணிக்கையைத் தரவில்லை என்பதை உணரவேண்டும்

எடுத்துக்காட்டாக குளுக்கோஸ் மூலக்கூறின் முற்றுப்பெறாத வாய்பாடு CH_2O. இவ்வாய்பாட்டிலிருந்து அதன் சதவீத இயைபைக் கணக்கிடலாம் இவ்வாய்பாட்டின்படி C:H:O விகிதம் 1:2:1 ஆகும். இதன்படி குளுக்கோஸ் மூலக்கூறில்ஒரு அணு கார்பன்இரண்டு அணுக்கள் ஹைடிரஜன் ஒரு அணு ஆக்ஸிசன் இருக்கலாம் அல்லது கார்பன் ஹைடிரஜன் ஆக்ஸிஜன் இவற்றின் விகிதம் இவ்விகிதத்தின் எளியபெருக்கத்தொகையாகவும் இருக்கலாம்

ஒரு சேர்மத்தின் சதவீத இயைபிலிருந்து அதன் முற்றுப் பெறாத வாய்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் கண்டறியலாம்.

1. ஒவ்வொரு தனிமத்தின் சதவீதமும் தனிமத்தின் அணுஎடையால் வகுக்கப்படும்போது தனிமங்களின் விகிதம் கிடைக்கிறது.
2. கிடைக்கும்ஈவுகளின் விகிதம் மீண்டும் மிகச்சிறிய ஈவால் வகுக்கப்படுகிறது. இதுவே ஒரு மூலக்கூறில் அடங்கிய அணுக்களின் மிக எளிய விகிதமாகும்.
3. இவ்விதிதம் பின்னமாகக் கிடைத்தால் விதிதம் முழுவதும் ஒரு சிறிய எண்ணால் பெருக்கப்பட்டு எளிய முழு எண் விகிதமாக மாற்றப்படுகிறது.
4. இவ்விதிதத்தில் உள்ள ஒவ்வொரு அணுவின் குறியீட்டை எழுதிஅவற்றின் வலது பக்க மூலையில் மேலே கிடைத்த சிறிய முழுஎண்கள் எழுதப்படுகின்றன இதுவே முற்றுப்பெறாத வாய்பாடாகும்.

மூலக்கூறு வாய்பாடு

ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள ஒவ்வொரு தனிமத்தின் உண்மையான அணுக்களின் எண்ணிக்கையைத் தரக்கூடிய வாய்பாடே மூலக்கூறு வாய்பாடாகும். மூலக்கூறு வாய்பாடு முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டை ஒத்திருக்கலாம், அல்லது முற்றுப் பெறாத வாய்பாட்டின் எளிய பெருக்குத் தொகையாகவும் இருக்கலாம்.

மூலக்கூறு வாய்பாடு = முற்றுப்பெறாத வாய்பாடு x n

இதில் 'n' என்பது முழு எண்ணாகும் இதை மூலக்கூறு வாய்பாடு நிறைக்கும், முற்றுபெறாத வாய்பாடு நிறைக்கும் இடையே உள்ள விதிதம் என்று கூறலாம்.

$$n = \frac{\text{மூலக்கூறுநிறை}}{\text{முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டின் நிறை}}$$

எடுத்துக்காட்டாக CH_2O என்பது அசிட்டிக் அமிலத்தின் முற்ற பெறாத வாய்பாடு முற்றுபெறாத வாய்பாட்டின் நிறை = 30. ஆனால், அசிட்டிக் அமிலத்தின் மூலக் கூறு நிறை = 60.

எனவே $$n = \frac{\text{மூலக்கூறுநிறை}}{\text{முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டின் நிறை}}$$

$$= \frac{60}{30} = 2$$

முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டை 'n' ன் மதிப்பால் பெருக்கினால் மூலக்கூறு வாய்பாடு கிடைக்கும்.

மூலக்கூறு வாய்பாடு = முற்றுப்பெறாத வாய்பாடு x n

எனவே $(CH_2O)_2 = C_2H_4O_2$ அல்லது CH_3COOH

முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டிற்கும், மூலக்கூறு வாய்பாட்டிற்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

முற்றுப்பெறாத வாய்பாடு	மூலக்கூறு வாய்பாடு
இது மிக எளிய வாய்பாடு	இது சரியான வாய்பாடு
சேர்மத்தின் சதவீத இயைபிற்கு ஏற்ப அமையும்	இது மூலக்கூறு நிறைக்கு ஏற்ப அமையும்
ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள ஒவ்வொரு தனிமத்தின் விதித எண்ணைக் குறிக்கும்	ஒரு சேர்மத்தின் ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள ஒவ்வொரு அணுவின் சரியான எண்ணிக்கை ஆகும்.

எடுத்துக் காட்டு

ஒரு கரிம சேர்மத்தில் 71. 29% கார்பன், 14.86% ஐறடிரஜன், 14% நைட்ரஜன் உள்ளன. அதன் முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டைக் கணக்கிடுக.

தனிமம் குறியீடு		சதவீதஇயைபு	அணுநிறை	சதவீதஇயைபு / அணுநிறை	அணுவிகிதம்
கார்பன்	C	71.29	12	71.29/12=5.94	5.94/1=6
ஹைட்ரஜன்	H	14.86	1	14.86/1=14.86	14.86/1=15
நைட்ரஜன்	N	14	14	14/14=1	1/1=1

முற்றுப் பெறாத வாய்பாடு = $C_6H_{15}N$

மாதிரிக்கணக்கு

ஒரு காரத்துவ, கரிம அமிலத்தின் ஆய்வின்போது கிடைத்தவை. (a) 0.1935 கிராம் அமிலம் 0.1320 CO_2யும் 0.0270 கிராம் நீரையும் கொடுத்தது.

(b) இதில் 55.04% குளோரின் உள்ளது. (c) 0.2709 கிராம் நிறையுள்ள அமிலம் நீரில் கரைக்கப்பட்டு, 25.20 cc N/12 சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடால் நடுநிலையாக்கப்பட்டது. அமிலத்தின் முற்றுபெறாத வாய்பாட்டையும் மூலக்கூறு வாய்பாட்டையும் கணக்கிடுக.

சதவீத இயைபைக் கணக்கிடுதல்

கார்பனின் சதவீத இயைபு = CO_2ன் எடை $\times \frac{12}{44} \times \frac{100}{\text{அமிலத்தின் எடை}}$

$= 0.1320 \times \frac{12}{44} \times \frac{100}{0.1935} = 18.6\%$

ஹைடிரஜனின் சதவீத இயைபு = நீரின் எடை $\times \frac{2}{18} \times \frac{100}{\text{அமிலத்தின் எடை}}$

$= 0.0270 \times \frac{2}{18} \times \frac{100}{0.1935} = 1.55\%$

குளோரினின் சதவீத இணைபு 55.04% (கொடுக்கப்பட்டது).

எனவே ஆக்ஸிஜன் சதவீத இயைபு = 100 - (18.6 +1.55 + 55.04)

= 24.8%

முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டைக் கணக்கிடல்

தனிமம்	குறியீடு	சதவீத இயைபு	அணுநிறை	சதவீதஇயைபு / அணுநிறை	அணுவிகிதம்
கார்பன்	C	18.6	12	18.6/12=1.55	1.55/1.55=1
ஹைறடிரஜன்	H	1.55	1	1.55/1=1.55	1.55/1.55=1
குளோரின்	Cl	55.04	35.5	55.04/35.5=1.55	1.55/1.55=1
ஆக்ஸிஜன்	O	24.8	16	24.8/16=1.55	1.55/1.55=1

எனவே முற்றுப்பெறாத வாய்பாடு CHClO

நடுநிலையாக்கல் மூலம் மூலக்கூறு எடையை நிர்ணயித்தல்

1000CC ஒரு நார்மல் சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு கரைசலில் ஒரு சமான எடை சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு உள்ளது.

25.2CC N/12. சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு = 0.2709 கிராம்

எடையுள்ள அமிலம்

எனவே 1000CC ஒரு நார்மல் சோடியம் தைறடிராக்ஸைடு

$$= \frac{0.2709 \times 1000 \times N}{25.2 \times \frac{N}{12}}$$

$$= \frac{0.2709 \times 1000 \times N \times 12}{25.2 \times N} = 129$$

அமிலத்தின் சமான எடை = 129

எனவே மூலக்கூறு எடை = சமான எடை x காரத்துவம்

= 129 x 1 = 129

மூலக்கூறு வாய்பாட்டை நிர்ணயித்தல்

முற்றுப்பெறாத வாய்பாடு = 12+1+35.5 +16 = 64.5

(CHClO)

$$\frac{\text{மூலக்கூறு நிறை}}{\text{முற்றுப்பெறாத வாய்பாடு நிறை}} = \frac{129}{64.5} = 2$$

எனவே மூலக்கூறு வாய்பாடு,முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டைப் போல் இருமடங்காகும். $(CHClO)_2$ அல்லது $(C_2H_2Cl_2O_2)$

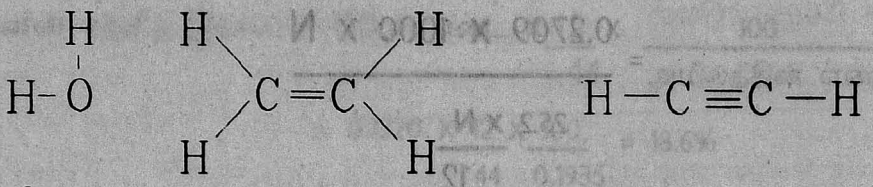
அல்லது

$(CHCl_2COOH$ (இரு குளோரோ அசிட்டிக் அமிலம்)

அமைப்பு வாய்பாடு

முற்றுப்பெறாத வாய்பாடு ஒரு சேர்மத்தின் ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள ஒவ்வொரு தனிமத்தின் விகித எண்ணைத் தருகிறது. மூலக்கூறு வாய்பாடு ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள தனிமங்களின் உண்மையான எண்ணைத் தருகிறது. ஆனால் இவை இரண்டும் ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்களின் உள் அமைப்புப் பற்றி ஒன்றும் கூறவில்லை. ஒவ்வொரு அணுவும் மற்ற அணுக்களுடன் எவவாறு பிணைந்துள்ளன என்று கூறும் வாய்பாடே அமைப்பு வாய்பாடாகும்

சில எளிய மூலக்கூறுகளின் அமைப்பு வாய்பாடுகள்



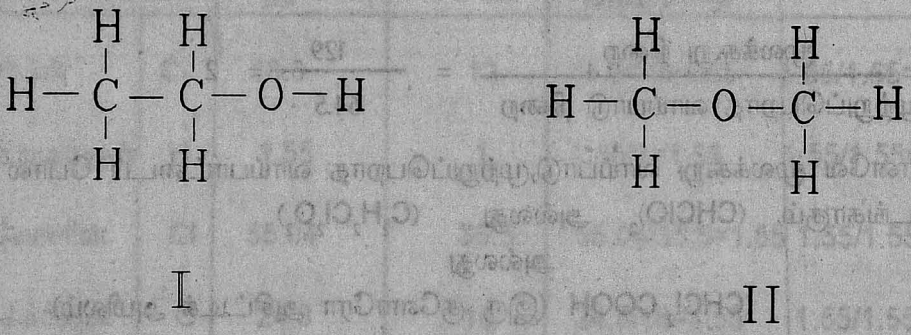
நீர் எத்திலீன் அசிட்டிலீன்

அமைப்பு வாய்பாட்டை நிர்ணயித்தல்

ஒரு சேர்மத்திலுள்ள ஒவ்வொரு அணுவின் இணைதிறன் அடிப்படையில் பல்வேறுதகுந்த அமைப்புகள் தரப்பட்டன. நீர் எத்திலீன், அசிட்டிலீன், முதலிய சேர்மங்களுக்குஒரு அமைப்பு மட்டும் தான் சாத்தியமாகும். சில சேர்மங்களுக்கு இரண்டு அமைப்புகள் சாத்தியமாக இருந்தாலும், அச்சேர்மத்தின் பண்பைப் பொருத்து ஒரு அமைப்பைத்தான் தரமுடியும்.

எடுத்துக் காட்டு

எத்தில் ஆல்கஹாலுக்கு கீழ்கண்ட இரண்டு அமைப்புகள் தரப்பட்டன



I II

இதில் முதல் அமைப்பே அதன் பண்பைப் பொருத்து அமைகிறது இதிலுள்ள -OH தொகுதி ஆல்கஹாலின் வினையுறு தொகுதியாகும்

மாதிரிக் கணக்கு 2

கீழ்க்கண்ட மதிப்புகளிலிருந்து ஒரு சேர்மத்தின் மூலக்கூறு வாய்பாட்டையும் அமைப்பு வாய்பாட்டையும் கண்டறி

1. இச்சேர்மத்தில் கார்பன்=16.27%, ஹைடிரஜன்=0.68%, குளோரின்=72.20% உள்ளன.

2. விக்டர் மேயர் முறை மூலம் 0.2950கிராம் எடையுள்ள இச்சேர்மம் 297Kலும் 753.7 டார் (Torr) அழுத்தத்திலும் 50.64 cm^3 பருமனுள்ள ஈரக்காற்றை இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது

3. இச்சேர்மம் சோடியம் பைசல்பேட்டுடன் கூட்டுச் சேர்மம் தருகிறது, சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு கரைசலுடன் வின்னபுரியும் போது குளோரோபார்மைத் தருகிறது.

[297K நீராவி அழுத்தம் = 22.2 டார்]

முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டைக் கண்டறிதல்

தனிமம் குறியீடு		சதவீத இயைபு	அணுநிறை	சதவீதஇயைபு / அணுநிறை	அணுவிகிதம்
கார்பன்	C	16.27	12	16.27/12=1.36	1.36/0.68=2
ஹைடிரஜன்	H	0.68	1	0.68/1=0.68	0.68/0.68=1
குளோரின்	Cl	72.20	35.5	72.2/35.5=2.03	2.03/0.68=3
ஆக்ஸிஜன்	O	10.85	16	10.85/16=0.68	0.68/0.68=1

எனவே, சேர்மத்தின் முற்றுப்பொறாத வாய்பாடு = C_2HCl_3O

முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டின் எடை

முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டின் எடை = 24 + 1 +106.5 +16 = 147.5

மூலக்கூறு எடை அறிதல்

$V_1 = 50.64\ Cm^3$ $V_2 = ?$

$P_1 = 753.7 - 22.2 = 731.5$டார் $P_2 = 760$டார்

$T_1 = 297\ k$ $T_2 = 273\ K$

வாயுச்சமன்பாட்டை பயன்படுத்தி N.T.Pயில் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பபட்ட வாயுவின் பருமனை அறிதல்.

$$\frac{P_2V_2}{T_2} = \frac{P_1V_1}{T_1}$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1 \times T_2}{T_1P_2}$$

$$= \frac{731.5 \times 50.64 \times 273}{297 \times 760}$$

$$= 44.80\ Cm^3$$

திட்ட வெப்ப அழுத்தத்தில் ஆவியின் மெத்த பருமன்=இடப்பெயர்சி செய்யப்பட்ட காற்றின்எடை =44.80 Cm^3 (திட்ட வெப்ப அழுத்தத்தில்)

$44.80 Cm^3$ பருமனுள்ள ஆவியின் எடை = 0.2950 கிராம்

எனவே 22.4 லிட்டர் பருமனுள்ள ஆவியின் எடை

$$= \frac{0.2950 \times 22400}{44.8}$$

$$= 147.5 \text{ கிராம்}$$

எனவே, சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடை = 147.5 கிராம்.

மூலக்கூறு வாய்பாட்டைக் கணக்கிடல்

முற்றுப்பெறாத வாய்பாட்டின் எடையும் மூலக்கூறு வாய்ப்பாட்டின் எடையும் ஒரேமாதிரியாக இருப்பதால் முற்றுப்பெறாத வாய்பாடும்,மூலக்கூறு வாய்பாடும் ஒன்றே. C_2HCl_3O என்பது முற்றுப்பெறாத வாய்பாடும், மூலக்கூறு வாய்பாடும் ஆகும்.

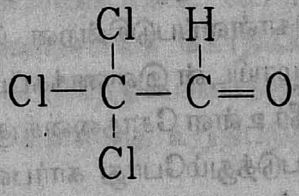
அமைப்பு வாய்பாட்டை நிர்ணயித்தல்

இச்சேர்மம் $NaHSO_3$ உடன் கூட்டுச்சேர்மத்தை தருவதால் இதில் CHO- உள்ளது என்று அறியப்படுகிறது. இதன் வாய்பாடு CCl_3CHO- குளோரால் ஆகும். குளோராலை சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடுடன் சூடுபடுத்தும்போது குளோரோபார்ம் கிடைக்கிறது.

$$CCl_3CHO + NaOH \rightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

குளோரோபார்ம் சோடியம் பார்மேட்

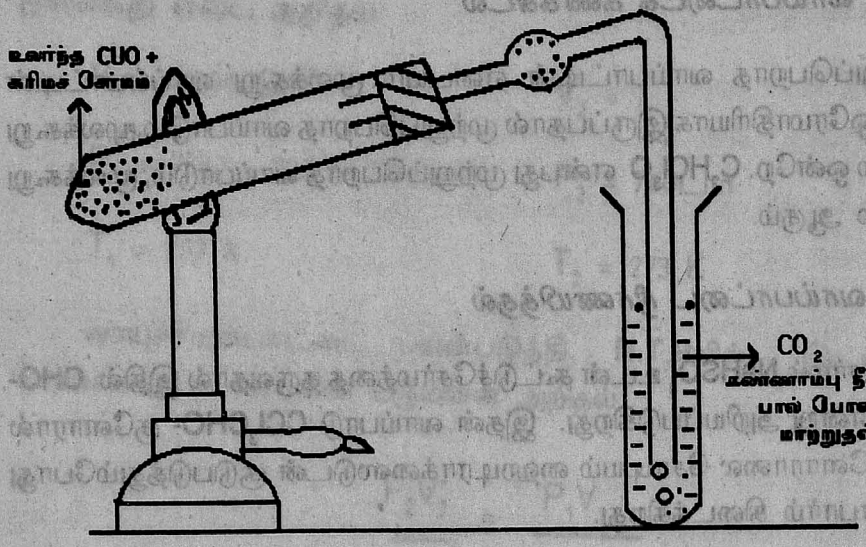
எனவே, குளோராலின் அமைப்பு வாய்பாடு.



தனிமங்களைக் கண்டறிதல் (Detection of Elements)

கார்பனையும் ஹைட்ரஜனையும் கண்டறிதல்

கரிமச் சேர்மங்கள் யாவையிலும் கார்பனும் ஹைடிரஜனும்உள்ளன. அரிதாகச் சில சேர்மங்களில் ஹைடிரஜன் இல்லாமல் இருக்கலாம். கரிமச் சேர்மங்களை நன்றாகச் சூடேற்றும்போது அவை புகையுடன் எரியும் அல்லது கருகும். கரிமச் சேர்மத்திலுள்ள, கார்பனையம் ஹைட்ரஜனையும் கண்டறிய இச் சேர்மத்துடன ஆக்ஸிஜனேற்றியான காப்பர் ஆக்ஸைடைச் சேர்த்து நன்கு சூடேற்ற வேண்டும்.



ஒரு உலர்ந்த சோதனைக் குழாயில் கரிமச் சேர்மமும் உலர்ந்த காப்பர் ஆக்ஸைடும் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. சோதனைக் குழாய் ஒரு குமிழ் பொருந்திய போக்குக் குழாயிடன் இணைக்கப்படுகிறது. போக்குக் குழாயின் மறுமுனை சுண்ணாம்பு நீர் உள்ள சோதனைக் குழாயில் உள்ளது, சோதனைக் குழாயை நன்றாகச் சூடுபடுத்தும்போது கார்பன், கார்பன்டைஆக்ஸைடாக மாறிபோக்குக்குழாய் வழியாகச் சென்று சுண்ணாம்பு நீரை பால்போல் மாற்றுகிறது. ஹைடிரஜன் நீராக மாறி குமிழில் காணப்படும், இதனுடன் நீரற்ற காப்பர் சல்பேட்டைச் சேர்த்தால் (வெண்மைநிறம்)உடனே நீல நிறமான நீரேறிய காப்பர் சல்பேட்டாக மாறும்.

$$2\,CuO + C \rightarrow 2Cu + Co_2$$

$$CuO + 2H \rightarrow Cu + H_2O$$

மேற்கூறிய வினைகள் கார்பனையும் ஹைடிரஜனையும் கண்டறிய உதவும் சோதனைகளில் நிகழ்கின்றன.

நைட்ரஜனைக் கண்டறிதல்

லஸ்ஸயினி சோதனை

சிறிய உருகு குழாயில் சிறிதளவு உலர்ந்த சோடியம் உலோகத் துண்டு எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டு நன்கு உருக்கப்படுகிறது. அத்துடன் சிறிதளவு கரிமச் சேர்மத்தைச் சேர்த்து மறுபடியும் சிவப்பாகச் சூடேறும் வரை உருக்கப்படுகிறது. பின் சைனாக் கிண்ணத்தில் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட சிறிதளவு (சுமார் 15 c.c) குளிர்ந்த நீரில் சூடேறிய குழாய் உடைக்கப்பட்டு நன்கு அரைக்கப்படுகிறது. பின் இக்கரைசல் நன்றாக கொதிக்க வைக்கப்பட்டு வடிகட்டப்படுகிறது. எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட சேர்மத்தில் நைட்ரஜன் இருந்தால் அது சோடியத்துடனும், சேர்மத்தில் உள்ள கார்பனுடனும் இணைந்து சோடியம் சயனைடைத் தருகிறது.

$$Na + C + N \rightarrow NaCN$$

சோடியம் உலோகம் — கரிமச் சேர்மத்தில் உள்ளது — சோடியம் சயனைடு

வடிநீருடன் புதிதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட பெர்ரஸ் சல்பேட் கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. பின் இக்கரைசலைக் கொதிக்க வைத்து குளிர்வித்து நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. பச்சைநிறம் அல்லது பிரஸ்ஸியன் நீலம் தோன்றுதல் நைட்ரஜன் உள்ளதை உறுதிபடுத்துகிறது.

இவ்வினையில் தோன்றும் வேதி வினைகள்

சோடியம் சயனைடு பெர்ரஸ் சல்பேட்டுடன் வினைபுரிந்து சோடியம் பெர்ரோ சயனைடைத் தருகிறது $Na_4[Fe(CN)_6]$.

$$FeSO_4 + 2NaCN \rightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + 4NaCN \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6$$

சோடியம் பெர்ரோ சயனைடு

பெர்ரஸ் அய்னி OH^- அயனிகள் முன்னிலையில் காற்றால் பெர்ரிக் அயனியாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது. சோடியம் பெர்ரோ சயனைடு பெர்ரிக் அயனியுடன் வினைபுந்து பிரஸ்ஸியின் நீலம் $NaFe[Fe(CN)_6]$என்ற சேர்மத்தைத் தருகிறது. பெர்ரஸ் உறைடிராக்ஸைடு வீழ்படிவு அடைவதைத் தவிர்க்க நீர்த்த சல்பூரிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது.

$$Na_4Fe(CN)_6 + Fe^{3+} \rightarrow NaFe[Fe(CN)_6] + 3Na^+$$

சோடியம் பெர்ரோ சயனைடு — பெர்ரிக் அயனி — சோடியம் பெர்ரிக் பெர்ரோ சயனைடு (பிரஸ்ஸியன் நீலம்)

ஹாலஜன்களுக்கான லஸ்ஸயினி சோதனை

கரிமச் சேர்மம் சோடியம் உலோகத்துடன் மேற்கூறியவாறு உருக்கப்படுகிறது. கரிமச் சேர்மத்தில் உறாலஜன்கள் இருந்தால்,வடிநீரில் சோடியம் உறாலைடாகக் காணப்படும். சேர்மத்தில் நைட்ரஜன் இருந்தால் வடிநீரில் சோடியம்சயனைடாக இருக்கும். சோடியம் சயனைடு வெள்ளி நைட்ரேட்டுடன் வீழ்படிவு தருவதால் இதைத் தவிர்ப்பதற்கு அடர் நைட்ரிக் அமிலம்வடிநீரில் சேர்க்கப்பட்டு கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது.

$$Na + X \rightarrow NaX$$

சோடியம் ஹேலைடு

$$Na + C + N \rightarrow NaCN$$

$$NaCN + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + HCN$$

கரைசல் குளிர்விக்கபட்ட பின் வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. குளோரின் இருந்தால் வெண்மைநிற வீழ்படிவையும் புரோமின் வெளிரிய மஞ்சள் நிற வீழ்படிவையும் அயோடின் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவையும் தரும்.

$$Na X + AgNO_3 \rightarrow Ag X\downarrow + NaNO_3$$

சல்பரைக் கண்டறிதல்

லெஸ்ஸயினி சோதனை

கரிமச் சேர்மம் மேற்கூறியதுபோல் சோடியம் உலோகத்துடன் உருக்கப்படுகிறது. சேர்மத்தில் சல்பர் இருந்தால் வடிநீரில் சோடியம் சல்பைடு காணப்படும்.

$$2Na + S \rightarrow Na_2S$$

வடிநீரில் சோடியம் சல்பைடு உள்ளது என்பதனை கீழ்க்கண்ட சோதனைகள் மூலம் நிரூபிக்கலாம்.

1. சிறிதளவு வடிநீரில், சோடியம் நைட்ரோ புரூசைடு கரைசல் சேர்த்தால், ஊதா நிறம் கிடைக்கும்.

$$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] \rightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS]$$

ஊதா நிறச் சேர்மம்

2. வடிநீரின் மற்றொரு பிரிவுடன், லெட் அசிடேட் கரைசல் சேர்த்தால், கருமை நிற லெட் சல்பைடு வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும்.

$$Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbS + 2CH_3COONa$$

பாஸ்பரஸைக் கண்டறிதல்

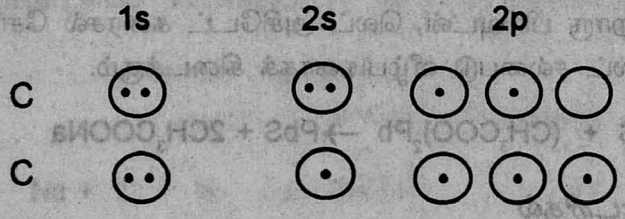
கரிமச் சேர்மத்தில் உருக்குக் கலவைச் சேர்த்து, உருக்கும் போது, அதில் பாஸ்பரஸ் இருந்தால், பாஸ்பேட்டாக மாற்றப்படுகிறது. உருக்கியக் கலவையுடன் நீரைச் சேர்த்து அதனுடன் அடர் நைட்ரிக் அமிலமும், அம்மோனியம் மாலிபிடேட் கரைசலும் சேர்க்கப்படுகின்றன. இக்கரைசல் கொதிக்க வைக்கப் பட்டு, பின் குளிர்விக்கப்படுகிறது. மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு அல்லது கரைசல் தோன்றுதல் பாஸ்பேட் உள்ளதை உறுதிபடுத்தும்.

4. அடிப்படைத் தத்துவங்கள்

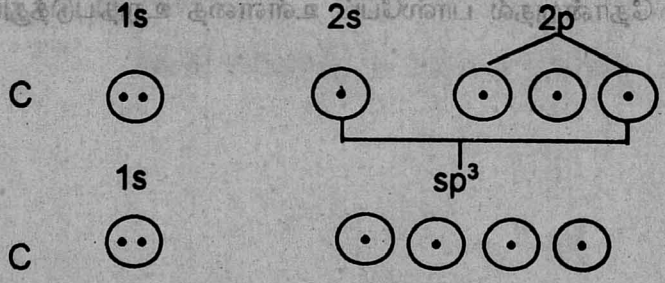
Tetrahedral arrangement of carbon atom

கார்பனின் நான்முகி அமைப்பு

கார்பன் அணுவின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2 2s^2 2px^1 2py^1$. இதன்படி கார்பன் அணுவில் இரட்டையாகாத எலக்ட்ரான்கள் இரண்டு மட்டுமே உள்ளன. இதன் அடிப்படையில் கார்பன் தன் சேர்மங்களில் இணைதிறன் இரண்டினைக் காட்ட வேண்டும் என எதிர்பார்க்கிறோம். ஆனால் கார்பன் தன் சேர்மங்களில் இணைதிறன் நான்கைக் காட்டுகிறது. எடுத்துக் காட்டாக, மீத்தேன் மூலக்கூறில் நிலவும் நான்கு ஒத்த பிணைப்புகளை உருவாக்குவதற்கு நான்கு ஒத்த ஆற்றலுடைய அணு ஆர்பிட்டால்கள் தேவை. வேதி வினையில் ஏற்படும் போதிய அளவு ஆற்றல் கார்பன் அணுவிலுள்ள 2s எலக்ட்ரான்களில் ஒன்றைப் பிரித்து $2p_z$ ஆர்பிட்டாலுக்கு உயர்த்துகிறது. இந்தச் செயல் கிளர்வுறுதல் எனப்படுகிறது.



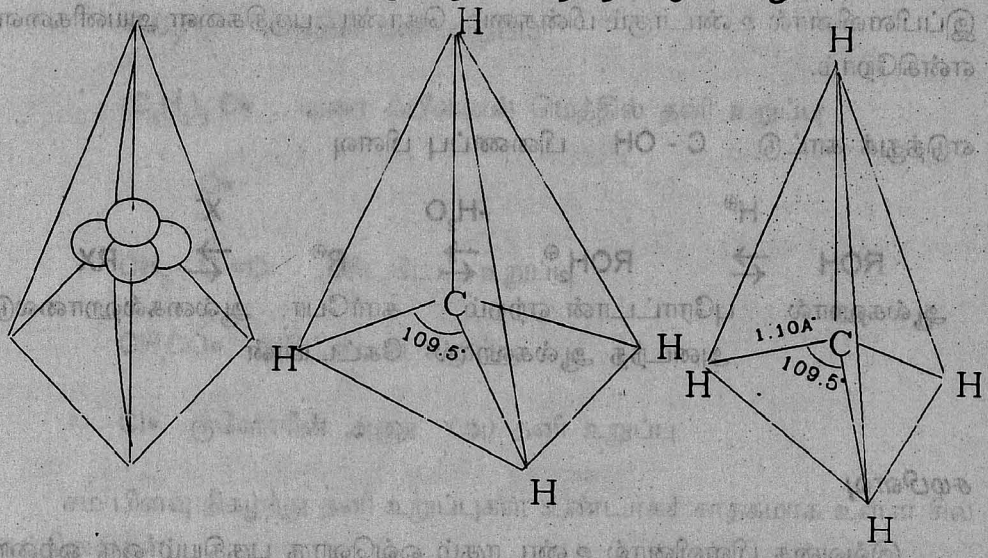
கிளர்வுற்ற நிலையில் ஒரு எலக்ட்ரானை மட்டுமே கொண்டுள்ள 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ஆர்பிட்டால்கள் ஆற்றலில் சிறிதளவே வேறுபடுகின்றன. எனவே, இவை ஒன்றுடன் ஒன்று நன்கு இரண்டறக் கலந்து சம ஆற்றலுடைய நான்கு புதிய ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்குகின்றன. இந்நிகழ்ச்சி கலப்பினமாதல் (hybridisation) எனப்படுகிறது.



இனக் கலப்பினால் கிடைத்த கலப்பின (hybrid) ஆர்பிட்டால்கள் மிகச் சிறந்த திசைப் பண்பையுடைய ஆர்பிட்டால்களாகும். இவை ஒரு நான்முகியின் மையத்திலிருந்து நான்கு மூலைகளை நோக்கி நீண்டுள்ளது போல் அமைந்துள்ளது. இவ்வமைப்பில் எந்த இரு ஆர்பிட்டால்களுக்கும் இடைப்பட்ட கோணம்109.5°.

கார்பனின் ஒவ்வொரு sp^3 ஆர்பிட்டாலும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1s ஆர்பிட்டாலுடன் நேர் கோட்டில் ஊடுருவிக் கலக்கிறது. இப்போது நான்கு சிக்மா (σ) பிணைப்புகள் உருவாகுகின்றன.

பிணைப்பு உருவாதல் : மீத்தேன் மூலக்கூறு



நான்முகி sp^3 கலப்பு ஆர்பிட்டால் (Tetrahedral sp^3 orbitals)

கணிக்கப்பட்ட வடிவம் (Predicted shape)

வடிவமும் அளவும் (Shape and size)

b) பிணைப்புகளைப் பிளத்தல் (Cleavage of bonds)

வேதி சக பிணைப்புகள் இரு எலக்ட்ரான்களால் ஆனவை. சக பிணைப்பு அடைதல் இரு வகையில் நிகழலாம்.

(i) சமமற்ற பிளவு (heterolysis)

(ii) சம பிளவு (homolysis)

சமமற்ற பிளவு

இவ்வகையில் பிணைப்பிற்குரிய இரு எலக்ட்ரான்களும் பிரிக்கப் பட்ட ஒரே பகுதியுடன் இணைந்து காணப் படுகின்றன. எனவே, இருவகை அயனிகள் உண்டாகின்றன.

$A : B \rightarrow A^+ : B^-$ சமமற்றபிளவு : இரு எலக்ட்ரான்களும் ஒரே பகுதியில் உள்ளன.

உண்டான இரு பகுதிகளும் வெவ்வேறு வகை மின் சுமையுடன் காணப் படுகின்றன. இத்தகைய பிளவைச் சமமற்ற பிளவு என்கிறோம். இப்பிளவினால் உண்டாகும் மின்சுமை கொண்ட பகுதிகளை அயனிகளை என்கிறோம்.

எடுத்துக் காட்டு : C - OH பிணைப்பு பிளவு

$$ROH \underset{}{\overset{H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} ROH_2^{\oplus} \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} R^{\oplus} \overset{X^-}{\rightleftharpoons} RX$$

ஆல்கஹால் புரோட்டான் ஏற்றம் அடைந்த ஆல்கஹால் கார்போ கேட்டயான் ஆல்கைல்ஹாலைடு

சமபிளவு

இவ்வகை பிளவினால் உண்டாகும் ஒவ்வொரு பகுதியும் ஒரு ஒற்றை எலக்ட்ரானுடன் இணைந்து காணப் படுகிறது. இப்பிளவினால் உண்டாவது தனி உறுப்புகள் ஆகும்

$A : B \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$ சமபிளவு : ஒவ்வொரு பகுதியும் ஒரு எலக்ட்ரானைக் கொண்டுள்ளது.

வெப்பம்
$Cl_2 \longrightarrow 2Cl^{\cdot}$
அல்லது ஒளி

வெப்பப்பிரிகை
$CH_3 - CH_3 \rightarrow 2 \cdot CH_3$
(Thermolysis)

c) இடைநிலைப் பொருட்கள் (Reaction intermediates)

தனி உறுப்புகள் (Free radicales)

ஒரு சக பிணைப்பு சமபிளவு அடையும் போது (homolytic Sinsion) கிடைக்கும் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட இணைசேராத எலக்ட்ரானையுடைய உறுப்புகள் தனி உறுப்புகள் எனப்படும்.

எடுத்துக் காட்டு

- CH_3 மெத்தில் தனி உறுப்பு
- C_2H_5 எத்தில் தனி உறுப்பு

$(C_6H_5)_3 C\bullet$ டிரை ஃபீனைல் மெத்தில் தனி உறுப்பு

$CH_3 - C(=O)-O\bullet$ அசிட்டேட் உறுப்பு

$CH_3CO\bullet$ அசிட்டைல் உறுப்பு

$Cl\bullet$ குளோரின் அணு (அ) தனி உறுப்பு

சம பிளவு நிகழ்ந்து தனி உறுப்புகள் உண்டாகச் சாதகமாக உள்ள சில சூழ்நிலைகள்

a. அதிக வெப்ப நிலையில் வினை நிகழ்வது
b. தனி உறுப்பு வினைவேக மாற்றிகள் (பெராக்ஸைடுகள்) முன்னிலையில் வினை நிகழ்வது
c. வாயு நிலையில் வினை நிகழ்வது
d. முனைவிலா கரைப்பான்களில் வினை நிகழ்வது
e. மிகக் குறைந்த முனைவைக் கொண்ட சக பிணைப்புகள் பிளவுக்கு உட்படுவது.

தனி உறுப்புகள் இரு வகைப்படும்

i) குறுகிய வாழ்வு தனி உறுப்புகள், எடுத்துக் காட்டு - $CH_3\bullet$

$C_2H_5\bullet$

ii) நீண்ட வாழ்வு தனி உறுப்புகள், எடுத்துக் காட்டு - $(C_6H_5)_3\,C\bullet$

மிகக் குறைந்த நிலைப்புத் தன்மையைக் கொண்ட உறுப்புகளைக் **குறுகிய வாழ்வு தனி உறுப்புகள் என்றும், நிலைப்புத் தன்மையை அதிகமாக் கொண்ட தனி உறுப்புகளை நீண்ட வாழ்வு தனி உறுப்புகள்** என்றும் அழைக்கிறோம்.

தனி உறுப்புகள் உண்டாதும் சில பொதுவான வினைகள்:

a) வெப்பச் சிதைவு $Pb(CH_3)_4 \xrightarrow{\Delta} Pb + 4\bullet CH_3$

b) ஒளிச் சிதைவு $Cl_2 \xrightarrow{\text{ஒளி}} 2Cl\bullet$

c) மின்பகுப்பு $CH_3CH_2COO^{\ominus} \xrightarrow{\text{மின்பகுப்பு}} CH_3CH_2COO\bullet \xrightarrow[-e]{} CH_3\dot{C}H_2 + CO_2\bullet$

$2CH_3\dot{C}H_2 \rightarrow CH_3CH_3 + CH_2 = CH_2$

d) கரிமஹாலைடுகள் சோடியம் ஆவியுடன் வினை

$CH_3Cl + Na \rightarrow NaCl + \bullet CH_3 \xrightarrow{I_2} CH_3I$

e) தனி உறுப்புகள் விளையும் ஏற்ற, ஒடுக்க வினைகள்

$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet$

தனி உறுப்பகளைக் கண்டறிதல்

காந்த பண்பு

தனி உறுப்புகள் எல்லாம் பாரா காந்தத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளன. இதற்குக் காரணம் இவைகள் பெற்றிருக்கும் இயக்கமுறு ஒற்றை

எலக்ட்ரான்களே. பாரா காந்த ஏற்புத் திறனை அளப்பது தனி உறுப்புகளைக் கண்டறிய உதவும் சிறந்த முறையாகும்.

நிறநீரல்

தனி உறுப்புகளைக் கண்டறிய ஒளி நிற நிரலைப் பயன் படுத்தலாம். டிரைஃபினைல் மெத்தில் தனி உறுப்பு, கரைசலில் மஞ்சள் நிறமுடன் காணப் படுகிறது.

$(C_6H_5)_3\,C - C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3\,C\bullet$

நிறமற்றது டயா காந்தப் பண்புடையது — மஞ்சள் நிறமானது பாரா காந்தப் பண்புடையது

அயோடின் அல்லது ஆக்ஸிஜன் இருப்பின் மஞ்சள் நிறம் வெளுத்து விடுகிறது.

$(C_6H_5)_3\,C\bullet + O_2 \rightarrow (C_6H_5)_3\,C - O - O\bullet$

மஞ்சள் நிறமானது — நிற மற்றது

எலக்ட்ரான் பாரா காந்த ஒத்த அதிர்வு முறை (**electron paramagnetic resonance**) அல்லது எலக்ட்ரான் சுழற்சி ஒத்த அதிர்வு (**electron spin resonance**) முறை மூலமும் தனி உறுப்புகளைக் கண்டறியலாம்.

தனி உறுப்பு வினைகளின் முக்கிய வகைகள்

எலக்ட்ரான் இணையை (Pair) உண்டாக்கும் அல்லது எலக்ட்ரான் இணையைப் பிரித்து ஒற்றை எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட உறுப்புகளை உண்டாக்கும் வினைகளையெல்லாம் தனி உறுப்பு வினைகள் என்கிறோம்.

தனி உறுப்பு வினைகளை மூன்று முக்கிய வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

i) தனி உறுப்பு உண்டாகும் வினைகள் : $Cl_2 \xrightarrow{\text{ஒளி (அ) வெப்பம்}} 2Cl\bullet$

ii) தனி உறுப்பு அழியும் வினைகள் : $2\bullet CH_3 \xrightarrow{\text{கூடுதல் வினை}} C_2H_6$

சமவிகிதச் சிதைவு

$2CH_3\overset{\bullet}{C}H_2 \rightarrow CH_3CH_3 + CH_2 = CH_2$

iii) மாற்ற வினைகள் : (Atom transfer process) $R\bullet + R'H \rightarrow RH + R'\bullet$

$$Cl\bullet + H - CH_3 \rightarrow HCl + \bullet CH_3$$

சங்கிலித் தொடர் வினைகள் (Chain Reactions)

தனி உறுப்பு வினைகள் எல்லாம் பொதுவாகச் சங்கிலித் தொடர் போல் செயல் படுகின்றன. சங்கிலித் தொடர் வினை மூன்று படிகளால் ஆனது.

முதல்படி : துவக்கம்

இரண்டாம் படி : தொடர்தல்

மூன்றாம் படி : முடிதல்

ஒளி தூண்டலினால் ஹைடிரோகார்பன் குளோரினேற்றம் அடைதல், சங்கிலித் தொடர் வினைக்கு ஓர் எடுத்துக் காட்டு.

ஒளி

i) துவக்கம் - $Cl_2 \rightarrow 2Cl\bullet$

ii) தொடர்தல் - $Cl\bullet + RH \rightarrow R\bullet + HCl$

$$R\bullet + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl\bullet$$

iii) முடிதல் - $2Cl\bullet \rightarrow Cl_2$

$$2R\bullet \rightarrow R - R$$

$$Cl\bullet + R\bullet \rightarrow R - Cl$$

சங்கிலித் தொடர் வினைகளில் தொடர்தல் படி மிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. ஏனெனில் வினையில் உண்டாகும் விளை பொருட்களைப் பற்றி அறிய இப்படியே உதவுகிறது. தொடர்படியில் நிகழும் வினைகள் நான்கு முக்கிய வகைகளாகும். அவை

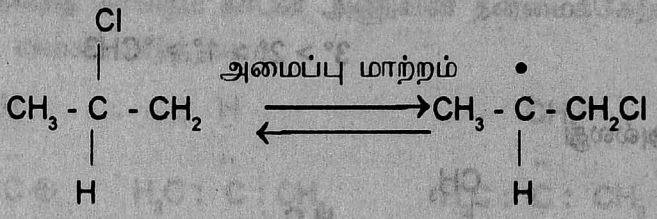
i) அணு இட மாற்ற வினைகள் : $R\bullet + CH_3I \rightarrow RI + \bullet CH_3$

ii) கூட்டு வினைகள் : $RCH = CH_2 + Cl\bullet \rightarrow RC\overset{\bullet}{H} - CH_2Cl$

iii) தனி உறுப்பு உட்சார்ந்த பிளவு வினைகள் :

$$C_6H_5COO\bullet \rightarrow C_6H_5\bullet + CO_2$$

iv) தனி உறுப்பு அமைப்பு மாற்றம் :



தனி உறுப்புகளின் நிலைப்புத் தன்மை

கீழ்க்கண்ட சம பிளவு வினைகளில் பிணைப்பு பிரிகை ஆற்றல் பின் வருமாறு .

$CH_3 - H \rightarrow \bullet CH_3 + H\bullet$ $\Delta H = 104$ Kcal

$CH_3CH_2 - H \rightarrow CH_3\overset{\bullet}{C}H_2 + H\bullet$ $\Delta H = 98$ Kcal

$CH_3CH_2CH_2 - H \rightarrow CH_3CH_2\overset{\bullet}{C}H_2 + H\bullet$ $\Delta H = 98$ Kcal

$CH_3CH(H) - CH_3 \rightarrow CH_3\overset{\bullet}{C}HCH_3 + H\bullet$ $\Delta H = 95$ Kcal

$CH_3 - C(CH_3)(H) - CH_3 \rightarrow CH_3 - \overset{\bullet}{C}(CH_3) - CH_3 + H\bullet$ $\Delta H = 92$ Kcal

Hydrogen free radical - H•

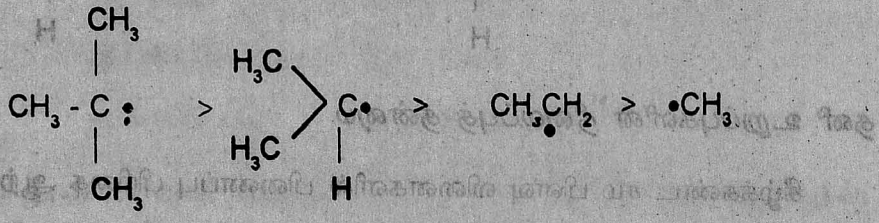
பல்வேறு வகை தனி உறுப்புகளைத் தோற்றுவிக்கத் தேவையான ஆற்றல் கீழ்கண்ட வரிசையில் குறைகிறது.

•CH3 > 1° > 2° > 3°

ஒரு குறிப்பிட்ட தனி உறுப்பைப் பெறுவதற்கு குறைந்த ஆற்றலே தேவைப் படுகிறது என்றால், அந்தத் தனி உறுப்பு அத்துணை அளவு நிலைப்புத் தன்மை மிக்கது என அறியலாம். எனவே, தனி உறுப்புகளை நிலைப்புத் தன்மைக் கேற்றவாறு வரிசைப் படுத்தினால் கீழ்கண்ட வரிசை காணப் படும்.

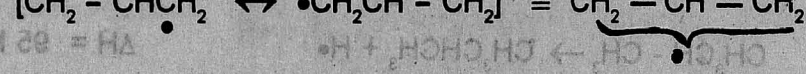
$$3° > 2° > 1° > °CH3$$

அல்லது

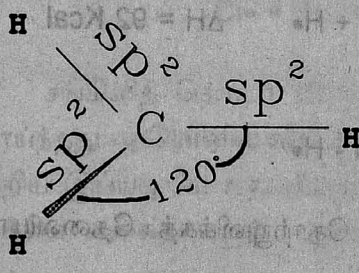


அல்லைல் தனி உறுப்பின் நிலைப்புத் தன்மை

அல்லைல் தனி உறுப்பு உடனிசைவினால் நிலைப்புத் தன்மை அடைகிறது.

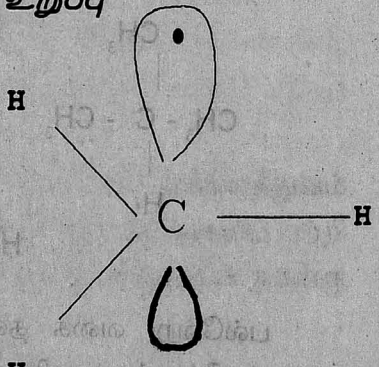


தனி உறுப்பின் அமைப்பு : மெத்தில் தனி உறுப்பு



(a)

σ பிணைப்பு மட்டும் காட்டப் பட்டுள்ளது.



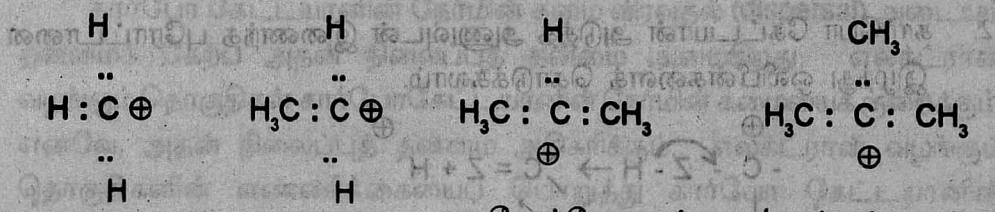
(b)

ஒற்றை எலக்ட்ரான் உள்ள p ஆர்பிட்டால் σ பிணைப்பின் தளத்திற்கு மேலும் கீழும் காணப் படுகிறது.

கார்போ கேட்டயான்

அணுக்களின் தொகுதியிலுள்ள கார்பன் அணு ஆறு எலக்ட்ரான்களை மட்டுமே பெற்றிருந்தால் அதற்கு கார்போ கேட்டயான் என்று பெயர்.

நேர் மின்னேற்றத்தைத் தாங்கும் கர்பன் அணுவின் தன்மைக்கேற்ப கார்போ கேட்டயானை வகைப் படுத்தலாம்.



கார்போ கேட்டயானின் தன்மை

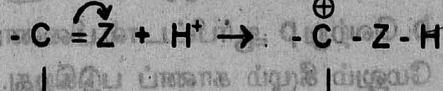
1. நேர் மின்சுமை உடையது.
2. ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரானை ஏற்று மந்த வாயுவின் நிலைத்த எலக்ட்ரான் அமைப்பை அடைய முயற்சிப்பதால் கார்போ கேட்டயான் அதிக வினைத்திறன் மிக்கது.
3. கார்போ கேட்டயான் ஒரு சிறந்த லூயி அமிலமாகும்.

கார்போகேட்டயான் உண்டாதலும், அதன் வினைகளும்

1. அயனி ஆக்க வினைகளில் கார்பனுடன் இணைக்கப் பட்ட தொகுதி, தன் பிணைப்பு எலக்ட்ரானுடன் நீங்கும் போது கார்போகேட்டயான் இடைநிலைப் பொருளாகத் தோன்றுகிறது.



2. ஒரு புரோட்டானோ அல்லது நேர் மின்னேற்றத்தைத் தாங்கும் தொகுதியோ நிறைவுறா அமைப்பைத் தாக்குவதால் அமைப்பிற்கருகிலுள்ள கார்பன் அணு கார்போ கேட்டயானாகிறது.



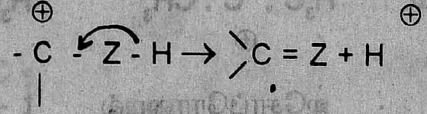
கார்போ கேட்டயானின் வினைகள்

1. கருகவர் கரணியுடன் வினை

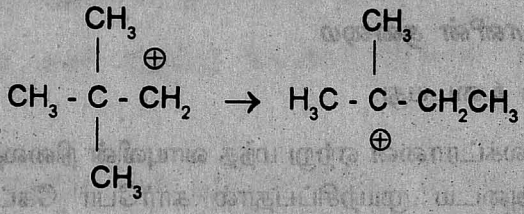
$$R^{\oplus} + Y^{-} \rightarrow R - Y$$

$Y^{-} = OH^{-}$, ஹாலைடு அயனி போன்றவை

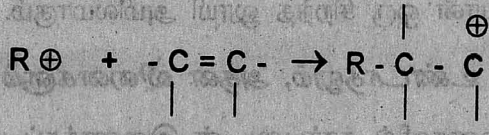
2. கார்போ கேட்டயான் அடுத்த அணுவுடன் இணைந்த புரோட்டானை இழந்து ஓலிபீன்களைக் கொடுக்கலாம்.



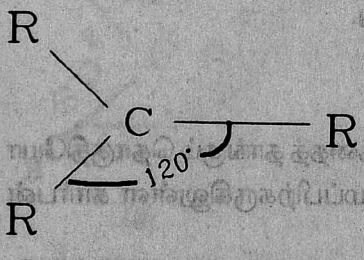
3. இடமாற்ற வினை : தொகுதிகள் இடம் மாறி, மேலும் நிலைப்புத் தன்மையுடைய கார்போ கேட்டயானைக் கொடுக்கலாம்.



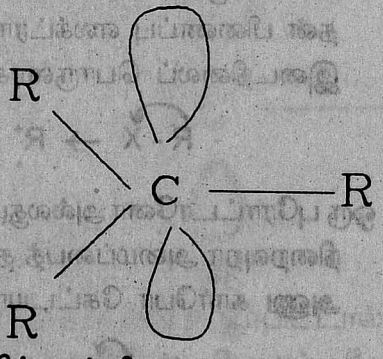
4. கார்போகேட்டயான் ஒரு நிறைவுறா தொகுதியுடன் வினைபுரியலாம்.



கார்போ கேட்டயானின் அமைப்பு



a. பிணைப்பு மட்டும் காட்டப் பட்டுள்ளது.

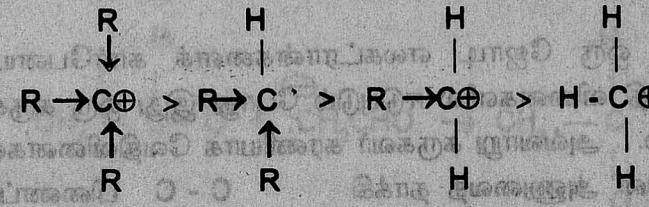


b. வெற்று p ஆர்பிட்டால் பிணைப்புத் தளத்தின் மேலும் கீழும் காணப் படுகிறது.

கார்போ கேட்டயானின் அமைப்பு தட்டையானது. கார்பன் அணுவும், அதனுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள மூன்று அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் காணப் படும். வெற்று ஆர்பிட்டல் இணைப்பில் அமையும் தட்டையான தளத்திற்கு செங்குத்தாக இருக்கும்.

கார்போ கேட்டயானின் நிலைப்புத் தன்மை

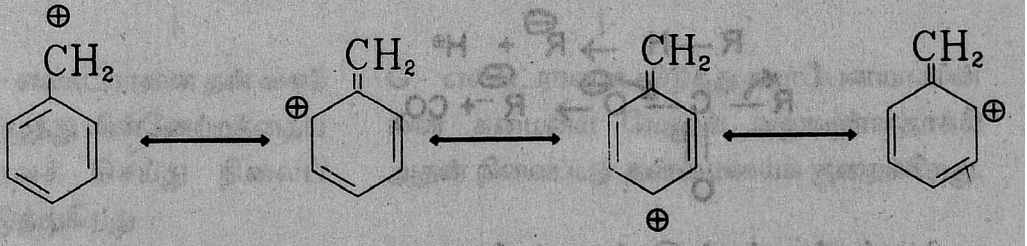
கார்போ கேட்டயானின் நேர்மின் சுமை விரவுதல் (dispersal) அடையும் தன்மைக் கேற்ப அதன் நிலைப்புத் தன்மை அமைகிறது. எலக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதிகள் கார்போகேட்டயானின் நேர்மின் சுமையைக் குறைக்கும். எனவே, அதன் நிலைப்புத் தன்மை அதிகரிக்கும். எலக்ட்ரான் வழங்கும் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்து கார்போ கேட்டயானின் நிலைப்புத் தன்மை கீழ் கண்ட வரிசையில் அமையும்.



மூவிணை கேட்டயான் ஈரிணைய கேட்டயான் ஓரிணை கேட்டயான் மெதில் கேட்டயான்

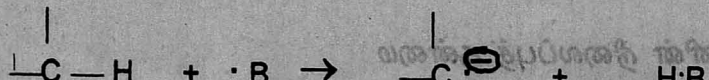
அல்லைல், பென்சைல் கார்போ கேட்டயான்களின் நிலைப்புத் தன்மையை உடனிசைவு விளைவினால் விளக்கலாம்.





கார்பேனயான் (Carbanion)

எதிர் மின்னேற்றத்தைத் தாங்கிய கார்பன் அணு அடங்கிய கரிம அயனிக்கு கார்பேனயான் என்று பெயர்.



கார்பன் அமிலம் காரம் கார்பேனாயான் இணை அமிலம்(Conjugate acid)

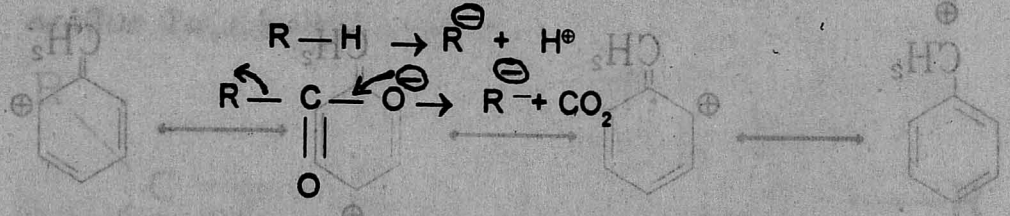
கார்பன் அமிலத்தின் இணைகாரம் (Conjugate base) கார்பனேயான் ஆகும்.

கார்பேனாயானின் தன்மை

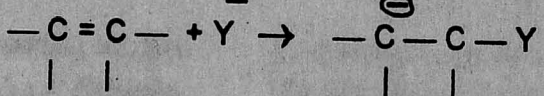
பகிரப் படாத ஒரு ஜோடி எலகட்ரான்களைக் கார்பேனயான் பெற்றிருப்பதால், வேதி வினைகளில் ஈடுபடும் போது இது ஒரு கருகவர் கரணியாக செயல்படும். அவ்வாறு கருகவர் கரணியாக வேதிவினைகளில் ஈடுபடும் போது கார்பன் அணுவைத் தாக்கி C - C பிணைப்பை உருவாக்கும். மேலும் புரோட்டான்களை ஈர்த்து காரமாகவும் செயல்படும் தன்மையுடையது.

கார்பேனயான் உருவாக்கல் வினைகள்

1. கார்பனுடன் இணைக்கப் பட்ட தொகுதி தன் எலக்ட்ரான் ஜோடி இல்லாமல் நீக்கமடையும் போது கார்பேனயான் உண்டாகிறது.

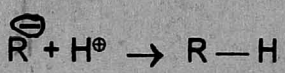


2. கார்பன் கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பு அல்லது முப்பிணைப்புடன் ஓர் எதிர் அயனி சேரும் போது கார்பேனயான் உண்டாகிறது.

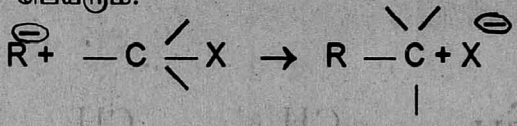


கார்பேனயானின் வினைகள்

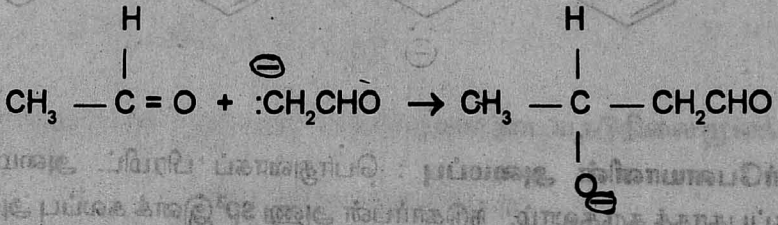
1. புரோட்டானுடன் கார்பேனாயான் வினைபுரியும்



2. எளிதில் நீக்கப் படக் கூடிய தொகுதியுடைய கார்பனுடன் பிணைப்பை ஏற்படுத்தும். அப்போது ஏற்கனவே கார்பனுடன் இணைக்கப் பட்ட தொகுதி இடம் பெயரும்.

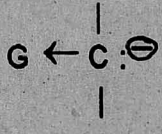


3. கார்பனைல் கார்பன் அணுவைத் தாக்கி கார்பன் - கார்பன் பிணைப்பைத் தரும்.

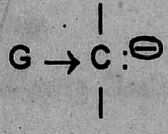


நிலைப்புத் தன்மை

எலக்ட்ரான்களைத் தன் வசம் இழுக்கும் தொகுதிகள் கார்பேனயானின் நிலைப்புத் தன்மையை அதிகரிக்கிறது.

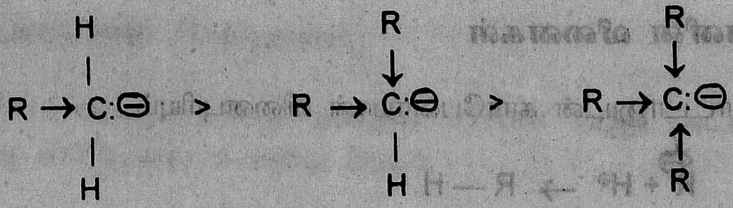


G - எலக்ட்ரானை தன் வசம் இழுத்து மின்னேற்றத்தைப் பரவச் செய்து நிலைப் படுத்துகிறது



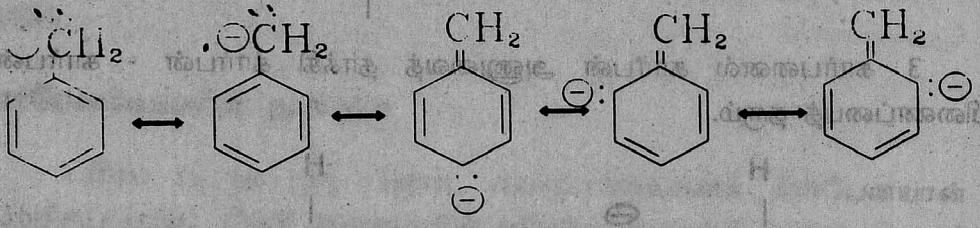
G - எலக்ட்ரானை விடுத்து கார்பேனயானின் மின் சுமையை மேலும் வலுவுள்ளதாக்கி அதன் நிலைப்புத் தன்மையைக் குறைக்கிறது.

எனவே, ஓரிணை கார்பேனயான் ஈரிணையை விடவும், ஈரிணை கார்பேனயான், மூவிணை கார்பேனயானை விடவும் அதிக நிலைப்புள்ளது.

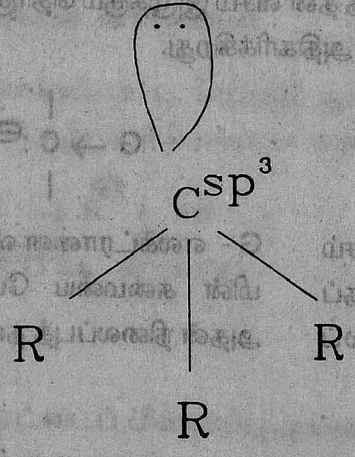


உடனிசைவினால் நிலைப்புத் தன்மை

பென்சைல் கார்பேனயான் உடனிசைவினால் நிலைப்புத் தன்மை அடைகிறது.



கார்பேனயானின் அமைப்பு : பொதுவாகப் பிரமிட் அமைப்பைப் பெற்றிருப்பதாகக் கருதலாம். நடுகார்பன் அணு sp^3 இனக் கலப்பு அடைந்து காணப் படுகிறது. நான்முகி அமைப்பின் முகட்டில் பகிரப்படாத ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான் அமைந்திருக்கும்.



சில சமயங்களில் கார்பேனயான் கார்போ கேட்டயான் போன்று தட்டையான அமைப்பைக் கொண்டிருக்கும்.

d) எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள், கருகவர் கரணிகள்

எலெக்ட்ரான் ஜோடிகளை நாடிவரும் அமில கரணிகளுக்கு எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் என்று பெயர்.

எடுத்துக் காட்டாக ஆல்கீன்களில் காணப் படும் கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பில், Π - பிணைப்பானது எலெக்ட்ரான்கள் மூலம் (Source) ஆகும். எனவே, இது ஒரு காரம் போல நடந்து கொள்ளும். இந்த காரத்துடன் வினைபுரியும் எலெக்ட்ரான் குறைபாடு உடைய அமில சேர்மங்கள் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் எனப் படும்.

எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் (E^+), இருவகைப் படும்.

1. நேர்மின் தன்மையுடைய அயனிகள்

$H^{\oplus}$, $Br^{\oplus}$, $NO_2^{\oplus}$, $R_3C^{\oplus}$

2. எலெக்ட்ரான் குறைபாடு மையங்களையுடைய நடுநிலை மூலக்கூறுகள்

BF_3, $AlCl_3$ கார்பீன்கள்

அயனி வினைகளில் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியானது பகிர்ந்து கொள்ளப்படா எலெக்ட்ரான் ஜோடி அல்லது Π எலெக்ட்ரான்களுடன் வினைபுரிந்து கேட்டயானைக் கொடுக்கும். இந்தக் கேட்டயான்

a) எதிர் மின் அயனியுடன் வினை அல்லது

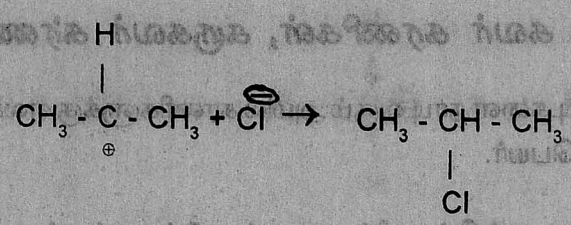
b) அதிக நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்த மற்றொரு கேட்டயானாக இட மாற்ற வினை அல்லது

c) ஹைடிரஜன் அயனி நீக்கம் அடைந்து வெவ்வேறு பட்ட விளை பொருளைக் கொடுக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு :

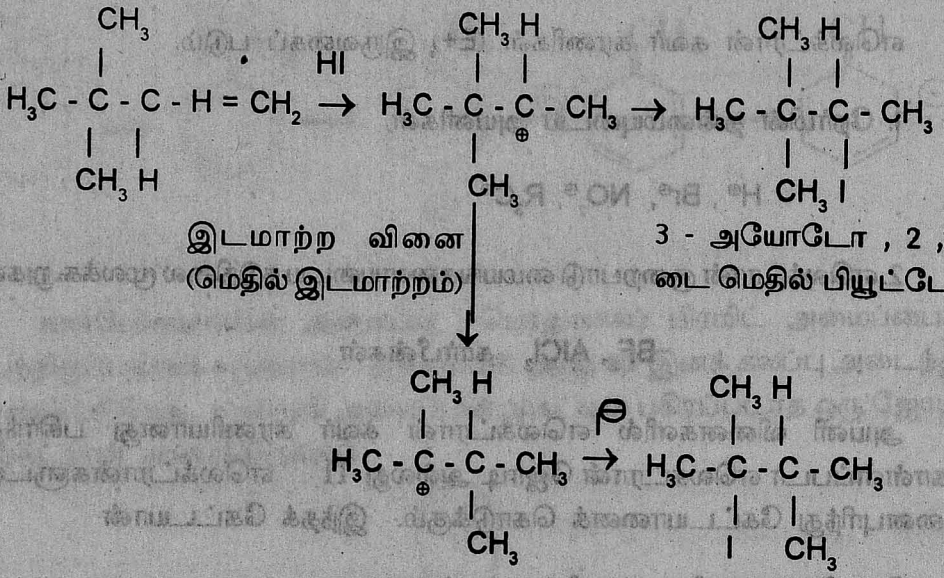
a) ஹைரைஜன் குளோரைடு ப்ரோபிலீனுடன் கூட்டுவினை

$$CH_3CH = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3 - \overset{\oplus}{\underset{|}{C}}H - CH_3 + Cl^{\ominus}$$



காரபோ கேட்டயான் எதிர் மின் அயனியுடன் வினைபுரிந்து விளைபொருளைத் தருகிறது.

b) ஹைடிரஜன் அயோடைடு 3, 3 - டை மெதில் - 1 - புயூட்டீனுடன் கூட்டுவினை



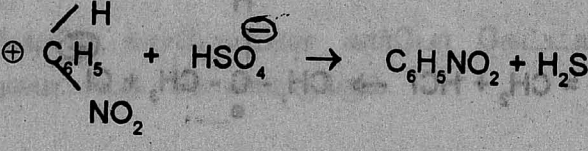
3 - அயோடோ , 2 ,2 - டை மெதில் பியூட்டேன்

இடமாற்ற வினை (மெதில் இடமாற்றம்)

2 - அயோடோ 2 , 3 - டை மெதில் பியூட்டேன்

(கார்போ கேட்டயான் அதிக நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்த மற்றொரு கார்போகேட்டயானாக இடமாற்றம் அடைந்து பின் வினைபுரிதல்)

c) பென்சீன் நைட்ரோ ஏற்றத்திற்கு உட்பட்டு நைட்ரோ பென்சீனை கொடுக்கும் வினையில் இடைநிலை கார்போ கேட்டயான் ஹைடிரஜன் அயனியை நீக்கி விளைபொருளைக் கொடுக்கிறது.



கருகவர் கரணிகண்

கார்பனின் எட்காருவைத் தாக்குர் தன்மை கொண்ட, காரத் தண்மையுடைய எலெக்ட்ரான் செறிவுள்ள கரணிகள் கருகவர் கரணிகள் எனப்படுர். கருகவர் கரணிகள் பொதுவாக :Z எனக் குறிக்கப் படுகிறது. கருகவர் கரணிகள் இருவகைப் படுர்.

a) எதிர் மின் தன்மை கொண்ட அயனிகள்

ஹைடிராக்ஸைடு, ஆல்காக்ஸைடு, சயனைடு, அயோடைடு அயனிகள், கார்பனயான் போன்றவை.

b) நடுநிலை மூலக்கூறுகள்

அமோனியா, அமீன்கள், நீர், ஆல்கஹால் போன்றவை

$$:NH_3 \qquad RNH_2 \qquad H_2O: \qquad R-O-H$$

குறைந்த எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி கொண்ட மையங்களை கருகவர் கரணிகள் தாக்கும் போது கிடைக்கும் இடைநிலைப் பொருள், $H^{\oplus}$ அயனியை ஏற்றோ அல்லது $Cl^{\ominus}$ போன்ற ஆனையானை இழந்தோ குறிப்பிட்ட விளைபொருளைத் தரும்.

எடுத்துக் காட்டு

$$R-X + \overset{\ominus}{OH} \rightarrow ROH + :\overset{\ominus}{X}$$

ஒரு ஆல்கஹால்

$$R-X + :\overset{\ominus}{OCH_3} \rightarrow R-OCH_3 + :\overset{\ominus}{X}$$

ஒரு ஈதர்

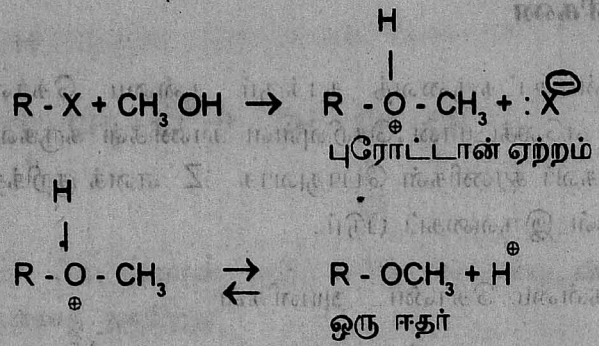
$$R-X + :\overset{\ominus}{CN} \rightarrow R-CN + :\overset{\ominus}{X}$$

ஒரு நைட்டிரைல்

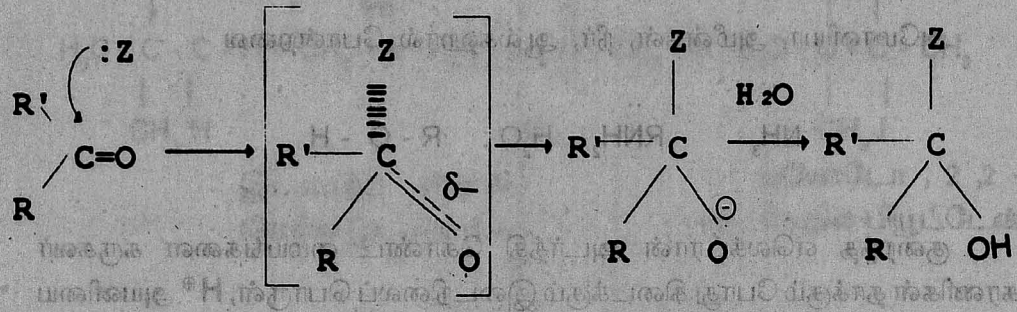
$$R-X + :OH_2 \rightarrow R-\overset{\oplus}{O}H_2 + :\overset{\ominus}{X}$$

புரோட்டான் ஏற்றம் அடைந்த ஆல்கஹால்

$$R-\overset{\oplus}{O}H_2 \rightleftarrows ROH + H^{\oplus}$$



ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் கொடுக்கும் கூட்டு வினைகள் கருகவர் கூட்டு வினைகளுக்கு மிகச் சிறந்த எடுத்துக் காட்டாகும்.



வினை வகைகள்

பொதுவாக கரிமப் பொருட்கள் ஈடுபடுமும் வேதி வினைகளில், ஒரு கரணி ஒரு சேர்மத்தைத் (Substrate) தாக்குவதால் ஒரு வினையுறு தொகுதி மற்றொரு வினையுறு தொகுதியாக மாறுகிறது. நிறைவுற்ற ஹைடிரோகார்பன் தொகுதியில் எந்த வித மாற்றமும் ஏற்படாது. ஒரு கரணியால் தாக்கப் படும் கரிமச் சேர்மம் வினையுறுபொருள் (Substrate) என அழைக்கப் படுகிறது. தாக்கும் கரணி கரிம அல்லது கனிமப் பொருளாக இருக்கும். எனவே, ஒரு கரிம வேதி வினையைக் கீழ் கண்டவாறு குறிக்கலாம்.

வினையுறு பொருள் + தாக்கும் வேதி கரணி → [இடைநிலைப் பொருள்]
→ விளை பொருள்

கரிம வினைகளைக் கீழ்கண்டவாறு வகைப் படுத்தலாம்.

a. பதிலீடு வினைகள்

b. கூட்டு வினைகள்

c. நீக்க வினைகள்

d. இடமாற்ற வினைகள்

e. பலபடியாதல் வினைகள்

a. பதிலீடு வினைகள்

கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப் பட்ட ஒரு அணுவோ அல்லது தொகுதியோ, மற்றொரு அணு அல்லது தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டால் அந்த வேதி வினையைப் பதிலீடு வினை என அழைக்கலாம்.

எடுத்துக் காட்டு

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[\text{ஒளி, } 25^\circ]{Cl_2} CH_3CH_2Cl$$

ஈதேன் குளோரோ ஈதேன் (அ) எதில் குளோரைடு (தனி உறுப்பு பதிலீடுவினை)

$$CH_3Br + OH^{\ominus} \rightarrow CH_3OH + Br^{\ominus}$$

மெதில் புரோமைடு மெதனால் (கருகவர் பதிலீடு வினை)

$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

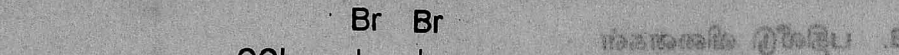
நைட்ரோ பென்சீன் (எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுவினை)

b) கூட்டு வினைகள்

கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பு அல்லது முப்பிணைப்பில் அணுக்களோ, தொகுதிகளோ ஒருங்கிணைந்து நிறைவுறாத மூலக்கூறுகள் நிறைவுற்ற மூலக்கூறுகளாகும் வினைகள் கூட்டு வினைகள் எனப் படும்.



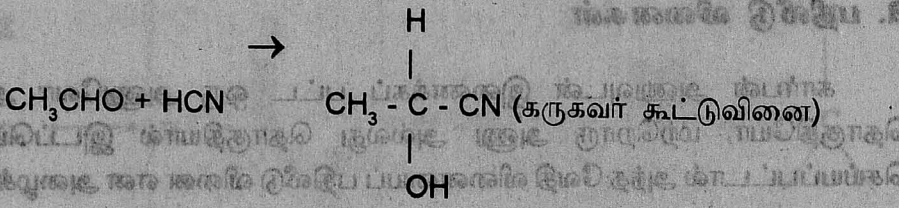
ஈதீன் 1 , 2 - டைபுரோமோ ஈதேன்



புரோப்பீன் 1 , 2 - டைபுரோமோபுரோபேன்



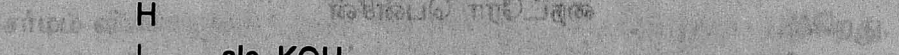
2 - பியூடைன் n - பியூடேன்





c) *நீக்கல் வினைகள்*

அடுத்தடுத்து உள்ள கார்பன் அணுக்களில் இணைந்துள்ள அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் நீக்கப் பட்டு, நிறைவுற்ற மூலக்கூறு நிறைவுறா மூலக்கூறாக மாறும் வினைகள் நீக்கல் வினைகள் எனப்படும். இவ்வகை வினைகளில் இரட்டை, முப்பிணைப்புகள் (Multiple bonds) தோற்றுவிக்கப் படுகின்றன.



2 - பியுட்டீன் 1 - பியூட்டீன்

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[170^\circ - H_2O]{95\ \%\ H_2SO_4} CH_2 = CH_2$$

$$CH_3 - \underset{|}{\underset{Br}{CH}} - \underset{|}{\underset{Br}{CH}}.\ CH_3 + Zn \xrightarrow[\Delta]{CH_3OH} CH_3CH = CH\ .\ CH_3 + ZnBr_2$$

$$CHBr_2CHBr_2 + 2\ Zn \rightarrow H.C \equiv C.H + 2\ Zn\ Br_2$$

1 , 1, 2, 2 - டெட்ரா புரோமோ ஈதேன்

d) இடமாற்ற வினைகள்

ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்திலுள்ள அணு அல்லது தொகுதி இடம் பெயர்ந்து செல்வதால் மூலக்கூறிலுள்ள கார்பன் கூடு (Carbon skeleton) அமைப்பில் மாற்றம் ஏற்பட்டு மெய்யான மூலக்கூறின் அமைப்பு ஐசோமர் கிடைக்குமானால் அவ்வினை இடமாற்ற வினை எனப் படும்.

எடுத்துக் காட்டு

$$CH_3CH_2CH_2\ X \xrightarrow{:Z} CH_3\ CH\ CH_3 \quad (Z \text{ on the CH})$$

n-புரோபைல் சேர்மம் ஐசோபுரோபைல் விளைபொருள்

$$R - \underset{|}{\underset{Cl}{CH}} - CH = CH_2 \rightarrow R - \overset{H}{\overset{|}{C}} = \overset{H}{\overset{|}{C}} - CH_2Cl$$

$$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad C = N - OH \\ \diagup \end{matrix} \xrightarrow[H_2SO_4]{PCl_5 \text{ or}} R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - \overset{H}{\overset{|}{N}} - R'$$

R' கீட்டாக்ஸைம் பதிலீடு அடைந்த அமைடு

e) பலபடியாதல் வினை

மோனோமர் என அழைக்கப் படும் எளிய மூலக்கூறு ஒன்றுடன் ஒன்று ஒழுங்குடன் இணைந்து மிகப் பெரிய அதிக மூலக்கூறு எடை உடைய ஒற்றை மூலக்கூறைக் (பாலிமர்) கொடுக்கும் வினை பலபடியாதல் வினை எனப்படும்.

எடுத்துக் காட்டாக எதிலீனை ஆக்ஸிஜன் உடன், அழுத்தத்தில் சூடேற்றும் போது அதிக மூலக்கூறு எடை உடைய (சுமார் 20000) எதிலீன் யூனிட்டுகள் அடங்கிய பாலி எதிலீன் கிடைக்கிறது.

$$n\,CH_2 = CH_2 \xrightarrow{O_2,\ \text{சூடு, அழுத்தம்}} (-CH_2 - CH_2 -)_n$$

எதிலீன் — பாலி எதிலீன்

$$n\,CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{\text{பெராக்ஸைடு}} (-CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-)_n$$

வினைல் குளோரைடு — பாலி வினைல் குளோரைடு

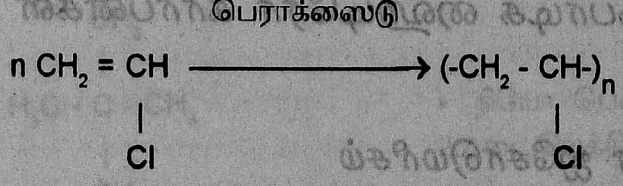
பலபடியாக்கல் வினைகள் இருவகைப் படும்

i) கூட்டல் பலபடியாக்கம்

எளிய சிறிய மூலக்கூறுகள் அதே முற்றுறா வாய்ப்பாட்டைக் கொண்ட அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள பேரளவு மூலக்கூறைத் தரும் படியாக ஒருங்கிணைவது கூட்டல் பலபடியாக்கம் எனப்படும்.

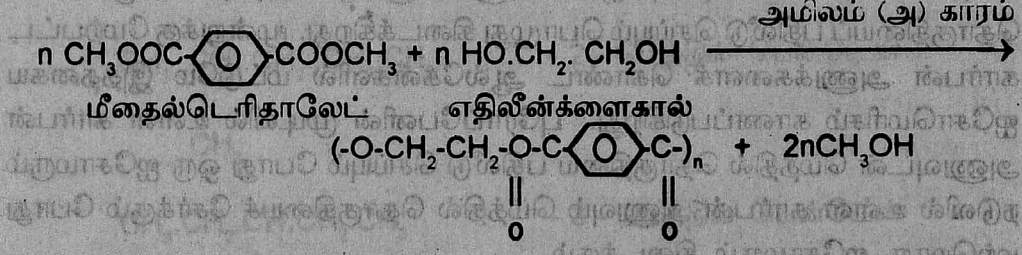
எடுத்துக்காட்டு

$$n\,CH_2 = CH_2 \xrightarrow{O_2,\ \text{சூடு, அழுத்தம்}} (-CH_2 - CH_2 -)_n$$



ii) குறுக்கம் பலபடியாக்கம்

பலபடியாக்கம் வினையின் போது நீர், ஆல்கஹால் போன்ற சிறிய மூலக்கூறுகளை வெளியேற்றி பின் எஞ்சியுள்ள பகுதிகள் பேரளவு மூலக்கூறுகளாக ஒருங்கிணைவது, குறுக்கம் பலபடியாக்கம் எனப்படும்.



டெக்ரான், பாலிஎஸ்டர்

5. அலிஃபாடிக் ஹைடிரோ கார்பன்கள்

ஆல்கேன்களின் ஐசோமெரிசம்

ஒத்த மூலக்கூறு வாய்ப்பாட்டையும் வேறுபட்ட அமைப்பையும் கொண்ட சேர்மங்களை ஐசோமர் என்கிறோம். இச்செயல் ஐசோமெரிசம் எனப்படும். ஆல்கேன்களில் சங்கிலித் தொடர் ஐசோ மெரிசம் மட்டுமே ஏற்பட வாய்ப்புள்ளது. சங்கிலித் தொடர் ஐசோ மெரிசத்தில் கார்பன் சங்கிலித் தொடர் அமைப்பு மட்டுமே மாறுபட்டு காணப்படும். எல்லா ஆல்கேன்களும் மீதேனில் உள்ள ஹைடிரஜன் அணுக்களுக்குப் பதிலாக ஆல்கைல் தொகுதியைப் பதிலீடு செய்யும் பொழுது கிடைக்கிறது. மூன்றுக்கு மேற்பட்ட கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட ஆல்கேன்களில் மட்டுமே இத்தகைய ஐசோமெரிசம் காணப்படுகிறது. புரோப்பேனின் முடிவில் உள்ள கார்பன் அணுவுடன் மெத்தில் தொகுதியை பதிலீடு செய்யும் போது ஒரு ஐசோமரும் நடுவில் உள்ள கார்பன் அணுவும் மெத்தில் தொகுதியைச் சேர்க்கும் போது மற்றொரு ஐசோமரும் கிடைக்கும்.

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$

I n - புயூட்டேன்

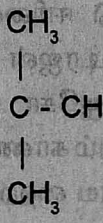
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

II ஐசோ புயூட்டேன் 2 - மெத்தில் புரோப்பேன்

முதல் அமைப்பில் நேரான சங்கிலித் தொடரும் II அமைப்பில் கிளைகளைக் கொண்ட (branched) ஐசோமராகவும் புயூட்டேன் உள்ளது. இதுவே ஆல்கேனின் அமைப்பு ஐசோமெரிசத்திற்கு முதல் எடுத்துக்காட்டு மூன்றுபென்டேன்கள் புயூட்டேனிலிருந்து பெறப்படுகிறது.

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ - n பென்டேன்

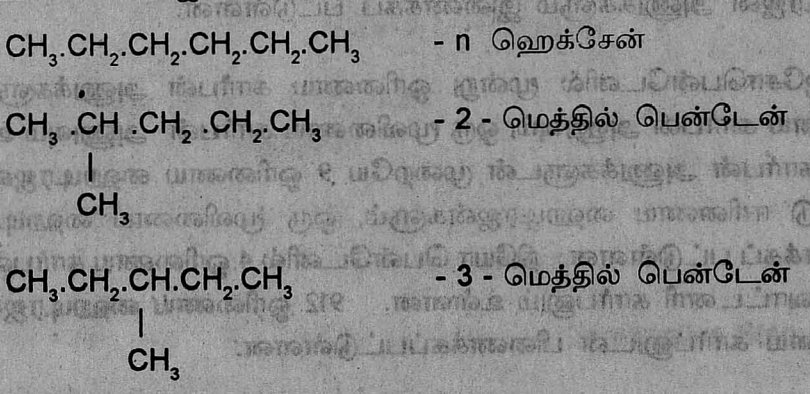
$CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2.CH_3$ - ஐசோ பென்டேன் 2 - மெத்தில் புயூட்டேன்



- நியோ பென்டேன்
2,2,டைமெத்தில் புரோப்பேன்

கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும் பொழுது ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கையும் அதிகரிக்கும். $C_{15}H_{32}$ என்ற ஆல்கேனுக்கு 4347 ஐசோமர்கள் உள்ளது.

ஹெக்சேனின் ஐசோமர்கள்



- n ஹெக்சேன்
- 2 - மெத்தில் பென்டேன்
- 3 - மெத்தில் பென்டேன்
- 2 , 2 - டைமெத்தில் புயூட்டேன்
- 2 , 3 - டை மெத்தில் புயூட்டேன்

புயூட்டேனின் இரு அமைப்பையும் பார்க்கும் பொழுது இரண்டிலும் உள்ள கார்பன் மற்றும் ஹைடிரஜன் அணுக்கள் ஒத்ததாக இல்லை. ஓரிணைய கார்பன் அணு மற்றொரு கார்பன் அணுவுடன் இணைந்திருக்கும். ஈரிணைய கார்பன் அணு இரண்டு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்தும், மூவிணைய கார்பன் மூன்று கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்தும் காணப்படும். இவற்றுடன் இணைந்துள்ள ஹைடிரஜன் அணுக்களை முறையே ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய ஹைடிரஜன்கள் என்கிறோம். n - புயூட்டேனில்

இரண்டு ஓரிணைய கார்பன் அணுக்களும், இரண்டு ஈரிணைய கார்பன் அணுக்களும் காணப்படுகின்றன. 6 ஓரிணைய ஹைடிரஜன் அணுக்களும், 4 ஈரிணைய ஹைடிரஜன் அணுக்களும் உண்டு. ஐசோ புயூட்டேனில் ஓரிணைய கார்பன் மூன்றும் மூவிணைய கார்பன் ஒன்றும் காணப்படுகின்றன. ஒன்பது ஓரிணைய ஹைடிரஜன்களும், ஒரு மூவிணைய ஹைடிரஜன்களும் மேற்கண்ட கார்பன் அணுக்களுடன் முறையே இணைக்கப் பட்டுள்ளன. n - பென்டேனில் $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. இரண்டு ஓரிணைய கார்பன் அணுக்களும், மூன்று ஈரிணைய கார்பன் அணுக்களும் காணப்படுகின்றன. இவற்றுடன் முறையே ஓரிணைய ஹைடிரஜன் அணுக்களும், 6 ஈரிணைய ஹைடிரஜன் அணுக்களும் இணைக்கப் பட்டுள்ளன.

ஐசோபென்டேனில் மூன்று ஓரிணைய கார்பன் அணுக்களும், ஒரு ஈரிணைய கார்பன் அணுவும், ஒரு மூவிணைய கார்பன் அணுவும் உள்ளன். இந்த கார்பன் அணுக்களுடன் முறையே 9 ஓரிணைய ஹைடிரஜன்களும், இரண்டு ஈரிணைய ஹைடிரஜன்களும், ஒரு மூவிணைய ஹைடிரஜனும் இணைக்கப் பட்டுள்ளன. நியோ பென்டேனில் 4 ஓரிணைய கார்பன்களும், ஒரு குவாட்டனரி கார்பனும் உள்ளன. 912 ஓரிணைய ஹைடிரஜன்கள் 4 ஓரிணைய கார்பனுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன.

வெப்பச் சிதைவு அல்லது பிளத்தல் (Pyrolysis or Cracking)

. சேர்மங்கள் வெப்பத்தால் சிதைவு அடைவதை வெப்பச்சிதைத்தல் என்கிறோம். (Pyrolysis) இச்சொல் கிரேக்கத்திலிருந்து வந்தது. (Pyro - தீ , lysis-பிளத்தல்) வேதியியல் வல்லுனர்கள் வெப்பத்தால் பிளத்தல் என்றனர். (Cleavage byheat) பெட்ரோலியம் வெப்பத்தால் சிதைதலை வெப்பப் பிளத்தல் என்கிறோம். ஆல்கேன்களை வெப்பத்தால் சிதைத்தலில் ஆல்கேன்கள் அதிக வெப்பநிலைக்குச் (500 - 600°c) சூடேற்றப்பட்ட அறைக்குள் செலுத்தப் படுகிறது. ஆல்கேன்லிருந்து பெறப்படும் விளைபொருள் 1) ஆல்கேனின் அமைப்பு , 2) பிளவு நடைபெறும் பொழுது பயன் படுத்தப்படும் அழுத்தம் , 3) வினையூக்கியின் முன்னிலையில் அல்லது இல்லாமை இவற்றைப் பொருத்தது. வினையூக்கிகளாக Si / Al ; Si/Al_2O_3/ ThO_2 ; $Si/Al/2rO_2$ இவற்றைப் பயன்படுத்தலாம்.

அதிக கார்பன் எண்ணிக்கை கொண்ட ஆல்கேன்கள் (higher alkanes) குறைந்த கார்பன் எண்ணிக்கை கொண்ட ஆல்கேன்கள், ஆல்கீன்கள்,

மற்றும் ஹைடிரஜனாக மாற்றப் படுகின்றன. பெரும்பாலும் குறைந்த கார்பன் எண்ணிக்கை கொண்ட ஆல்கீனான எத்திலீன் கிடைக்கிறது. பிளத்தலின் வினை வழிமுறை தெரியவில்லை. ஆனால் தனி உறுப்பு முறையில் நடைபெறுவதாகக் கருதப்பட்டது. பிளத்தல் நடக்கும் வெப்பநிலையில் அநேக ஹைடிரோகார்பன்கள் ஆல்கைல் தனி உறுப்பைத் தரும்.

$$CH_3 + \cdot CH_3 \xrightarrow{600^\circ c} \cdot CH_3 + \cdot CH_3$$

$$\cdot CH_3 + CH_3 - CH_3 \rightarrow CH_4 + \cdot CH_2CH_3$$

எத்தில் தனி உறுப்பு

$$\cdot CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H\cdot$$

எத்திலீன்

$$H\cdot + CH_3 - CH_3 \rightarrow H_2 + \cdot CH_2 - CH_3$$

தொடரும் வினை

$H\cdot + \cdot H \rightarrow H_2$ வினை முடியும் படி Termination Step

நீராவி கொண்டு பிளத்தல் (Steam Cracking)

ஹைடிரோ கார்பன்களை நீராவியுடன் சேர்த்த 700 - 900° வெப்பநிலைக்கு 1 நிமிடம் சூடேற்றி உடனடியாக வேகமாகக் குளிர்விக்கப் படுகிறது. நீராவியால் பிளத்தல் முறையில் மிக முக்கியமான ஹைடிரோ கார்பன்களாகிய எத்திலீன், புரோப்பிலீன், புயூட்டாடையீன், ஐசோபிரின், சைக்ளோ பென்டாடையீன் வேதிப் பொருளாகக் கிடைக்கிறது. குறிப்பிட்ட வினையூக்கியை பயன் படுத்தும் பொழுது ஆறு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட கார்பன்களைக் கொண்ட ஆல்கீன்கள் வளையச் சேர்மங்களாக்கப் படுகிறது. n- ஹெக்சேன் குரோமிக் ஆக்ஸைடு, அலுமினா வினையூக்கியின் முன் 480-550° சூடேற்றும் பொழுது பென்சீன் தருகிறது.

$$C_6H_{14} \rightarrow \bigcirc + 4H_2$$

பிளத்தல் இருவகைப்படும். அவை, திரவ நிலை பிளத்தல், ஆவி நிலை பிளத்தல்.

திரவ நிலை பிளத்தல் (Liquid Phase Cracking)

பெட்ரோலியத்தைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்து பகுத்தலின் போது கிடைத்த கனமான எண்ணெய்யை (heavy oil) 475 - 530° வெப்பநிலையிலும், 100 - 1000 lq/sq.in அழுத்தத்திலும் பிளக்கப் பட்ட விளைபொருள் திரவ நிலையில் இருக்கும். கன எண்ணெய்யின் கன அளவில் 60 - 65% கேசோலின் (gasoline) ஆகமாற்றப் படுகிறது. அதன் ஆக்டேன் எண் 65 - 70. கேசோலின் அளவை அதிகரிக்கும் பொழுது ஆக்டேன் எண் குறைகிறது.

ஆவி நிலை பிளத்தல் (vapour Phase Cracking)

இப்பிளத்தலின் போது இருக்க வேண்டிய வெப்பநிலை 600°C, அழுத்தம் 3.5 - 10.5 kg/cm² பிளவுபட்ட விளைபொருள் கேசோலின் கெரோசின், வாயு எண்ணெய் (gas oil). கன எண்ணெய் இவ்வெப்பநிலையில் ஆவியாகிறது.

மாற்றி அமைத்தல் (Reforming)

இம்முறையில் கேசோலின் பிளவுபட்டு ஆக்டேன் எண்ணின் மதிப்பு உயரும். கோசோலின் 600°- க்கு, 28 - 52.5 (kg/cm²) அழுத்தத்தில் சூடேற்றும் பொழுது கிடைக்கும் விளைபொருள் 60 - 90 % ஆக இருக்கும். இதன் ஆக்டேன் எண் குறையும். இவ்வினையில் பயன்படுத்தப் படும் வினையூக்கி Si/Al, Mgo Zro. மாற்றி அமைத்தல் முறையில் நடைபெறும் வேதி வினைகள் ஐசோமராக்கல், நீரை நீக்குதல், வளையச் சேர்மமாக மாற்றுதல். கேசோலின் பிளத்தலில் கிடைக்கும் கோந்து (Gun) பீனால், நாப்தைல், அமீன் இவற்றால் தடுக்கப் படுகிறது. இயற்கை வாயுவிலும் ஆல்கேன்கள் உள்ளன. அதிக அழுத்தத்தில், ஆல்கேனைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்து பகுக்கும் பொழுது மீதேன், ஈதேன், புரோப்பேன், n and ஐசோபுயூட்டேன்கள், ஐசோ பென்டேன்கள், ஹெக்சேன் கிடைக்கும். இயற்கை வாயுவை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் பொழுது பார்மால்டிஹைடு, அசிட்டால்டிஹைடு, அசிட்டிக் அமிலம், அசிட்டோன், மெத்தனால், எத்தனால், புரோப்பனால், புயூட்டனால் கிடைக்கும்.

ஆல்கீன்கள் (Alkenes)

பொது வாய்ப்பாடு C_nH_{2n}

நான்கு கார்கன் அணுக்களைக் கொண்ட ஆல்கீன்களில் மூன்று வகையான ஐசோ மெரிசம் காணப்படுகிறது.

சங்கிலித் தொடர் ஐசோமெரிசம் : இது சங்கிலித் தொடரின் அமைப்பைப் பொருத்ததால் சங்கிலித் தொடர் ஐசோமெரிசம் எனப்படுகிறது. எடுத்துக் காட்டு

$CH_3.CH_2.CH=CH_2$ — 1 - புயூட்டின்

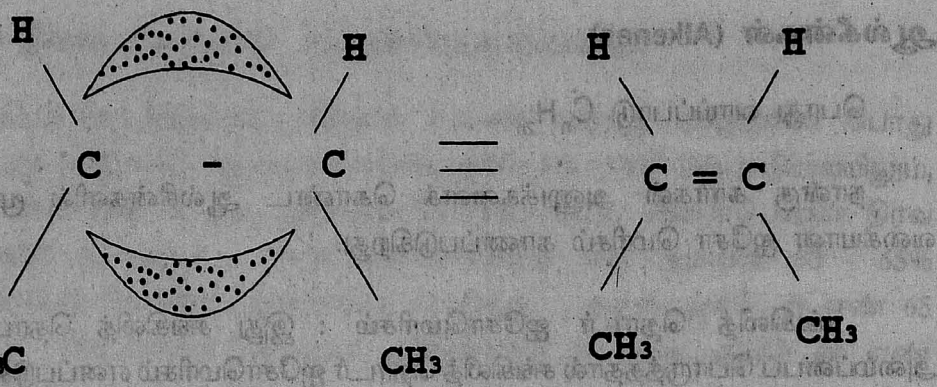
$CH_2=C(CH_3)$ — 2- மெத்தில் 1 புரோப்பீன்

இட ஐசோமெரிசம் : இரட்டை பிணைப்பின் இருப்பிடத்தைப் பொருத்து இவ்வகையான ஐசோமெரிசம் தோன்றுகிறது.

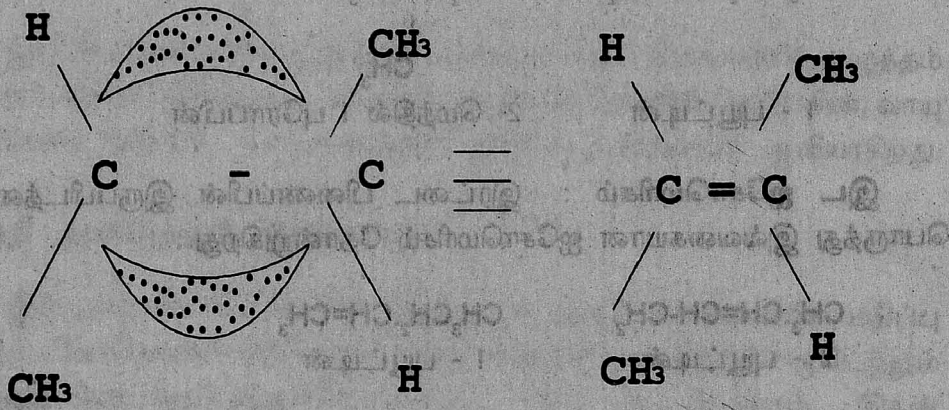
$CH_3.CH=CH-CH_2$ — 2 - புயூட்டின்

$CH_3CH_2.CH=CH_3$ — 1 - புயூட்டின்

வடிவ ஐசோமெரிசம் :(Geometrical isomerism) ஆல்கீன்களின் அமைப்பில் ஒரு (Sigma) சிக்மா பிணைப்பு, ஒரு பை (Π) பிணைப்பும் உள்ளது. இத்தகைய இரட்டை பிணைப்பு Sp^2 கலப்பின் மூலம் ஏற்படுகிறது. Π பிணைப்பினாலான -C-C- பிணைப்பை மிக எளிதாகச் சுழற்ற முடியாது. இச்சுழற்சி தடையினால் வடிவ ஐசோமெரிசம் ஏற்படுகிறது. இரட்டை பிணைப்பின் கார்பன்களில் ஒத்த தொகுதிகள் ஒரே பக்கத்தில் இருந்தால் அது ஒரு பக்க ஐசோமர் (cis isomer) எனப்படும். ஒத்த தொகுதிகள் மறுபக்கத்தில் காணப்பட்டால் அது மறுபக்க ஐசோமர் (transisomer) எனப்படும்.



ஒருபக்க 2 - புயூட்டின் cis 2-Butene



மறுபக்க அல்ல எதிர்பக்க 2 - புயூட்டின்
Trans 2- Butene

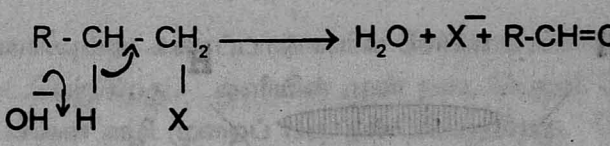
ஒரு பக்க ஐசோமரில் இரண்டு மெத்தில் தொகுதிகளும், ஒருபக்கத்தில் நெருக்கமாகக் காணப்படுவதால் கொள்ளிட விளைவின் மூலம் தடை (Strain) ஏற்பட்டு அதன் நிலை ஆற்றல் (Potential energy) அதிகரிக்கிறது. ஆற்றல் அதிகமுள்ள மூலக்கூறுகள் நிலையற்றன. எனவே ஒருபக்க ஐசோமர்கள் (cis) நிலையற்றவை. பிணைப்பில்லா உடன் இசைவு (hyper conjugation) மற்றும் கொள்ளிட விளைவினை கருத்தில் கொண்டும், இந்த ஐசோமர்களின் நிலைப்புத் தன்மையை கீழ்க்கண்ட வரிசையில் அமையும்.

மறுபக்க 2 - புயூட்டின் > ஒரு பக்க 2 - புயூட்டின் > 1 - புயூட்டின்

ஐசோமர்கள் ஒத்த வினைபடு தொகுதியைப் பெற்றிருப்பதால் ஒத்த வேதிப் பண்பை பெற்றிருக்கும். பௌதீக பண்புகளான உருகுநிலை, கொதிநிலை, அடர்வு, கரைதிறன் இவற்றில் வேறுபட்டு காணப்படும்.

ஆல்கைல் ஹாலைடிலிருந்து ஹைடிரஜன் ஹாலைடினை நீக்கம் செய்தல் (Dehydro halogenation of alkyl halide)

ஒரு ஆல்கைல் ஹாலைடை ஆல்கஹால் கலந்த NaOH or KOH சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது ஹைடிரஜன் ஹாலைடு நீக்கம் அடைந்து ஆல்கீன் உண்டாகிறது.



அதிகமான பதிலீடுகளைக் கொண்ட ஆல்கீன் நிலையானது. எனவே, அது மிக எளிதில் உருவாகிறது. கார்போனியம் அயனியின் நிலைப்புத்தன்மையும் அதே வரிசையில் உள்ளது. $3^{\circ} > 2^{\circ} > 1^{\circ}$. இதே வரிசையில் தான் ஆல்கைல் ஹாலைடின் வினைபுரியும் தன்மையும் காணப் படும்.

$$(CH_3)_3 - C - Cl > (CH_3)_2.CHCl > CH_3.CH_2Cl$$

ஐசோ புரோப்பைல் ஹாலைடிலிருந்து 80% புரோப்பிலினும், ஐசோ புயூட்டிலின் (மூவிணைய புயூட்டைல்) ஹாலைடிலிருந்து 100% ம் கிடைக்கிறது. எத்திலின் எத்தில் புரோமைடிலிருந்து இம்முறை மூலம் தயாரிக்கப் படுவதில்லை. குறைந்த கார்பன் எண்ணிக்கையுள்ள ஆல்கீன்களைத் தயாரிக்க இம்முறை ஏற்றதல்ல. ஹைடிரஜன் ஹாலைடு நீக்கம் முறை மூலம் கிடைக்கும் ஆல்கீனில் இரட்டைப் பிணைப்பின் இருப்பிடத்தை அறியலாம்.

சீர்மையற்ற ஈரிணைய, மூவிணைய ஆல்கைல் ஹாலைடிலிருந்து ஹைடிரஜன் ஹாலைடு நீக்கம் அடையும் பொழுது சேஸ்டவ் (Saytzelf law) விதிப்படி ஹைடிரஜன் ஹாலைடு நீக்கம் அடைகிறது. இரண்டு வகையான ஓலிபீன்கள் கிடைக்கின்றன. அவற்றில் எந்த ஓலிபீன் அதிக அளவு பதிலீடு செய்யப் பட்டுள்ளதோ அதுவே அதிக அளவு உண்டாகும். எந்தக் கார்பனில் குறைந்த ஹைடிரஜன் எண்ணிக்கை உள்ளதோ, அந்தக் கார்பனிலிருந்து ஹைடிரஜன் வெளியேறும்.

$CH_3 - CHBr - CH_2 - CH_3$

2 - புரோமோ புயூட்டேன்

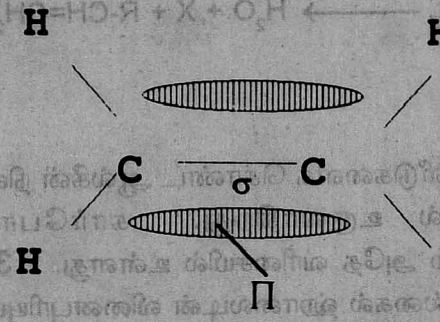
ஆல்கஹால் கலந்த KOH

→ $CH_2 = CH - CH_2.CH_3$ 20% 1 - புயூட்டின்

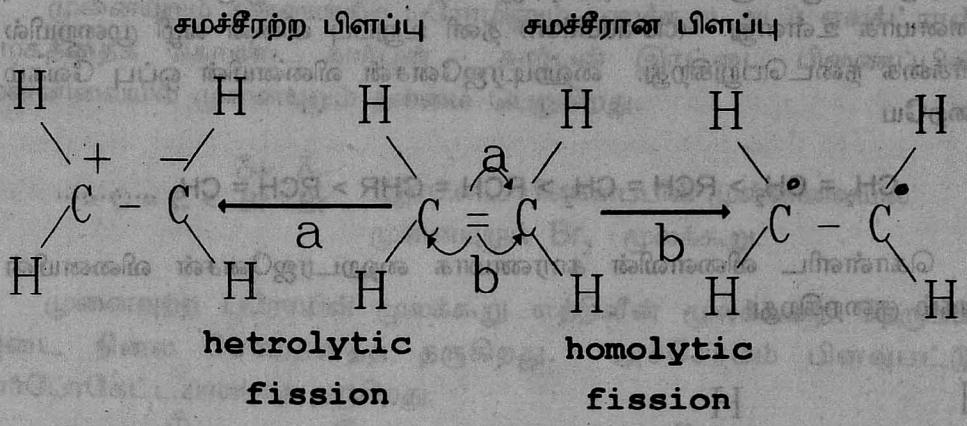
→ $CH_3.CH = CHCH_3$ 80% 2 - புயூட்டின் அதிக அளவு கிடைக்கும்.

எலக்ட்ரான் கவர் சேர்க்கை வினைகள்

கார்பன் - கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையே உள்ள இரட்டை பிணைப்பில் ஒன்று வலுவான σ பிணைப்பு. மற்றது வலுவற்ற Π பிணைப்பு.



Π எலக்ட்ரான்கள் இரண்டு கார்பன் உட்கருவிற்கு இடையே வலுவற்று பிணைக்கப் பட்டிருப்பதால் எளிதில் முனைவுறும் தன்மை (Polarisation) பெறுகிறது. Π பிணைப்பு பிளப்பதன் மூலம் சேர்க்கை வினைகள் நடைபெறுகின்றன. பிணைப்பு சமச்சீராகப் பிளக்கும் பொழுது (homolytic fission) தனி உறுப்புகள் கிடைத்து வினை தனி உறுப்பு வினை வழி முறை மூலம் நடைபெறுகிறது. பிணைப்பு சமச்சீரற்ற முறையில் பிளக்கும் போது அயனிகள் கிடைப்பதால் வினை அயனி வினை வழி முறை மூலம் நடைபெறுகிறது. சேர்க்கை வினை இரண்டு படிகளில் நடைபெறுகிறது. முதல் படி எலக்ட்ரான் கவர் கரணியுடன் சேர்வது. இரண்டாம் படி கருகவர் கரணியுடன் சேர்வது.



முனைவுள்ள கரைப்பான்களில் சேர்க்கை வினை, அயனி வழி முறைப் படி நடைபெறுகிறது. ஒளியின் முன் நடைபெறும் சேர்க்கை வினை, தனி உறுப்பு வினை வழி முறைப் படி நடைபெறுகிறது. சேர்க்கை வினைகளில் வலுவற்று பிணைக்கப் பட்ட π எலக்ட்ரான்களை எலக்ட்ரான் கவர் கரணி முதலில் தாக்கி இடைநிலைப் பொருளாக கார்போ கேட்டயானைத் தந்து, பின்னர் இக்கார்போகேட்டயான் கருகவர் கரணியுடன் வேகமாக இணைந்து சேர்க்கைப் பொருளைத் தருகிறது. இந்த வினை வழி முறையினை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

மெதுவான +

$$CH_2 = CH_2 + E - Nu \longrightarrow CH_2 - CH_2\,E + Nu^-$$

முதல்படி

வேகமான ↓ இரண்டாம் படி

$$Nu - CH_2 - CH_2 - E$$

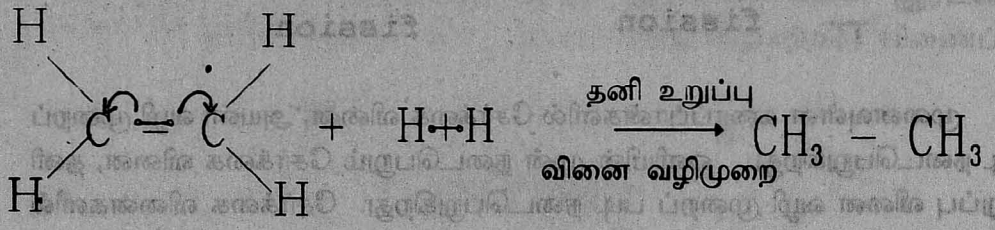
ஹைடிரஜனுடன் சேர்க்கை வினை அல்லது ஹைடிரஜனேசன்

எத்திலின் ஹைடிரஜனுடன் அறைவெப்பநிலையில் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபட்டு ஈத்தேனைத் தருகிறது. மிக சிறிய தூளாக்கப் பட்ட பிளாட்டினம், பலேடியம், நிக்கல் இவற்றை திறன் மிக்க வினையூக்கிகளாக பயன் படுத்தலாம். இந்த ஒடுக்க வினையைச் சபாட்டியர் - சென்ட்ரன்ஸ் ஒடுக்கம் என்கிறோம். (Sabatier-Senderens) இவ்வினையின் போது வெப்பநிலை 470 - 570°k இருத்தல் வேண்டும். அறை வெப்பநிலையிலும் வளி மண்டல அழுத்தத்திலும் ரணி நிக்கல் (Raney Nickel) ஒரு திறன் மிக்க வினையூக்கியாக செயல்

படுகிறது. ஆல்கீனுடன் ஹைடிரஜனின் சேர்க்கை ஒருபக்க சேர்க்கை வினையாக உள்ளது. (cis-addition) தனி உறுப்பு வினை வழி முறையில் சேர்க்கை நடைபெறுகிறது. ஹைடிரஜனேசன் வினையின் ஒப்பு வேகம் முறையே

$$CH_2 = CH_2 > RCH = CH_2 > RCH = CHR > RCH = CH_2 .....$$

கொள்ளிட விளைவின் காரணமாக ஹைடரஜனேசன் வினையின் வேகம் குறைகிறது.

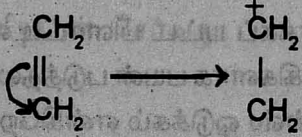


ஹாலஜனுடன் சேர்க்கை வினை அல்லது ஹாலஜனேசன்

அல்கீன்கள் ஹாலஜனுடன் வினைப்பட்டு ஆல்கைல் டை ஹாலைடைத் தருகிறது. ஹாலஜன்களின் வினையுறும் தன்மை முறையே Cl > Br > I 5%புரோமின் கார்பன் டெட்ரா குளோரைடில் கரைக்கப் பட்டு அதனுடன் ஆல்கீன் சேர்க்கும் பொழுது புரோமின் நிறம் மறைகிறது. இதுவே நிறைவுறாத கரிமச் சேர்மத்தை கண்டறிய உதவும் சோதனை.

புரோமினேற்றத்தின் வினை வழிமுறை

எத்திலினில் உள்ள இரட்டை பிணைப்பு, தாக்கும் கரணியின் முன்னிலையில் எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவினால் முனையுறும் தன்மை (Polarisation) பெறுகிறது.



முனையுறும் தன்மையற்ற புரோமினும் மூலக்கூறு அடர் எலக்ட்ரான் மேகத்தைக் கொண்ட கார்பன் - கார்பன் இரட்டை பிணைப்பின் முன்னிலையில் முனையுறும் தன்மை பெறுகிறது.

$$> C = C < \overset{\delta+}{Br} - \overset{\delta-}{Br}$$

இரட்டை பிணைப்பின் முன்னிலையில் முனையுறும் Br_2 மூலக்கூறு.

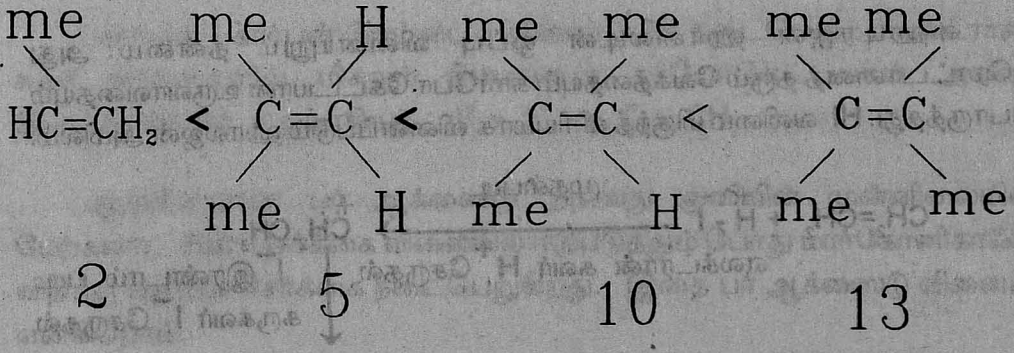
முனைவுற்ற புரோமின் மூலக்கூறு எத்திலீன் மூலக்கூறை நெருங்கி இடை நிலை சேர்மத்தைத் தருகிறது. அச்சேர்மம் பிளவுபட்டு கார்போகேட்டயானைத் தருகிறது.

$$\overset{-}{Br} \ldots\ldots \overset{\oplus}{Br} \ldots\ldots \overset{-}{CH_2} - \overset{\oplus}{CH_2} \longrightarrow Br - CH_2 - \overset{\oplus}{CH_2} + \overset{-}{Br}$$

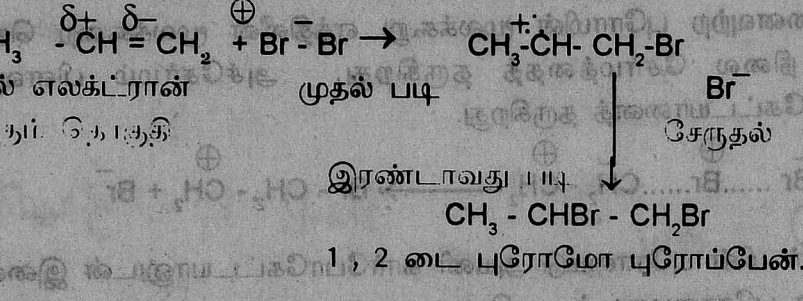
எதிர் மின் புரோமைடு அயனி கார்போகேட்டயானுடன் இணைந்து எத்திலீன் புரோமைடைத் தருகிறது.

$$Br - CH_2 - \overset{\oplus}{CH_2} + \overset{-}{Br} \rightarrow Br - CH_2 - CH_2 - Br$$

வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படி, கார்போ கேட்டயான் உருவாகும் படி. எலக்ட்ரானை வெறுக்கும் தொகுதிகள் எத்திலின் இரட்டைப் பிணைப்பில் இணைக்கப் பட்டிருந்தால் கார்போ கேட்டயான் எளிதில் உருவாகும். வினையின் வேகமும் அதிகரிக்கும். எலக்ட்ரானைக் கவரும் தொகுதிகள் இருந்தால் சேர்க்கை வினையின் வேகம் குறையும். புரோமின் சேர்க்கை வினையின் ஒப்பு வேகம் கீழ்க்கண்ட வரிசையில் அமைந்துள்ளது.

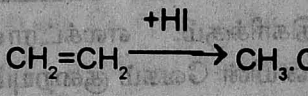


ஒப்பு வினையுறும் தன்மை : இடைநிலை கார்போ கேட்டயான் நிலைப்புத் தன்மைக்கு நேர் விகிதத்தில் உள்ளது. மிக நிலையான கார்போ கேட்டயானைத் தரும் ஆல்கீன் மிக எளிதாக வினைப்படும். மூவினைய கார்போ கேட்டயான், ஈரினைய கார்போ கேட்டயானை விடவும், ஈரினைய கார்போ கேட்டயான் ஓரினைய கார்போ கேட்டயானை விடவும் நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்தது.

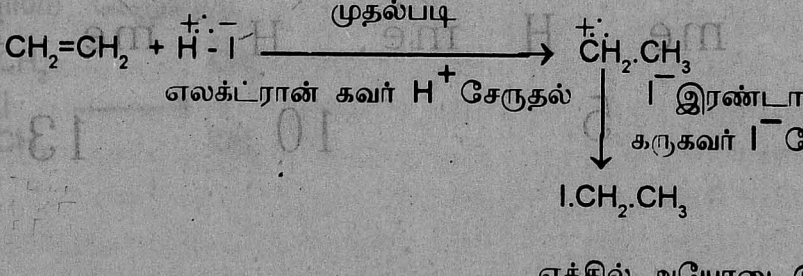


ஹைடிரஜன் ஹாலைடுடன் அல்லது ஹாலஜன் அமிலத்துடன் சேர்க்கை வினை

வலிமை மிகுந்த ஹாலஜன் அமிலத்தின் நீர்க்கரைசல் ஆல்கீனுடன் வினைப்பட்டு ஆல்கைல் ஹாலைடைத் தருகிறது. ஹாலஜன் அமிலத்தின் வினையுறும் தன்மை HI > HBr > HCl



ஹைடிரஜன் ஹாலைடின் ஒப்பு வினையுறும் தன்மை அது புரோட்டானைத் தரும் வேகத்தையும் கார்போ கேட்டயான் உருவாவதையும் பொருத்தது. HI வலிமை மிகுந்த வீரியமாக வினைப்படும் ஹாலஜன் அமிலம்.



மார்கோனிகாஃப் விதி (Markownikoff rule)

சமச்சீரற்ற ஒலிபீன்கள் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபடும் பொழுது கரணியின் எதிர் மின் பகுதி எந்தக் கார்பன் அணுவில் ஹைடிரஜன் எண்ணிக்கை குறைவாக உள்ளதோ அல்லது எந்தக் கார்பன் அணுவில் பதிலீடுகள் அதிகமாக உள்ளதோ அங்கு போய்ச் சேரும்.

$$CH_3.CH=CH_2 + \overset{\oplus}{H} - \overset{-}{I} \rightarrow CH_3.CHI.CH_3$$

வினை வழிமுறை : மெத்தில் தொகுதி எலக்ட்ரான் வெறுக்கும் தொகுதியாக இருப்பதால் எலக்ட்ரோமெரிக் வினையின் படி புரோப்பிலீன் மூலக்கூறு கீழ்க் கண்டவாறு முனைவுறும்.

$$CH_3.CH=CH_2 \rightarrow CH_3 - \overset{+}{C}H - \overset{-}{C}H_2$$

இதனுடன் முனைவுற்ற HI இரண்டுபடிகளில் சேருகிறது.

$$CH_3 - \underset{+}{C}H - \underset{-}{C}H_2 + \overset{+}{H} - \overset{-}{I} \rightarrow CH_3 - \overset{+}{C}H - CH_3 + I^-$$

முதல்படி

இரண்டாவது படி

$$CH_3.CHI.CH_3$$

மாற்றி அமைக்கப்பட்ட மார்கோனிகாஃப் விதி

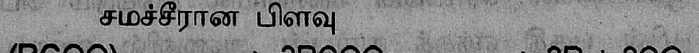
கார்பன் - கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பில் நடைபெறும் எலக்ட்ரான் கவர் வினைகளில் மிகவும் நிலையான கர்போகேட்டயான் அயனி இடைநிலையில் உருவாகிறது. $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3$

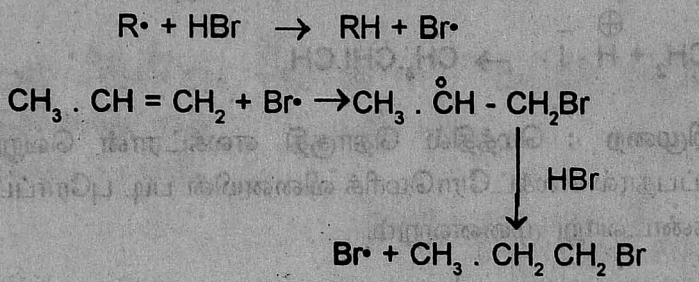
ஆல்கீன்களை பர் ஆக்ஸைடு அல்லது ஒளியின் முன்னிலையில் மேற்கண்ட HBr சேர்க்கை வினையில் ஈடுபடுத்தும் போது மார்கோனிகாஃப் விதிக்கு எதிராக சேர்க்கை நடைபெறுகிறது. இதை பர் ஆக்ஸைடு விளைவு என்கிறோம்.

$$CH_3.CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{பர் ஆக்ஸைடு}} CH_3.CH_2CH_2Br$$

n - புரோப்பைல் புரோமைடு

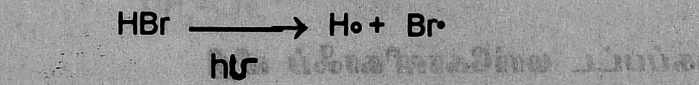
பர் ஆக்ஸைடு விளைவு தனி உறுப்பு சங்கிலித் தொடர் வினை வழி மூலம் நடைபெறுகிறது.





இங்கு இடைப்பொருளாகத் தனி உறுப்பு கிடைக்கிறது என்பதையும், இத்தனி உறுப்புகள் முறையே மூவிணைய > ஈரிணைய > ஓரிணைய என்ற வரிசையில் நிலைப்புத் தன்மை உடையவை என்பதையும் கருத்திற் கொள்க.

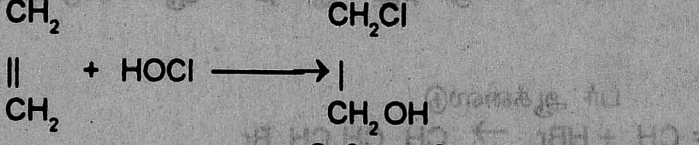
ஒளி வேதி வினைகளில் HBr ஒரு குவாண்டம் ஒளியை உட்கிரகித்து H, Br தனி உறுப்புகளைத் தருகிறது.



சங்கிலித் தொடர் வினை தொடர்ந்து நடைபெறுவதால் அதிக அளவு 1 புரோமோ புரோப்பேன் கிடைக்கிறது.

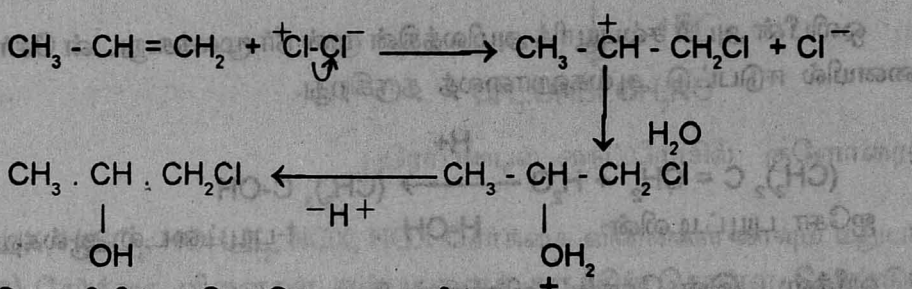
ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலத்துடன் சேர்க்கை வினை

எத்திலின் ஹைப்போகுளோரைடுடன் அல்லது குளோரின் நீருடன் எத்திலின் குளோரோ ஹைடிரினைத் தருகிறது.



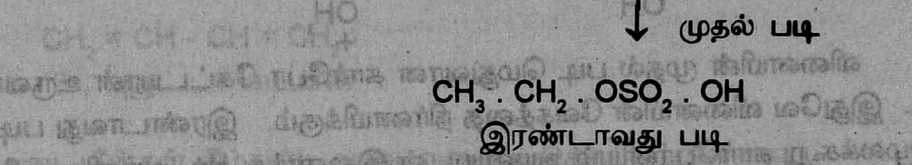
எத்திலீன் குளோரோ ஹைடிரின்

புரோப்பிலினுடன் இதன் சேர்க்கை வினை மார்கோனிகாஃப் விதிப்படி நடைபெறுகிறது.



புரோப்பிலீன் குளோரோ ஹைடிரின்

அடர் சல்புயூரிக் அல்லது புகையும் சல்புயூரிக் அமிலம். இவை எத்திலினை உறிஞ்சும் பொழுது எத்தில் ஹைடிரஜன் சல்பேட் கிடைக்கிறது.



முதல் படி

$CH_3 . CH_2 . OSO_2 . OH$

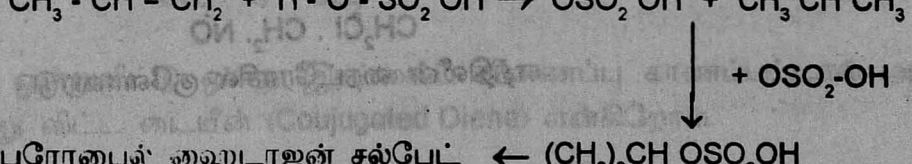
இரண்டாவது படி

எத்தில் ஹைடிரஜன் சல்பேட்டை 410 - 430°K-க்கு சூடேற்றும் பொழுது எத்திலீனையும், நீருடன் சூடேற்றும் பொழுது எத்தனாலையும் தருகிறது.

$$CH_3 . CH_2 . OSO_2 . OH \xrightarrow{410 - 430°K} C_2H_4 + H_2SO_4$$

$$CH_3 . CH_2 . \boxed{OSO_2 . OH + HOH} \rightarrow H_2SO_4 + C_2H_5 OH$$

இம்முறை மூலம் எத்திலீனை மற்ற வாயுக் கலவையிலிருந்து பிரித்தெடுக்கவும் எத்திலீனிலிருந்து எத்தில் ஆல்கஹாலை தயாரிக்கவும் பயன் படுத்தலாம். புரோப்பிலீன், சல்புயூரிக் அமிலத்துடன் மார்கோனிகாஃப் விதிப்படி சேர்க்கை வினையில் ஈடுபடுகிறது.



ஐசோ புரோபைல் ஹைடிரஜன் சல்பேட்

ஒலிபீனுடன் நீரேற்ற வினை

ஒலிபீன் அடர் சல்புயூரிக் அமிலத்தின் முன் நீர் மூலக்கூறுடன் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபட்டு ஆல்கஹாலைத் தருகிறது.

$$(CH_3)_2\,C = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H+} (CH_3)_3\,C\text{-}OH$$

ஐசோ புயூட்டிலின் H-OH t-புயூட்டைல் ஆல்கஹால்

ஹீக்ஸ் , இன் கோல்ட் வினை வழிமுறை

மெதுவாக

$$Me_2\,C = CH_2 + H\text{-}OH_2 \longrightarrow Me_2\text{-}\overset{+}{C}\text{-}CH_3$$

$$Me_2\text{-}\overset{+}{C}\text{-}CH_3 \xrightarrow{+H_2O} Me_2\text{-}C(OH_2^+)\text{-}CH_3$$

$$Me_2\text{-}C(OH_2^+)\text{-}CH_3 \xrightarrow{-H^+} Me_2\text{-}C(OH)\text{-}CH_3$$

வினையின் முதல் படி மெதுவான கார்போ கேட்டயான் உருவாகும் படி. இதுவே வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும். இரண்டாவது படியில் நீர் மூலக்கூறு கார்போனியம் அயனியுடன் இணைந்து H+ அயனியை நீக்கிய பின் சேர்க்கை சேர்மத்தைத் தருகிறது.

நைட்ரோசில் குளோரைடு அல்லது புரோமைடுடன் வினை

எத்திலீன் நைட்ரோசில் குளோரைடுடன் வினை பட்டு எத்திலீன் நைட்ரசோ குளோரைடைத் தருகிறது. புரோப்பிலீன் நைட்ரோசில் புரோமைடுடன் வினை பட்டு புரோப்பிலீன் நைட்ரோசில் புரோமைடைத் தருகிறது.

$$CH_2 = CH_2 + NO\text{-}Cl \rightarrow CH_2\text{-}CH_2NO + Cl^-$$

$$CH_2Cl\,.\,CH_2.\,NO$$

எத்திலீன் நைட்ரோசில் குளோரைடு

$$CH_3 - CH_3 = CH_2 + NO\text{-}Br \rightarrow CH_3.CH.CH_2.NO \xrightarrow{+Br^-} CH_3.CHBr.CH_2NO$$

புரோப்பைல் நைட்ரோசில் குளோரைடு

HX, H_2SO_4, HOH, X_2, NOX, HOX சேர்க்கை வினைகள் யாவும் மறுபக்க (trans) சேர்க்கை வினைகள் என்பதனைக் கருத்திற் கொள்ள வேண்டும்.

டையீன்கள் (Dienes or Diolefins)

இரண்டு இரட்டை பிணைப்பினைகொண்ட சேர்மங்களை டையீன்ஸ் அல்லது ஆல்சா டையீன்ஸ் என்கிறோம். இதன் பொது வாய்ப்பாடு ஆல்ஹைன்களின் வாய்ப்பாட்டை ஒத்துள்ளது. $C_n H_{2n-2}$

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

1 , 3 , புயூட்டா டையீன்

டையீன்கள் கீழ்கண்டவாறு வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

டை அல்லைல் அல்லது 1,5 ஹெக்சா டையீனில் உள்ளது போல் இரட்டை பிணைப்புகள் தள்ளி காணப்படும். இதைத் தனி இரட்டைப் பிணைப்பு (isolated double boud) என்கிறோம்.

$$CH_2 = CH - CH_2\ CH_2\ CH = CH_2$$

1,5 ஹெக்சா டையீன்

அலீன் அல்லது புரோபாடையீனில் உள்ளது போல் அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுவில் இரட்டைப் பிணைப்பு காணப்படும். இதை அடுத்தடுத்த (accumulated) இரட்டைப் பிணைப்பு என்கிறோம்.

$$CH_2 = C = CH_2$$

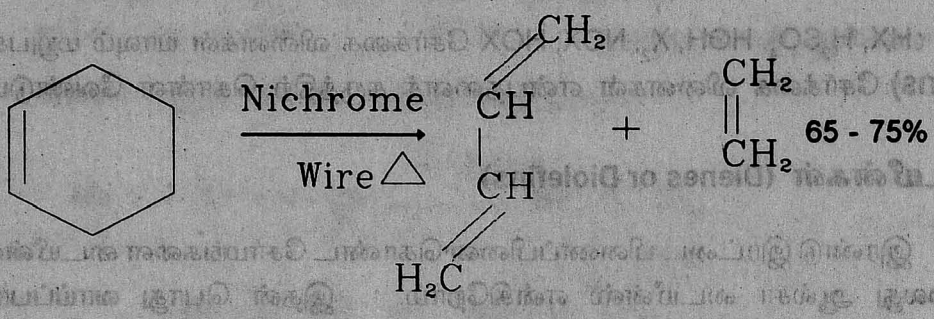
ஒன்றுவிட்டு ஒன்று இரட்டைப் பிணைப்பு காணப்பட்டால் அதை ஒன்று விட்ட டையீன் (Coujugated Diene) என்கிறோம்.

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

1,3, புயூட்டா - டையீன்

தயாரிக்கும் முறைகளும் பண்புகளும்

1) ஒலிபீன்கள் தயாரிக்கும் முறைகளை இதற்கும் பயன் படுத்தலாம். சைக்ளோ ஹெக்சீனைச் சூடான நைக்ரோம் கம்பி வழியாகச் செலுத்தும் போது புயூட்டா டையீன் கிடைக்கிறது.



2) ஆல்கேன் அல்லது ஆல்கீனிலிருந்து ஹைடிரஜனை 800 - 900°k வெப்பநிலைக்குச் சூடேற்றப் பட்ட குரோமிக் ஆக்ஸைடு அலுமினா வினையூக்கியின் முன்னிலையில் நீக்கும் போது டையீன்ஸ் கிடைக்கிறது.

$$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3/Al_2O_3} CH_2 = CH - CH = CH_2$$

n - புயூட்டேன் 1,3 புயூட்டாடையீன்

$$CH_2 = CH\,CH_2\,CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3/Al_2O_3} CH_2 = CH - CH = CH_2$$

1, புயூட்டின் $-H_2$ $+H_2$

3) புயூட்டேன் 1, 3, டை ஆல் நீராவிக் கலவையை 4 : 1 என்ற விகிதத்தில் டிரை சோடியம் பாஸ்பேட் + 20% பாஸ்பாரிக் அமிலத்தில் முன் 543° வெப்பநிலைக்குச் சூடேற்றும் பொழுது 1,3 புயூட்டாடையீன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3.CHOH.CH_2.CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH_2$$

புயூட்டேன் 1, 3, டைஆல் 1,3 புயூட்டா டையீன் $+2H_2O$

4) எத்தனால் - அசிட்டால்டிஹைடு ஆவியின் கலவையைக் சூடேற்றப்பட்ட

சிலிகா ஜெல் + 2% டைட்டானியம் ஆக்ஸைடு வினையூக்கியின் முன் செலுத்தும் பொழுது 1,3 புயூட்டா டையீன் கிடைக்கிறது.

$$C_2H_5OH + CH_3.CHO \longrightarrow CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2H_2O$$

5) அசிட்டிலின் - பார்மால்டிகைடு கலவையை காப்பர் அசிட்டிலைடு வினையூக்கியின் முன் வினைப்பட்டு கிடைக்கும் இடைநிலை சேர்மத்தை நிக்கல் வினையூக்கி கொண்டு ஹைடிரஜனேசன் செய்து பின்னர் நீர் நீக்கப் படும் பொழுது டையீன் கிடைக்கிறது.

$$CH \equiv CH + 2HCHO \xrightarrow{Cu_2C_2} CH_2OH - C \equiv C.CH_2OH$$

$$CH_2OH.CH_2.CH_2.CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = CH - CH = CH_2$$

6) ஐசோபென்டைல் ஆல்கஹால் ஹைடிரஜன் குளோரைடுடன் சூடேற்றும் பொழுது கிடைக்கும் ஐசோ அமைல் குளோரைடை குளோரின் கொண்டு குளோரினேற்றம் செய்து பின்னர் கிடைக்கும் டை குளோரைடு சோடாலைம் (Sodium Hydroxide Calcium Oxide) முன் 775° சூடேற்றும் பொழுது ஐசோபிரின் கிடைக்கிறது.

$$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2OH \xrightarrow{HCL} (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2CL$$

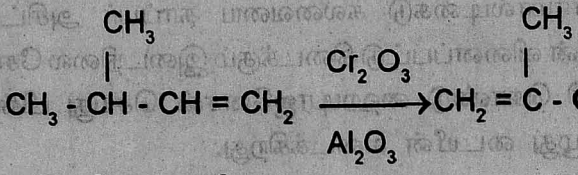
ஐசோபென்டைல் ஆல்கஹால் — ஐசோ அமைல் குளோரைடு

$$(CH_3)_2.CCL.CH_2.CH_2CL \xrightarrow{NaOH/CaO} CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2$$

ஐசோபிரின்

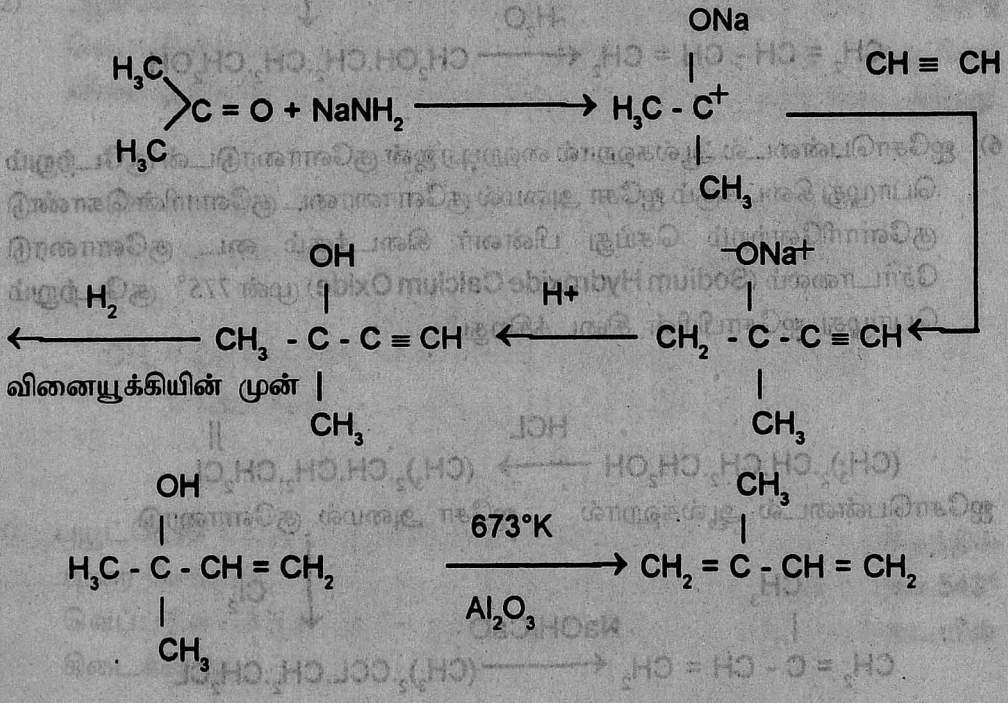
தொழிற்சாலை முறையில் தயாரித்தல்

ஐசோ பென்டேன் அல்லது ஐசோ பெண்டிலீன் சூடேற்றப் பட்ட குரோமிக் ஆக்ஸைடு/அலுமினா வினையூக்கியின் முன் வினைப்பட்டு ஐசோப்ரீனைத் தருகிறது.



ஐசோபெண்டிலீன்

அசிட்டோனிலிருந்து ஐசோப்பிரின் - கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கப் படுகிறது.



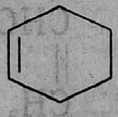
புயூட்டாடையீன் ஒரு வாயு. அதன் கொதிநிலை 271.6°K சோடியத்தின் முன் பாலிமராக்கப் அடைந்து பூனா -Buna ரப்பரைத் தருகிறது. (Butadiene +Na) ஐசோப்பிரின் ஒரு திரவம். கொதி நிலை 308°K.

339° K வெப்பநிலையில் சோடியத்துடன் வினைப்பட்டு இயற்கை இரப்பர் பாலிமரைத் தருகிறது. இரண்டு இரட்டை பிணைப்பினை உடைய ஹைடிரோகார்பனின் வினைகளைத் தருகிறது. ஒன்றுவிட்ட இரட்டை பிணைப்பினை உடைய (Conjugatial diene) டையீன் சேர்க்கை வினைகளிலும் பாலிமராக்கல் வினைகளிலும் இது ஈடுபடுகிறது.

டீல்ஸ் - ஆல்டர் வினை (Diels - Alder Reaction)

ஒன்று விட்ட இரட்டை பிணைப்பினை உடைய டையீன் நிறைவுறாத கரிமச் சேர்மத்துடன் (டையீன் கவர் கரணி) சேர்க்கை வினையில் ஈடுபட்டு வளையச் சேர்மத்தைத் தருகிறது. அதைக் கூட்டு விளைப் பொருள் என்கிறோம்.(adduct) இத்தகைய சேர்க்கை வினைகளில் எந்த ஒரு சேர்மமும் இழக்கப் படாமல் வளையச் சேர்மம் உருவாகிறது.

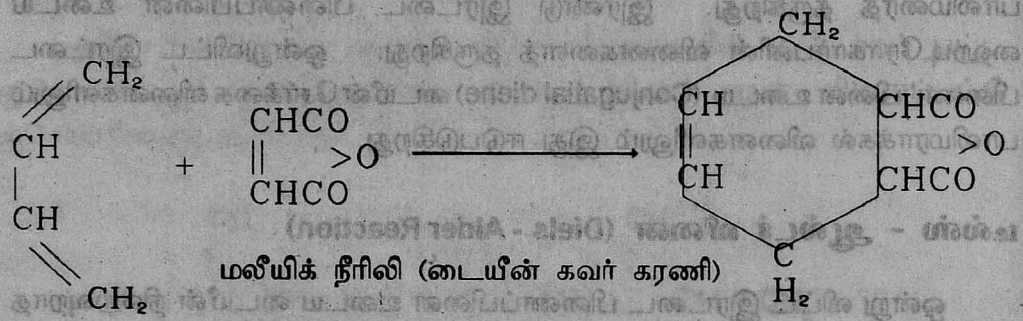
எடுத்துக் காட்டு.

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + CH_2 = CH_2 \rightarrow$$ 

1,3 புயூட்டா டையீன் டையீன் கவர் கரணி சைக்ளோ ஹெக்சீன் கூட்டு வினைப் பொருள்(adduct)

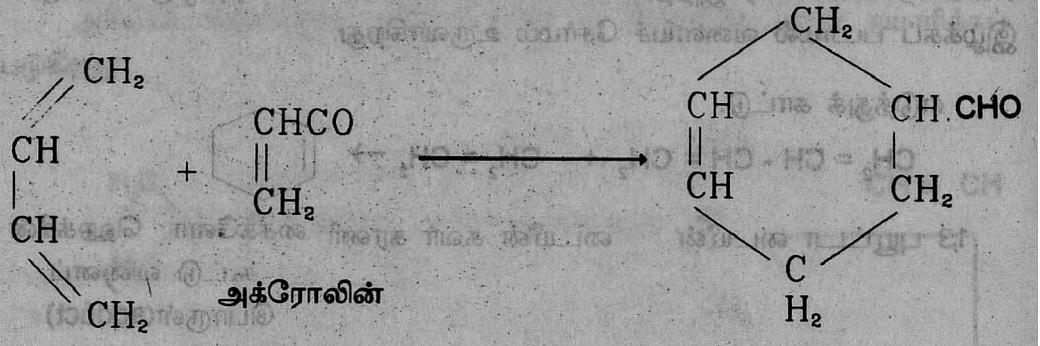
வளையச் சேர்க்கை வினைகளுக்கு டீல்ஸ் - ஆல்டர் (Diels - Alder) வினை ஒரு முக்கியமான வினை. டீல்ஸ் ஆல்டர் வினையில் டையீனிலிருந்து 4 - எலகட்ரான்களும் டையீன் கவர் கரணியிலிருந்து 2π எலக்ட்ரான்களும் சேர்க்கை வினைக்கு பயன் படுத்தப்படுகிறது. ஆகையால் இதை (4+2) வளைய சேர்க்கை என்கிறோம். பென்சீன் அல்லது டொலுவின் போன்ற கரைப்பானில் வினைபடும் பொருளைக் கரைத்து சூடேற்றும் பொழுது கூட்டு வினை நடைபெறுகிறது. வினையின் வெப்பநிலை வினைபடும் பொருளின் அமைப்பை பொருத்தது. டையீன் கவர் கரணி α, β . நிறைவுறாத கார்பனைல் சேர்மமாக இருக்கும். எடுத்துக் காட்டு α, β நிறைவுறாத அமிலங்கள், அமில நீரிலிகள், எஸ்டர்கள், ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்களாக இருக்கலாம். டீல்ஸ் - ஆல்டர் வினைக்கு வினை வேக மாற்றி தேவையில்லை. டையீனும் டையீன் கவர் கரணியும் சேர்ந்து பெறப்படும் கூட்டு விளைபொருள் ஆறு அணு வளையமாக இருக்கலாம். டையீன் 1,4 இடங்களில் சேர்க்கை வினை நடைபெறும்.

டீல்ஸ் - ஆல்ட்டர் வினைக்கு எடுத்துக் காட்டு -



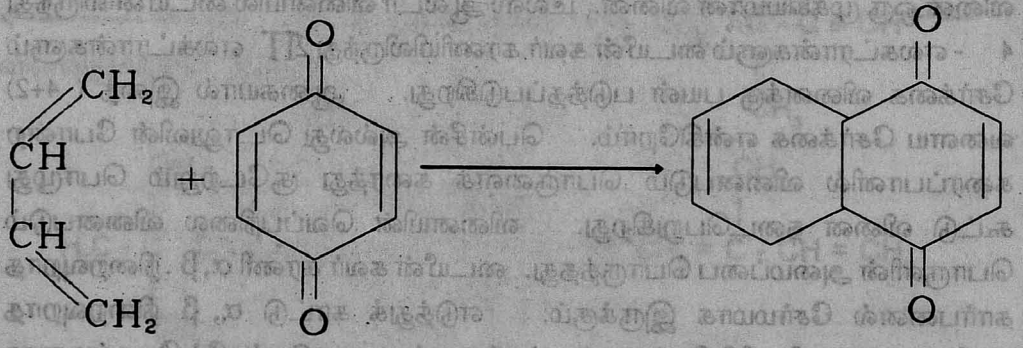
மலீயிக் நீரிலி (டையீன் கவர் கரணி)

1, 3 புயூட்டாடையீன் டெட்ரா ஹைடிரோ தாலிக் நீரிலி



அக்ரோலின்

1,3 புயூட்டா டையீன் டெட்ரா ஹைட்ரோ பென்சால்டிகைடு

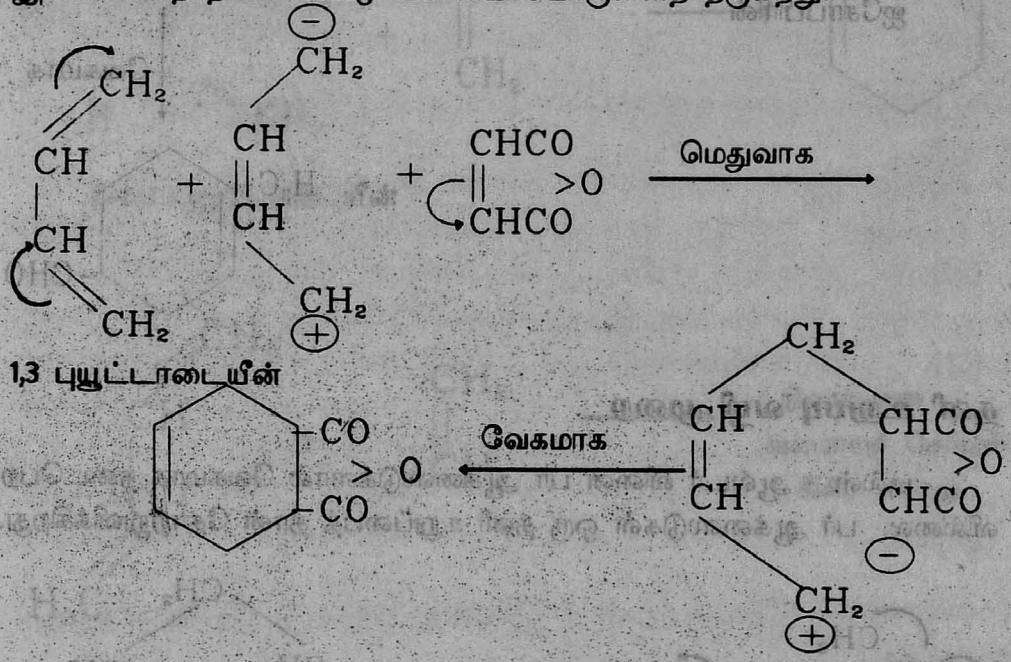


1,3 புயூட்டாடையீன் P - பென்சோ குயினோன் 5,8,9,10 டெட்ரா ஹைடிரோ 1,4 நாப்தா குயினோன்

டையீன், டையீன் கவர் கரணியின் தன்மையை பொருத்து டீல்ஸ் - ஆல்ட்டர் வினை ஒரு படி வினையாகவோ அன்றி தனி உறுப்பு மற்றும் அயனி வினை வழி முறைப் படி வினையாகவோ நிகழலாம்.

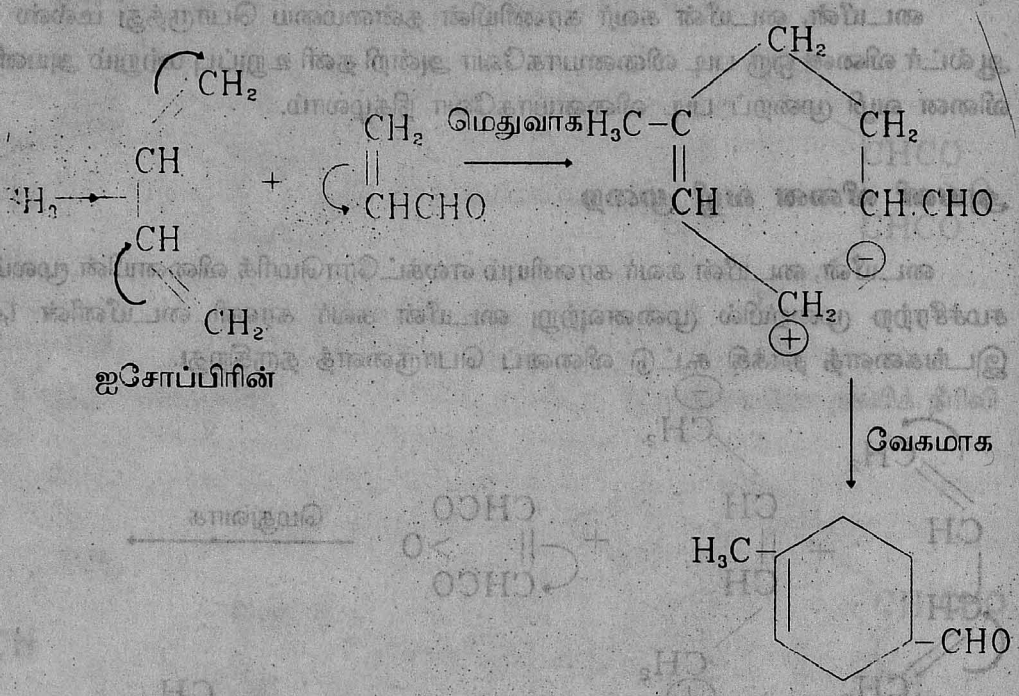
அயனி வினை வழி முறை

டையீன், டையீன் கவர் கரணியும் எலக்ட்ரோமெரிக் வினையின் மூலம் சமச்சீரற்ற முறையில் முனைவுற்று டையீன் கவர் கரணி டையீனின் 1,4 இடங்களைத் தாக்கி கூட்டு வினைப் பொருளைத் தருகிறது.



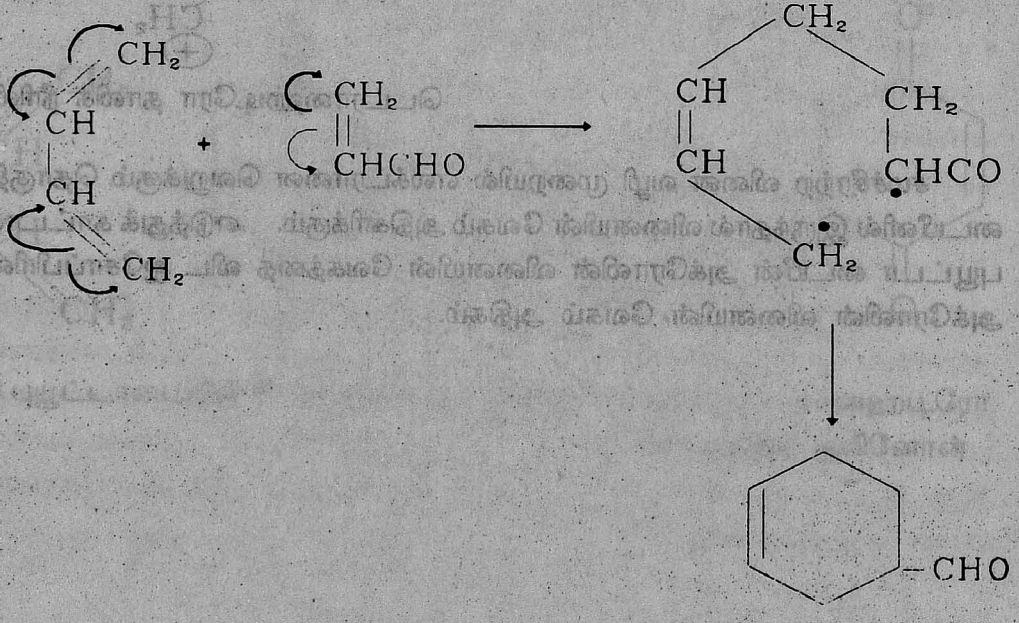
1,3 புயூட்டாடையீன் டெட்ராஹைடிரோ தாலிக் நீரிலி

சமச்சீரற்ற வினை வழி முறையில் எலக்ட்ரானை வெறுக்கும் தொகுதி டையீனில் இருந்தால் வினையின் வேகம் அதிகரிக்கும். எடுத்துக் காட்டாக புயூட்டா டையீன் அக்ரோலின் வினையின் வேகத்தை விட ஐசோப்பிரின் அக்ரோலின் வினையின் வேகம் அதிகம்.



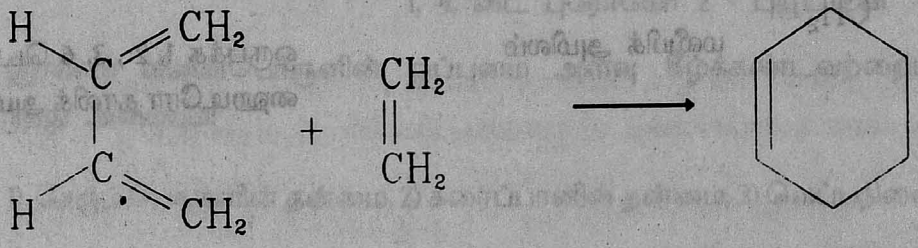
தனி உறுப்பு வழி முறை

டீல்ஸ் - ஆல்டர் வினை பர் ஆக்ஸைடுகளால் வேகமாக நடைபெற வில்லை. பர் ஆக்ஸைடுகள் ஒரு தனி உறுப்பைத் தான் தோற்றுவிக்கிறது.

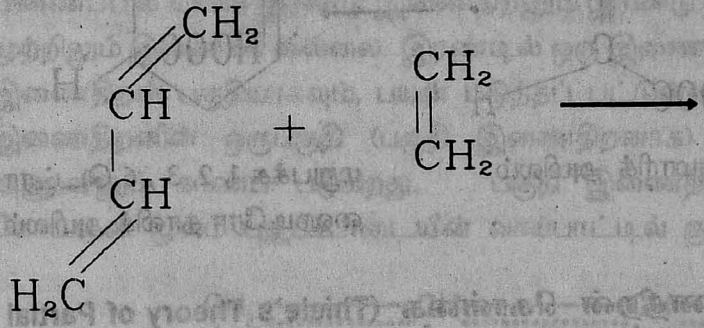


ஸ்டிரியோ வேதியியல்

டீல்ஸ் - ஆல்டர் வினையில் குறிப்பிட்ட ஸ்டிரியோ ஐசோமர் கிடைக்கிறது. ஆறு வளைய கூட்டு விளைபொருளில் இரட்டை பிணைப்பு இருப்பதால் மறுபக்க (trans) அமைப்பு இருக்க முடியாது. எனவே, டீல்ஸ் - ஆல்டர் வினை ஒரு பக்க (cis) சேர்க்கை வினையே. டையீன் எப்பொழுதும் S-cis அமைப்பில் வினைபடும். S-trans அமைப்பில் வினைபடாது.

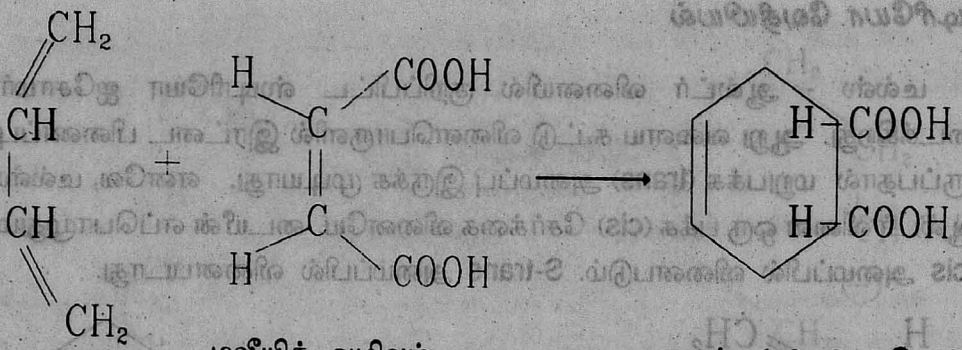


S-cis புயூட்டாடையீன்



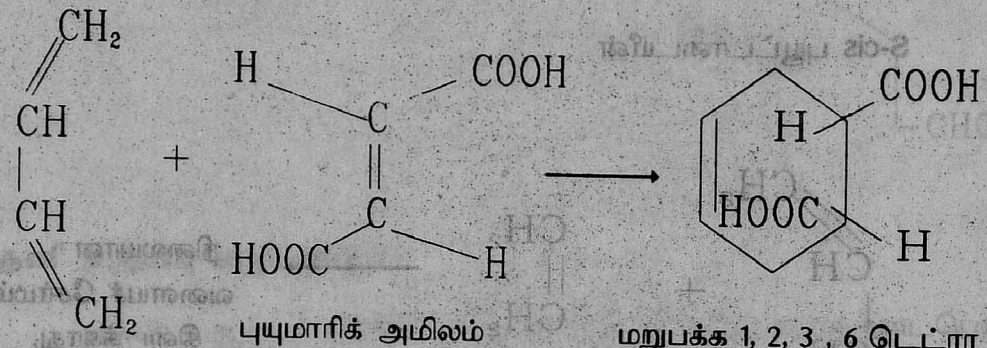
S-trans புயூட்டாடையீன்

டையீன் கவர் கரணியிலும் Cis சேர்க்கை வினையே நடைபெறும். Cis அமைப்பில் உள்ள டையீன் கவர் கரணி டையீனுடன் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபடும் பொழுது கிடைக்கும் கூட்டு விளைபொருளும் தொகுதிகளின் முப்பரிமாண அமைப்பினையே (ஸ்டிரியோ வேதியியலை) கொண்டிருக்கும்.



மலீயிக் அமிலம்

ஒருபக்க 1, 2 , 3, 6 டெட்ரா ஹைடிரோ தாலிக் அமிலம்

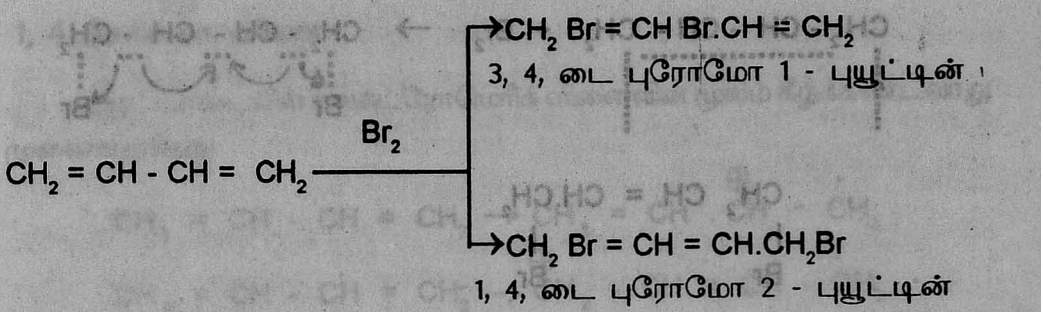


புயுமாரிக் அமிலம்

மறுபக்க 1, 2, 3 , 6 டெட்ரா ஹைடிரோ தாலிக் அமிலம்

தீலிஸ் பகுதி இணைதிறன் கொள்கை (Thiele`s Theory of Partial Valencies)

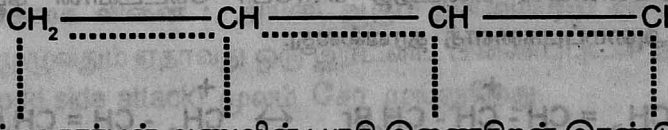
1, 3, புயூட்டாடையீன் ஒரு மூலக்கூறு புரோமினுடன் வினைபடும் பொழுது இரண்டு டைபுரோமோ வருவிகள் கிடைக்கிறது. ஒன்று 1, 2 சேர்க்கை வினைமூலம் கிடைத்த, 3, 4 டை புரோமோ 1 - புயூட்டின். மற்றது 1, 4 சேர்க்கை வினை மூலம் கிடைத்த 1, 4 டை புரோமோ 2 - புயூட்டின்.



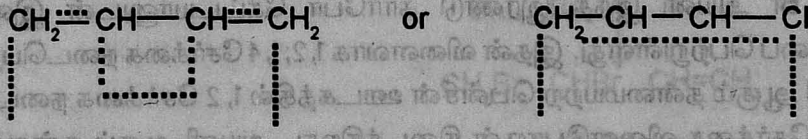
இரண்டு விளைபொருளின் ஒப்புமை அளவு கீழ்க்கண்டவற்றைப் பொருத்து அமையும்.

1) சேரும் பொருளின் தன்மை, 2) கரைப்பானின் தன்மை, 3) வெப்பநிலை

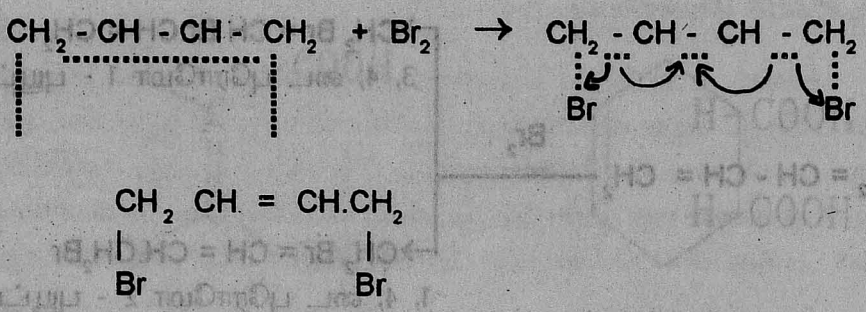
1, 4 சேர்க்கை வினையைத் தீலி (1899) அவருடைய பகுதி இணைதிறன் கொள்கை மூலம் வெளியிட்டார். இரண்டு கார்பன் அணுக்களை இணைப்பதற்கு ஒற்றைப் பிணைப்பு போதும் என்று கருதினார். இரட்டை பிணைப்பில் உள்ள இரண்டு இணைதிறனும் இரண்டு கார்பன் அணுக்களை முற்றிலும் இணைக்க வில்லை. இரண்டில் ஒரு இணைதிறன் முற்றிலும் மற்ற இணைதிறன் பகுதியாகவும், பயன் படுத்தப் பட்டுள்ளது. இரண்டாவது இணைதிறனின் ஒருபகுதி (பகுதி இணைதிறனாக) ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் காணப் படுகிறது. பகுதி இணைதிறனைப் பிளவுபட்ட கோட்டின் மூலம் புயூட்டாடையீன் வாய்பாட்டில் குறிக்கப் பட்டுள்ளது.



நடுவல் உள்ள கார்பன் அணுவின் பகுதி இணைதிறன் இரண்டு கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையே பகிர்ந்து கொள்ளப் படுகிறது.



கடைசி இரண்டு கார்பனும் தன்னுடைய பகுதி இணைதிறன் மூலம் சேர்க்கை வினையில் புரோமினுடன் ஈடுபட்டு முழு இணைதிறனாக மாறுகிறது. இதன் விளைவாக நடுவில் உள்ள கர்பன் அணுக்கள் பகுதி இணைதிறனைப் பயன் படுத்தி இரட்டைப் பிணைப்பாக மாறுகிறது.



தீலி கொள்கைப் படி 1, 4 சேர்க்கை வினையை நன்கு விளக்க முடிந்தது. ஆனால் 1, 2 சேர்க்கை வினையை விளக்க முடியவில்லை.

தற்கால கொள்கைப் படி 1, 2 1, 4 சேர்க்கை வினை கீழ்கண்டவாறு விளக்கப் பட்டது.

1) π எலக்ட்ரான் மேகத்தின் முன் Br_2 மூலக்கூறு (+ve) நேர்மின், (-ve) எதிர்மின் அயனியாக மாறுகிறது. இந்த அயனிகள் புயூட்டாடையீன் மூலக்கூறை நெருங்கி இடைநிலை சேர்மத்தைக் தருகிறது. இச்சேர்மம் கீழ்க்கண்டவாறு பிளக்கிறது.

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + Br - Br \rightarrow CH_2 = CH - \overset{+}{C}H - CH_2Br + Br^-$$

இவ்வினையில் கிடைத்த கார்போ கேட்டயான் கீழ்கண்ட உடன் இசைவு அமைப்புகளைத் தரவல்லது.

$$CH_2 = CH - \overset{+}{C}H - CH_2Br \quad \leftrightarrow \quad \overset{+}{C}H_2 - CH = CH.CH_2Br$$

I II

Br^- அயனி இந்த இரண்டு கார்போ கேட்டயானுடன் இணையும் வாய்ப்பை பெற்றுள்ளது. இதன் விளைவாக 1, 2; 1, 4 சேர்க்கை நடைபெறுகிறது. அயனி ஆகும் தன்மையற்ற பென்சீன் ஊடகத்தில் 1, 2 சேர்க்கை நடைபெற்று 62% சேர்க்கை விளைபொருள் கிடைக்கிறது. அயனி ஆகும் தன்மையுள்ள அசிட்டிக் அமில ஊடகத்தில் 1, 4 சேர்க்கை வினையின் மூலம் 70% விளைபொருள் கிடைக்கிறது.

1, 4 சேர்க்கை வினை

புயூட்டாடையீன் எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவின் மூலம் கீழ்க்கண்டவாறு முனைவுறுகிறது.

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow CH_2 = CH \overset{\oplus}{.} CH - \overset{-}{C}H_2$$

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow \overset{\oplus}{C}H_2 - CH = CH - \overset{-}{C}H_2$$

இரண்டாவது இடைநிலைப் பொருள் நிலையானது ஏனெனில் இந்த அமைப்பில் இரண்டு மின்னேற்றங்களுக்குப் இடைப்பட்ட தூரம் அதிகம். அயனியாகும் தன்மை கொண்ட கரைப்பானில் புரோமினுடன் சேர்க்கை வினை கீழ்க்கண்டவாறு நடைபெறும்.

$$\overset{\oplus}{C}H_2 - CH = CH - \overset{-}{C}H_2 + Br - Br \rightarrow \overset{\oplus}{C}H_2 . CH = CH . CH_2Br$$

$$\downarrow +Br^-$$

$$CH_2Br . CH = CH . CH_2Br$$

அயனியாகும் ஊடகத்தில் Br_2 முலக்கூறு எளிதாக Br^- அயனியாக மாறி நகர்ந்து கடைசியில் உள்ள கார்போ கேட்டயானுடன் இணைந்து 1,4சேர்க்கை விளைபொருளைத் தருகிறது.

1, 2 சேர்க்கை வினை : அயனி ஆகும் தன்மையற்ற கரைப்பானில் Br_2 மூலக்கூறு முழுவதும் ஏதாவது ஒரு இரட்டை பிணைப்புடன் அகல பக்க தாக்குதல் (broad side attack) மூலம் சேர முயலுகிறது.

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br-Br \rightarrow CH_2 - CH-CH=CH_2$$

$$\vdots \quad \vdots$$

$$Br.....Br$$

$$\downarrow$$

$$CH_2Br . CHBr . CH=CH_2$$

1 ,2 சேர்க்கை

வெப்பநிலை விளைவு - 1, 3 புயூட்டாடையீன் HBr உடன் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபடும் பொழுது 1, 2 சேர்க்கை விளைபொருள் (CH_2=CH-CHBr.CH_3) குறைந்த வெப்பநிலையில் அதிக அளவிலும் 1, 4 சேர்க்கை

விளைபொருள் ($CH_3 . CH = CH - CH_2Br$) அதிக வெப்பநிலையில் அதிக அளவிலும் கிடைக்கிறது. 1, 2 சேர்க்கை விளைபொருள் 350°K ல் 80% ஆகவும் 310°K 20% ஆகவும் உள்ளது. வெப்பநிலை விளைவைக் கீழ்க் கண்டவாறு விளக்கலாம்.

குறைந்த வெப்ப நிலையில் கிடைக்கும் இரண்டு விளைபொருளின் அளவு வினை வேகத்தின் மூலமும் அதிக வெப்பநிலையில் கிடைக்கும் இரண்டு ஐசோமர்களின் அளவை, இவற்றின் நிலைப்புத் தன்மையின் மூலமும் அறியப்படுகிறது.

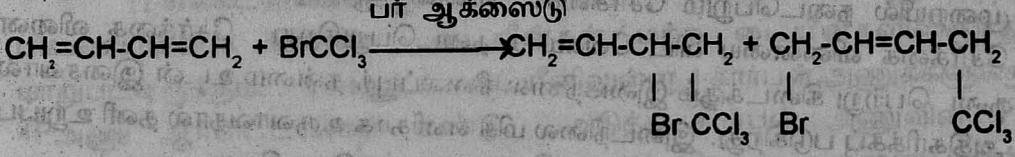
1) 1, 2 சேர்க்கையின் கிளர்வு கொள் ஆற்றல் 1, 4 சேர்க்கையின் கிளர்வு கொள் ஆற்றலைவிடக் குறைவு குறைந்த வெப்பநிலையில் 1, 2 சேர்க்கையின் வினை வேகம் அதிகமாகி அதிக அளவு 1, 2 சேர்க்கை விளை பொருள் கிடைக்கிறது. இரண்டு சேர்க்கை விளை பொருளும் ஒரே கார்போ கேட்டயான் அயனியைத் தருகிறது.

$$\underset{\text{1, 4 சேர்க்கை}}{CH_3.CH=CH.CH_2Br} \rightleftarrows CH_2.\overset{\delta+}{C}H \therefore CH \therefore \overset{\delta+}{C}H_2 \rightleftarrows \underset{\text{1, 2 சேர்க்கை}}{CH_3.CHBr.CH=CH_2}$$

1, 4 கூட்டு விளைபொருள் 1, 2 கூட்டு விளைபொருளை விட நிலையானது. 1, 2 கூட்டு விளை பொருளுக்கும் கார்போ கேட்டயான் அயனிக்கும் உள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு, 1, 4 கூட்டு விளை பொருளுக்கும் கார்போ கேட்டயான் அயனிக்கும் உள்ள ஆற்றல் வேறுபாட்டை விடக் குறைவு. 1, 2 கூட்டு விளைபொருள் 1, 4 ஐ விட எளிதில் அயனியாகும். குறைந்த வெப்பநிலையில் இரண்டு கூட்டு விளைபொருளின் அயனியாகும் தன்மை ஒத்ததாக இருக்கும். (குறைவாக) 1, 2 கூட்டு விளைபொருள் வேகமாக உருவாகியிருப்பதால் அதிக அளவில் காணப்படும் அதிக வெப்பநிலையில் அயனியாகுதல் முக்கியமானதாகிறது. 1, 2 கூட்டு விளைபொருள் 1, 4 ஐ விட எளிதாக அயனியாகிறது. 1, 4 கூட்டு விளைபொருள் மெதுவாக அயனியாவதால் அதன் அடர்வு அதிகமாகிறது. சம நிலை வரும் பொழுது 1, 4 கூட்டு விளை பொருள் அதிக அளவு கிடைக்கிறது.

தனி உறுப்பு வினை வழி முறை

சில நேரங்களில் ஒன்று விட்டு இரட்டை பிணைப்பை கொண்ட டையீன்களின் சேர்க்கை வினை தனி உறுப்பு வினை வழி முறைப் படி நடைபெறும் இந்த வினை வழி முறையிலும் 1, 2 மற்றும் 1, 4 சேர்க்கை விளை பொருள்கள் கிடைக்கும். $BrCCl_3$ 1, 3 புயூட்டாடையீனுடன் பர் ஆக்ஸைடு முன்னிலையில் தனி உறுப்பு வினை வழி முறைப்படி சேர்க்கை வினை புரிந்து 1, 2; 1, 4 கூட்டு விளை பொருளைத் தருகிறது.

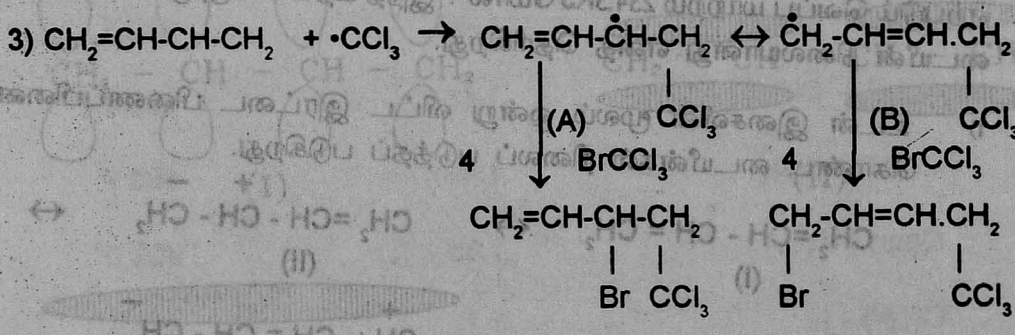


1, 2 கூட்டு விளைபொருள் 1, 4 கூட்டு விளை பொருள்

வினை வழி முறை

1) பர் ஆக்ஸைடு → தனி உறுப்பு Rad•

2) $Rad• + BrCCl_3 \rightarrow Rad\text{-}Br + •CCl_3$



1, 2 கூட்டு விளை பொருள் 1, 4 கூட்டு விளை பொருள்

1, 2 படிகள் சங்கிலித் தொடரை ஆரம்பிக்கும் படிகள் (Chain initiating step)

3வது படியில் கிடைத்த விளை பொருளின் உடன் இசைவு அமைப்பு 4வது படியில் $BrCCl_3$ யுடன் வினைப் பட்டு 1, 2; 1, 4 கூட்டு விளைபொருளைத் தருகிறது.

ஒன்றுவிட்ட இரட்டை பிணைப்பினைக் கொண்ட டையீன்கள் ஆல்கீனை விட நிலையானது. டையீன்களில் தனி உறுப்பு வினை வழி முறையில் நடைபெறும் சேர்க்கை. வினை ஆல்கீன்களின் தனி உறுப்பு சேர்க்கை வினையை விட வேகமாக நடைபெறுகிறது. சேர்க்கை வினை நடை பெற்று கிடைக்கும் இடை நிலை நிலைப்படுத் தன்மை உடன் இசைவால் அதிகரிக்கப் படுகிறது. இடைநிலை மிக எளிதாக உருவாவதால் தனி உறுப்பு வினை வழி முறையில் வினை வேகமாக நடைபெறுகிறது.

டையீன்களின் நிலைப்புத் தன்மை

ஒன்று விட்ட இரட்டை பிணைப்பினைக் கொண்ட (Conjugated) டையீன்கள் மற்ற டையீன்களை விட நிலையானது. 1, 4 பெண்டா டையீனுடன் ஹைடிரஜன் சேரும் போது ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் 254.4KJ/மோல். 1, 3 பெண்டா டையீனுடன் ஹைடிரஜன் சேரும் போது ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் 234.3KJ மோல்$^{-1}$. இந்த மதிப்பிலிருந்து 1, 3 பெண்டா டையீன் நிலையானது எனத் தெரிகிறது.

1) உடன் இசைவின் மூலம் ஒன்று விட்ட இரட்டை பிணைப்பினைக் கொண்ட டையீன்கள் நிலைப் படுத்தப் படுகிறது.

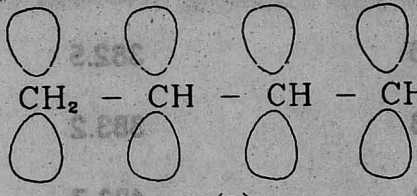
$CH_2 = CH - CH = CH_2$ (I) $\leftrightarrow$ $CH_2 = CH - \overset{+}{C}H - \overset{-}{C}H_2$ (II) $\leftrightarrow$ $\overset{+}{C}H_2 - CH = CH - \overset{-}{C}H_2$ (III)

$\dot{C}H_2 - CH = CH - \dot{C}H_2$
இரண்டு தனி உறுப்பு di Radical (IV)

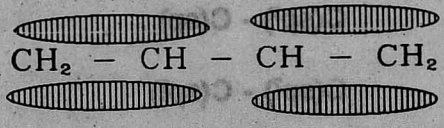
$CH_2 - CH = CH - CH_2$ (V)

அமைப்பு (IV) உள்ள ஜோடி சேராத எலக்ட்ரான்களின் spin இணையாக இராது. (antiparallel) அதனால் இரண்டு தனி உறுப்பையும் இணைத்து மிக நீளமான பிணைப்பை அமைப்பு (V)ல் உள்ளது போல் ஏற்படுத்துகிறது. அமைப்பு (V)ல் உள்ள நீளமான பிணைப்பின் நீளம் அதிகமாக இருப்பதால் அது ஒரு வலுவற்ற பிணைப்பு. அதை Formal Bond என்கிறோம். உடன் இசைவு கலப்பிற்கு அமைப்பு (I)முக்கியமாது. அதன் உடன் இசைவு ஆற்றல் 14. 64KJ மோல்.

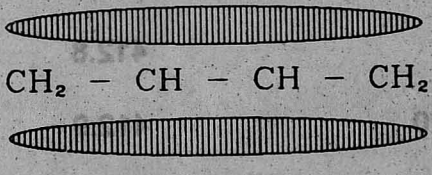
Π எலக்ட்ரான்கள் இடம் பெயருவதால் ஒன்று விட்ட இரட்டை பிணைப்பினை கொண்ட டையீன்கள் மற்ற டையீன்களிலிருந்து மாறுபட்டிருக்கும். 1, 3 புயூட்டாடையீனிலுள்ள 4 கார்பன் அணுக்களுக்கு 4P அணு ஆர்பிட்டால்கள் உண்டு. அடுத்த கார்பன் அணுவின் P-ஆர்பிட்டாலுடன் மேற்பொருந்தும் பொழுது இரட்டை பிணைப்புகள் இரண்டு கிடைக்கிறது. (2 Π பிணைப்பு) நடுவில் உள்ள கார்பன் அணுவின் P- ஆர்பிட்டால்களுடன் மேற் பொருந்தும் பொழுது 4 கார்பன் அணுவையும் சேர்த்து ஒரு Π ஆர்பிட்டால் கிடைக்கும். P- அணு ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் இடம் பெயரும் பொழுது (delocalisation of Π electrons) மூலக்கூறின் தளத்திற்கு மேல் பாகத்திலும் கீழ்ப்பாகத்திலும் எலக்ட்ரான் மேகம் காணப் படும்.



(I)



(II)



(III)

$CH_2 = CH - CH = CH_2$

(IV)

>C=C< இரட்டை பிணைப்பின் நீளம் (அமைப்பு IV) எத்திலீன் இரட்டைப் பிணைப்பு நீளத்தை விட அதிகமாகவும், C-C ஒற்றை பிணைப்பின் நீளம் ஈதேன் ஒற்றை பிணைப்பு நீளத்தை விட குறைவாக இருக்கும். இது மூன்றாவது அமைப்பை வலியுறுத்துகிறது.

எனவே 1, 3 - புயூட்டா டையீனில் காணப் படும் இரட்டைப் பிணைப்புகளுக்கு சிறிது ஒற்றை பிணைப்புத் தன்மையும், நடுவில் உள்ள ஒற்றை பிணைப்பிற்குச் சிறிது இரட்டை பிணைப்புத் தன்மையும் உள்ளது என்பதனை உணை வேண்டும்.

பிணைப்பு ஆற்றலின் வேறுபாடு

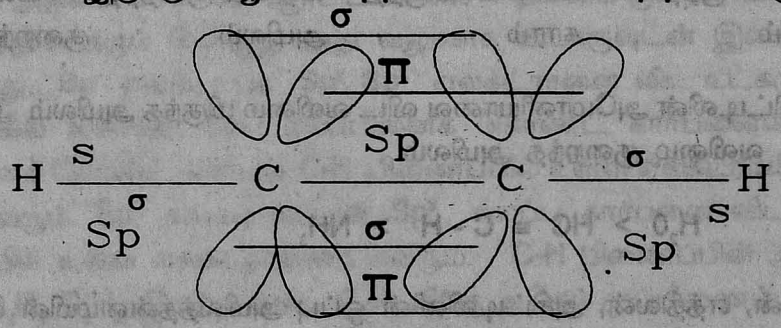
1, 3 புயூட்டா டையீனின் நிலைப்புத் தன்மை உடன் இடை நிலைப்புத் தன்மை, π - எலக்ட்ரான்கள் இடம் பெயருதல் இவற்றால் அல்ல என்று தற்காலத்தில் கருதப் படுகிறது. மாறாக டையீனின் நிலைப்புத் தன்மை ஆர்பிட்டால் கலப்பு அடைந்த கார்பனின் பிணைப்பு ஆற்றலில் உள்ள வேறுபாட்டையே என்று நம்பப் படுகிறது.

பிணைப்பின் தன்மை Bond Type	பிணைப்பு நீளம் Bond Length °A	பிணைப்பு ஆற்றல் Bond Energy KJ mol^{-1}
$C(sp^3) - C(sp^3)$	1.54	346.3
$C(sp^3) - C(sp^2)$	1.50	357.5
$C(sp^3) - C(sp)$	1.46	382.5
$C(sp^2) - C(sp^2)$	1.48	383.2
$C(sp^2) - C(sp)$	1.43	403.7
$C(sp) - C(sp)$	1.38	433.0
$C(sp^3) - H$	1.1	412.8
$C(sp^2) - H$	1.10	412.9
$C(sp)$	1.08	428.4
$C(sp^2) = C(sp^2)$	1.34	598.7

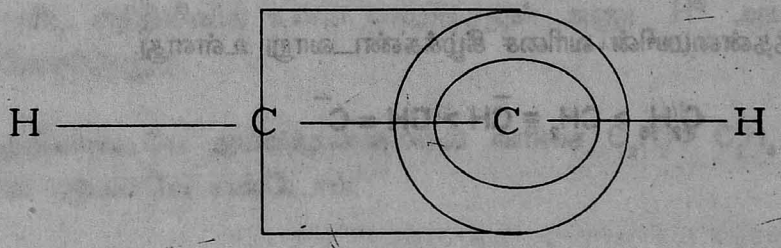
ஆல்கைன்கள் (Alkynes)

பொதுவாய்பாடு C_nH_{2n-2}

மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கைப் படி கார்பன் கார்பன் முப்பிணைப்பு Sp ஆர்பிட்டால்களின் கலப்பினால் ஏற்படுகிறது. கார்பனின் அணு எண் 6. அதன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு தரைமட்ட நிலையில் $1S^2\ 2S^2\ SP^2$ கார்பனின் கிளர்வுற்ற எலக்ட்ரான் அமைப்பு 2S' 2Px' 2Py' 2Pz'. இதில் 1S ஆர்பிட்டாலும் 1Px ஆர்பிட்டாலும் Sp ஆர்பிட்டால் கலப்பில் ஈடுபட்டு 2Sp கலப்பு ஆர்பிட்டால்களைத் தரும். இதில் ஒரு Sp கலப்படைந்த கார்பனின் Sp கலப்பு ஆர்பிட்டால் ஹைடிரஜனுடன் மேற் பொருந்தி ஒரு C-H சிக்மா (σ) பிணைப்பைத்தருகிறது. மற்றொரு Sp கலப்பு ஆர்பிட்டால் மற்றொரு Sp கலப்படைய கார்பனுடன் மேற் பொருந்தி மற்றொரு σ பிணைப்புத் தருகிறது. அசிட்டிலினில் இரண்டு σ C-H பிணைப்புகளும் ஒரு σ C-C பிணைப்பும் உள்ளது. மூலக்கூறு நேர் கோட்டு அமைப்பைக் கொண்டுள்ளது. கலப்பில் ஈடுபடாத 2Py, 2Pz ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக உள்ளன. இவை ஒன்றின் மீது ஒன்று மேற் பொருந்தி இரண்டு π பிணைப்புகளைத் தருகின்றன. எலக்ட்ரான் மேகம் ஒரு உருளையின் அமைப்பைப் பெறுவதால் மேற்பொருந்துதல் எத்திலினை விட அதிகமாக இருக்கும் ஆனால் எத்திலினை விட வீரியத் தன்மை குறைவு.



உருளை வடிவ எலக்ட்ரான் மேகம்.



அசிட்டிலீன்களின் அமிலத்ததன்மை (Acidity of Acetylenes)

அசிட்டிலின் எத்திலீன், ஈதேனைப் போல் அல்லாமல் சோடியத்துடன் வினைப் பட்டு சோடியம் அசிட்டிலைடு உப்பை தருகிறது.

$$H.C \equiv C.H + Na \rightarrow H\text{-}C \equiv \overset{-}{C}.\overset{\oplus}{Na} + \tfrac{1}{2} H_2$$

$$H\text{-}O\text{-}H + Na \rightarrow HONa + \tfrac{1}{2} H_2$$

இவ்வினையிலன் மூலம் அசிட்டிலினின் அமிலத்தன்மை விளங்கும். அசிட்டிலீன், சோடா அமைடிலிருந்து அமோனியாவை இடப் பெயர்ச்சி செய்யும். அசிட்டிலினை சோடியம் அசிட்டிலைடிலிருந்து நீர் இடப் பெயர்ச்சி செய்யும்.

$$CH \equiv CH + \overset{\oplus}{Na}\overset{-}{NH_2} \rightarrow H.NH_2 + H.C \equiv \overset{-}{C}.\overset{\oplus}{Na}$$

வலிமைமிகுந்த அமிலம் — வலிமை மிகுந்த காரம் — வலிமை குறைந்த அமிலம் — வலிமை குறைந்த காரம்

$$H - OH + H - C \equiv \overset{-}{C}.\overset{\oplus}{Na} \rightarrow H - C \equiv C.H + NaOH$$

வலிமைமிகுந்த அமிலம் — வலிமை மிகுந்த காரம் — வலிமை குறைந்த அமிலம் — வலிமை குறைந்த காரம்

அசிட்டிலின் அமோனியாவை விட வலிமை மிகுந்த அமிலம் ஆனால் நீரை விட வலிமை குறைந்த அமிலம்.

$$H_20 > HC \equiv C - H > NH_3$$

ஈதேன், எத்திலன், அசிட்டிலினின் ஒப்பு அமிலத்தன்மையின் வரிசை.

$$C_2H_2 > C_2H_4 > C_2H_6$$

காரத்தன்மையின் வரிசை கீழ்க்கண்டவாறு உள்ளது.

$$C_2H_5^- > CH_2 = \overset{-}{C}H > CH \equiv C^-$$

அமிலத்தன்மை காரத் தன்மையின் வேறுபாட்டை கீழ்க் கண்டவாறு விளக்கலாம்

$C_2H_5^-$, $C_2H_4^-$ C_2H^- இவற்றில் பிணைப்பில் ஈடுபடாத ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் முறையே Sp^3, Sp^2, Sp கலப்பு ஆர்பிட்டால்களில் உள்ளது. sp^3,sp^2.sp கலப்பு ஆர்பிட்டால்களில் p தன்மை குறைந்து S தன்மை அதிகரிக்கிறது. S ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் உட்கருவிற்கு அருகில் அமைந்துள்ளதால் வலிமையாகப்ப பிணைக்கப் பட்டுள்ளது. p-எலக்ட்ரான்கள் உட்கருவிலிருந்து சற்று தூரத்தில் இருப்பதால் உட்கருவுடன் வலிமை அற்று பிணைக்கப் பட்டுள்ளது. $HC \equiv C^-$ உள்ள ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் $C_2H_5^-$ உள்ள ஜோடி எலக்ட்ரான்களைவிட வலிமையாகப் பிணைக்கப் பட்டுள்ளது. $CH \equiv C^-$ அயனியில் உள்ள ஹைடிரஜன் அணு எளிதாக H^+ அயனியாக மாறாது. ஆனால் $C_2H_5^-$ அயனியில் உள்ள ஹைடிரஜன் அணு எளிதாக H^+ அயனியாக மாறும்.

C-H பிணைப்பு

கார்பன, ஹைடிரஜன் பிணைப்பு எத்திலின், ஈதேன், அசிட்டிலின் இவற்றில் முறையே Sp^2-S, Sp^3-S, Sp-S ஆக உள்ளது. Sp ஆர்பிட்டாலில் S தன்மை அதிகம். (50%) Sp^3 ஆர்பிட்டாலில் S தன்மை குறைவு (25%) S-தன்மை அதிகரிக்கும் பொழுது அது வலுவாக உட்கருவுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ளது. Sp எலக்ட்ரான் Sp^2, Sp^3 எலக்ட்ரானை விட உட்கருவிற்கு மிக அருகில் உள்ளது. Sp^2 கலப்பினைக் கொண்ட கார்பனைவிட Sp கலப்பினைக் கொண்ட கார்பன் C-H பிணைப்பில் உள்ள எலக்ட்ரான் அதிக அளவு கவரும். Sp^2 கலப்பு கார்பன் Sp^3 கலப்பு கார்பனை விட C-H பிணைப்பில் உள்ள எலக்ட்ரானைக் கவரும். C-H பிணைப்பின் அயனித் தன்மை C_2H_4, C_2H_6 இவற்றை விட C_2H_2 விற்கு அதிகம் முப்பிணைப்பினைக் கொண்ட அசிட்டிலினிலிருந்து H^+ அயனி இரட்டைப் பிணைப்பினைக் கொண்ட எத்திலின்களை விட மிக எளிதாக வெளியேறும். அவ்வாறே ஈதேனை விட எத்திலினில் உள்ள ஹைடிரஜன் அணு H^+ அயனியாக எளிதில் வெளியேறும்.

இவற்றினிடையே அமிலத்தன்மையின் வரிசை $C_2H_2 > C_2H_4 > C_2H_6$ என்பதனை ஏற்கனவே கண்டோம்.

அசிட்டிலினில் ஹைடிரஜனுக்குப் பதிலாக ஒரு பதிலீடு இருந்தால் அமிலத்தன்மை இருக்கும். இரண்டு ஹைடிரஜனுக்குப் பதில் இரண்டு பதிலீடுகள் இருந்தால் அமிலத் தன்மை இராது.

எடுத்துக் காட்டு $H_3C - C \equiv C.CH_3$ அமிலத் தன்மை இல்லை.

அமோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட், அமோனியா கலந்த குயூப்ரஸ் குளோரைடு இவற்றுடன் அசிட்டினிலின் வினைப் பட்டு முறையே வெண்மை. சிவப்பு நிற வீழ் படிவுகளைத் தருகிறது.

$$H-C \equiv C-H + 2\,Ag(NH_3)_2^+ \rightarrow Ag-C \equiv C.Ag + 2\,NH_4^+ + 2NH_3$$

சில்வர் அசிட்டிலைடு
வெண்ணிற வீழ் படிவு

$$H-C \equiv C-H + 2\,Cu(NH_3)_2^+ \rightarrow Cu-C \equiv C.Cu + 2\,NH_4^+ + 2NH_3$$

குயூப்ரஸ் அசிட்டிலைடு
சிவப்பு நிற வீழ் படிவு

அசிட்டிலைடுகள் அல்லது உலர்ந்த நிலையில் வெடிக்கும் தன்மை உடையவை. இவை அமிலத்தால் சிதைக்கப் படும் போது அசிட்டிலினாக மாறுகிறது. மற்ற வாயுக்களிலிருந்து அசிட்டிலினைப் பிரித்தெடுக்கவும், அதைக் கண்டறியவும் இம்முறை பெரிதும் பயன் படுகிறது. ஒரு ஆல்கைல் பதிலீடுகளைக் கொண்ட அலிட்டிலின் (R-C ≡ C -H) உலோக வருவிகளைத் தருகிறது. (metallic derivations) இரு ஆல்கைல் பதிலீடுகளைக் கொண்ட அசிட்டிலினில் (R-C ≡ C -R) இடப்பெயர்ச்சி அடையும் ஹைடிரஜன் இல்லாததால் உலோக வருவிகளை பெற இயலாது.

R-C ≡ C Na	R-C ≡ C Ag	R-C ≡ C Cu
சோடியம் ஆல்கினைடு	சில்வர் ஆல்கினைடு	குயூப்ரஸ் ஆல்கினைடு

அசிட்டிலினில் உள்ள ஹைடிரஜன் அணுவிற்கு உடன் இசைவால் அயனித் தன்மை உணடு. அவை பின் வருமாறு.

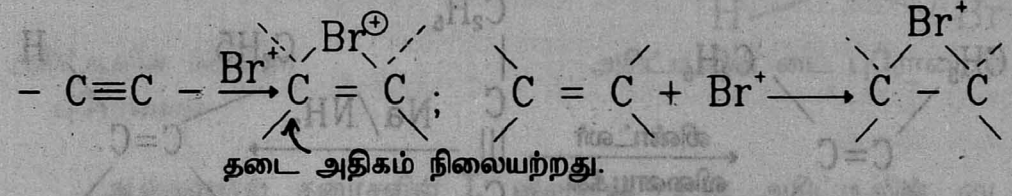
$$H-C \equiv C-H \leftrightarrow H-C \equiv \overset{-}{C}-\overset{\oplus}{H} \leftrightarrow \overset{\oplus}{H}-C \equiv C-\overset{-}{H} \leftrightarrow H-\overset{-}{C} \equiv \overset{\oplus}{C}-H$$

எதிர் மின்னேற்றத் தன்மையின் படி (electro negativity)

π எலக்ட்ரான்கள், σ எலக்ட்ரானை விட வலுவற்று பிணைக்கப் பட்டிருக்கும். π-பிணைப்பினைக் கொண்ட கார்பன் அணுவின் எலக்ட்ரான் அட்ர்வு பிணைப்பினைக் கொண்ட கார்பன் அணுவின் எலக்ட்ரான் அடர்வை விட குறைவு. அசிட்டிலினில் இரண்டு π– பிணைப்பினைக் கொண்ட கார்பன் +Ve மின்னேற்றத்தைப் பெற்றிருப்பதால் ஹைடிரஜன் அயனி H^+ வெளியேறும் தன்மை பெறுகிறது.

எலக்ட்ரான் கவர் சேர்க்கை வினைகள் (Electrophilic Addition Reactions)

கார்பன் கார்பன் முப்பிணைப்பில் ஒரு σ- பிணைப்பும், இரண்டு பிணைப்புகளும் உள்ளது. π–எலக்ட்ரான்கள் வலுவற்று பிணைக்கப் பட்டிருப்பதால் எலக்ட்ரான் கவர் சேர்க்கை வினைக்கு இவை கிடைக்கிறது. எலக்ட்ரான் கவர் சேர்க்கை வினை ஆல்கைனில் எத்திலினை விட மெதுவாக நடைபெறும். எலக்ட்ரான்களை அதிகமாக கொண்ட கரணியுடன் எத்திலினை விட வீரியமாக செயல் படுகிறது. ஆல்கைனின் சேர்க்கை வினைக்கு Hg^{2+} (மெர்குயுமிக்) வினையூக்கி தேவை. சேர்க்கை வினைகளில் பால (bridge) அமைப்பைக் கொண்ட இடைநிலை எதிர் அயனி கிடைக்கிறது.



வெவ்வேறு சேர்க்கை வினைகளில் கிடைக்கும் விளைபொருள்கள் அயனி வினை வழி முறை மூலம் விளக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் விளைபொருள் மறுபக்க ஸ்டிரியோ ஐசோமர்களாக இருக்கும். (stereo selectivity trans) நான்கு ஒற்றை இணைதிறனை கொண்ட அணுக்கள் இரண்டு படிகளில் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபடுகிறது.

முதல் படியில் நேர்கோட்டு அமைப்பு முக்கோண அமைப்பாக மாறுகிறது. இரண்டாவது படியில் முக்கோண அமைப்பு நான்முகி அமைப்பாக மாறுகிறது.

ஹைடிரஜனுடன் சேர்க்கை வினை

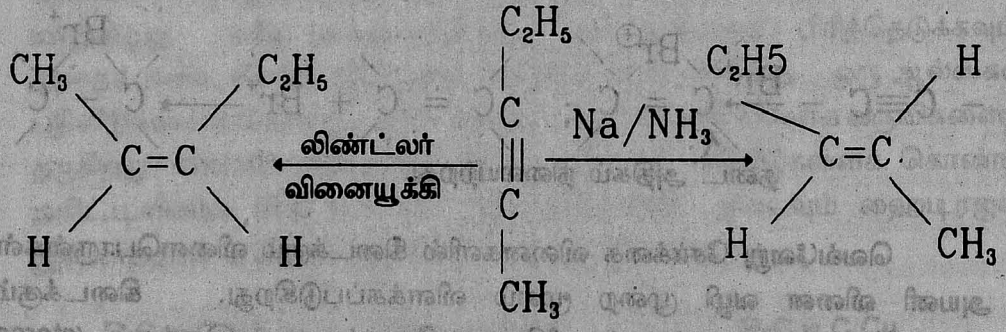
அசிட்டிலீன் ஹைடிரஜனுடன் வினையூக்கியின் முன்னிலையில் இரண்டு படிகளில் வினைப் பட்டு எத்திலினையும், ஈதேனையும் தருகிறது.

$$H.C \equiv C.H \xrightarrow{H_2} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_3$$

எத்திலீன் ஈதேன்

கணக்கிடப் பட்ட அளவு ஹைடிரஜன் க்யுனோலினால் (Quinoline) பகுதியாக நச்சுத்தன்மையுடையாதாக மாற்றப் பட்ட பலேடியம் பேரியம் சல்பேட் வினையூக்கி அல்லது லிண்ட்லர் வினையூக்கி (Lindlar's Catalyst) காரீய அசிட்டேட்டால் நச்சுத் தன்மையதாக மாற்றப் பட்டு, பலேடியம் கால்சியம் கார்பனேட் ஆகியவையின் முன் வினைப் பட்டு அதிக அளவு எத்திலீனைத் தருகிறது.

2 - பெண்டைலீன் லிண்ட்லர் வினையூக்கியின் முன் ஒரு பக்க 2 - பெண்டினைத் தருகிறது. சோடியம் திரவ அமோனியா முன்னிலையில் மறுபக்க 2 - பெண்டினைத் தருகிறது.



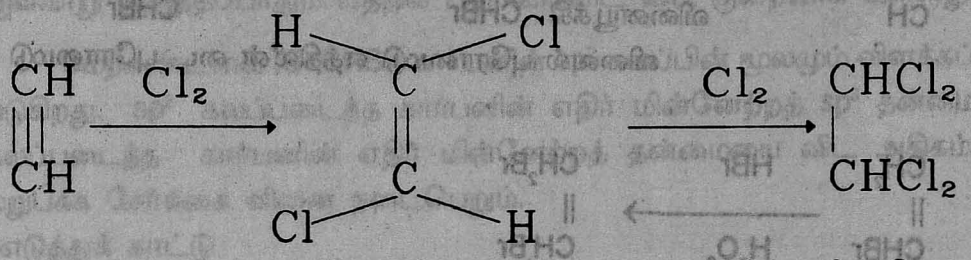
ஒரு பக்க 2 - பெண்டின் மறுபக்க 2 - பெண்டின்

Cis 2-pentene **trans 2-pentene**

ஹாலஜனுடன் கூட்டு வினை

ஒளி இல்லாமல் வாயு நிலையில் உள்ள குளோரின் புரோமின் இவற்றுடன் அசிட்டிலின் வினைப் பட்டு (Di or Tetra) டை மற்றம் டெட்ரா ஹாலைடுகளைத் தருகிறது. ஒளி இருப்பின் அது வினையூக்கியாக செயல்

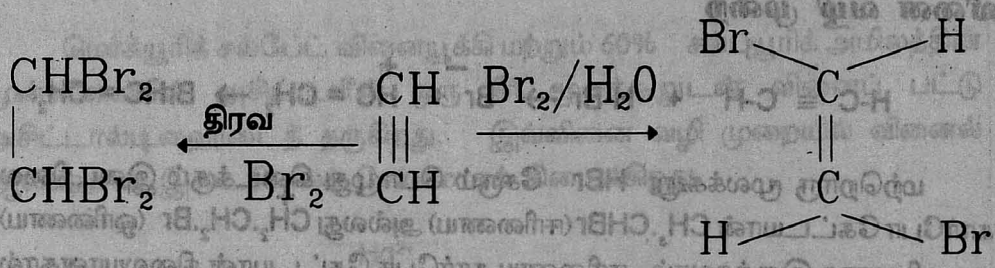
படுகிறது. அசிட்டிலின் டை ஹாலைடுகள் மறுபக்க (trans) ஐசோமராக இருக்கும்.



அசிட்டிலீன் டை குளோரைடு

அசிட்டிலின் டெட்ரா குளோரைடு

Br_2/H_2O வினைப் பட்டு டைபுரோமோடைத் தருகிறது. கரைப்பான் இல்லாமல் திரவ புரோமினுடன் வினைப் படும் போது டெட்ரா புரோமைடைத் தருகிறது.



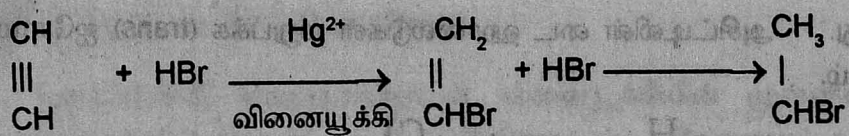
அசிட்டிலின் டெட்ரா புரோமைடு

அசிட்டிலின் டை புரோமைடு

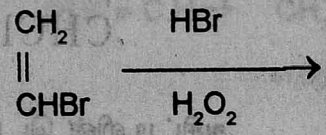
ஆல்கஹால் கரைசலில் I_2 வினைப் பட்டு அசிட்டிலின் டை அயோடைடைத் தருகிறது. டெட்ரா ஹாலைடுகளை Zn தூளுடன் சூடுபடுத்தும் பொழுது ஆல்கைன்களைத் தோற்றுவிக்கிறது. சில வினைகளில் முப்பிணைப்பை பாதுகாக்க புரோமினேற்றம் பயன் படுகிறது.

ஹாலஜன் அமிலத்துடன் வினை

ஹலஜன் அமிலத்தின் வினையுறும் தன்மை HI > HBr > HCl > HF அதிக அழுத்தத்தில் HF அசிட்டிலினுடன் வினை புரிகிறது. ஹாலஜன் அமிலத்துடன் ஒளி இல்லாமலேயே வினை நடை பெறுகிறது. ஆனால் ஒளி அல்லது உலோக ஹாலைடுகள் வினையூக்கிகளாக செயல்படும் தன்மை உடையவை. சேர்க்கை வினை மார்கோனிகாப் விதிப் படி நடைபெறுகிறது.



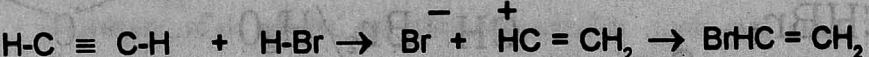
வினைல் புரோமைடு எத்திலீன் டை புரோமைடு



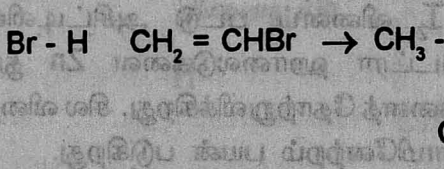
1, 2 - டை புரோமோ ஈதேன்

பர் ஆக்ஸைடு முன்னிலையில் பர் ஆக்டை விளைவுக்கு உட்பட்டு சேர்க்கை விளை பொருள் கிடைக்கும்.

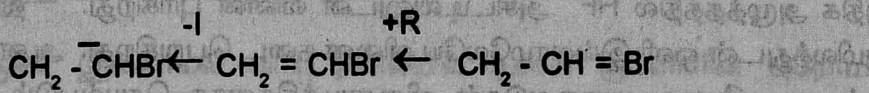
வினை வழி முறை



மற்றொரு மூலக்கூறு HBr சேரும் பொழுது கிடைக்கும் இடைநிலை கார்போ கேட்டயான் $CH_3.\overset{+}{C}HBr$ (ஈரிணைய) அல்லது $\overset{+}{C}H_2.CH_2.Br$ (ஓரிணைய) அயனிகளாக இருக்கலாம். ஈரிணைய கார்போ கேட்டயான் நிலையானதால் அந்த இடைநிலைப் பொருள் வழி (1, 1 - எத்திலீடின் டை - புரோமைடே) கிடைக்கிறது.



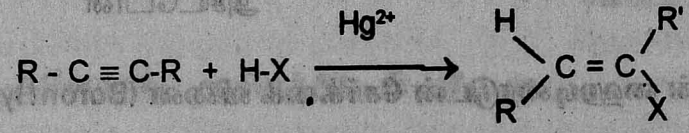
புரோமைடு அயனியின் (-I.E) -ve தூண்டல் விளைவின் காரணமாக Π-எலக்ட்ரானின் அடர்வு குறைவதால் முதல் படியில் சேர்க்கை வினை எத்திலீனை விட மெதுவாக நடைபெறுகிறது.



உடன் இசைவின் மூலம் புரோமினுக்கு கிடைக்கும் நேர்மின்னேற்றம் தேவையான அளவு நிலைப்பது இல்லை. இரு முனையின் திசை C-Br இவ்வாறு இருந்தபோதும் எத்தில் புரோமைடை விட குறைவாக உள்ளது.

மேற்கண்டவை (C=CHBr) கார்பனின் sp^2 கலப்பின் மூலமும் விளக்கப் படுகிறது. sp^2 கலப்படைந்த கார்பனின் எதிர் மின்னேற்றத் sp^3 தன்மை கலப்படைந்த கார்பனின் எதிர் மின்னேற்றத் தன்மையை விட அதிகம். மறுபக்க சேர்க்கை வினை நடைபெறும்.

எடுத்துக் காட்டு

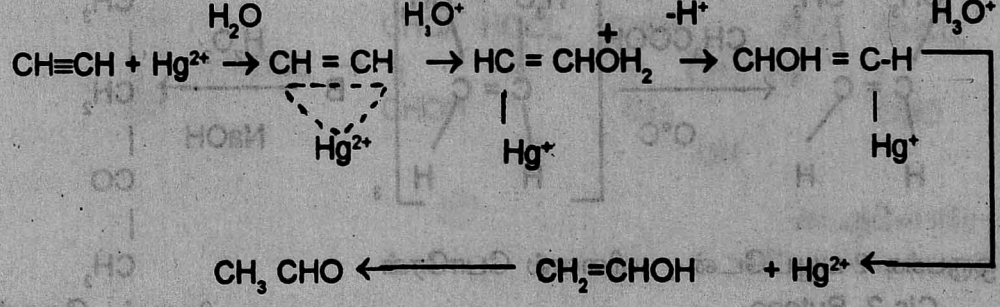


நீருடன் கூட்டு வினை

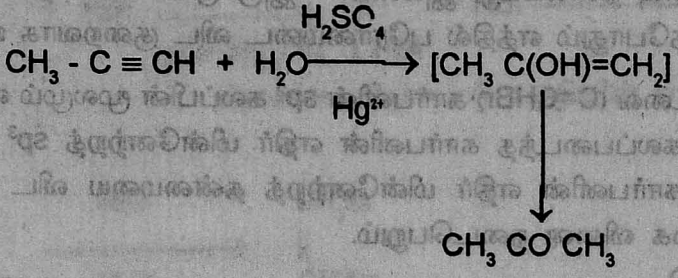
மெர்க்யூரிக் சல்பேட் வினையூக்கி மற்றும் 60% சல்புயூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் அசிட்டிலீன் ஒரு நீர் மூலக்கூறுடன் வினைப் பட்டு அசிட்டால்டிஹைடைத் தருகிறது. இவ்வினை வழி முறையில் வினைல் ஆல்கஹால் இடைநிலைச் சேர்மமாகக் கிடைக்கிறது.

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{2+}} CH_2 = CHOH \rightarrow CH_3CHO$$

வினையூக்கியின் செயல் பற்றி சரியாகத் தெரிய வில்லை, என்றபோதும் Hg^{2+} அயனி அளவு பெரியதாக இருப்பதால் பால அயனி (bridgedion) எளிதாக உருவாக்கப் பயன் படலாம் எனக் கருதப் படுகிறது. (Π- complex) பின்னர் வினை கீழ்க் கண்டவாறு நிகழ்கிறது.



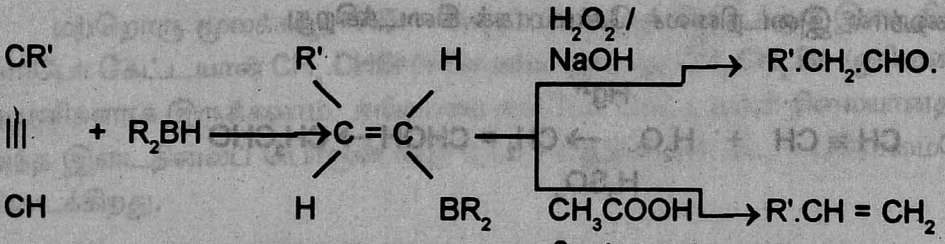
புரோபைன் நீருடன் வினைப் படும் போது அசிட்டோனை தரும்.



அசிட்டோன்

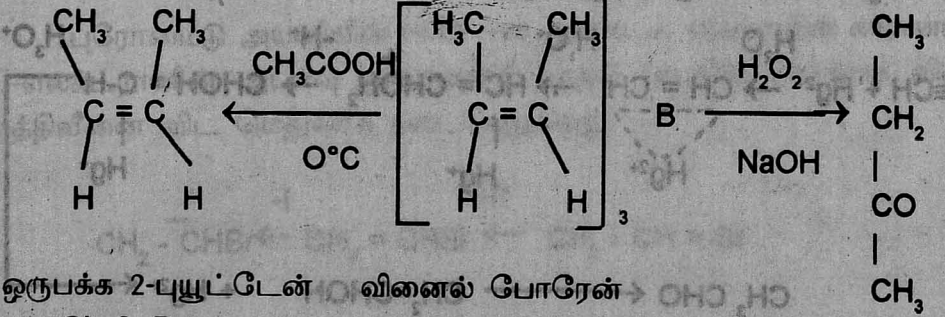
போரான் ஹைடிரைடுடன் சேர்க்கை வினை (Boron Hydride Addition)

டை ஆல்கைல் போரேன்ஆல்கைனுடன் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபட்டு வினைல் போரேனைத் தருகிறது. வினைல் போரேன் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் பொழுது ஆல்டிகைடையும், அசிட்டிக் அமிலத்தால் நீராற் பகுப்பு அடையும் பொழுது ஆல்கீனையும் தருகிறது.



நீராற் பகுப்பு

வினைல் போரேன் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின் போதும் , நீராற் பகுத்திலின் போதும் ஒரு பக்க (CiS) ஆல்கீனையும், கீட்டோனையும் தருகிறது.



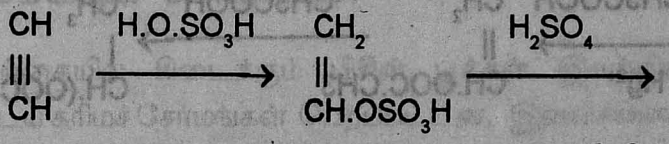
ஒருபக்க 2-புயூட்டேன் வினைல் போரேன்

Cis 2- Butene

2-புயூட்டனோன்

அடர் சல்புயூரிக் அமிலத்துடன் வினை

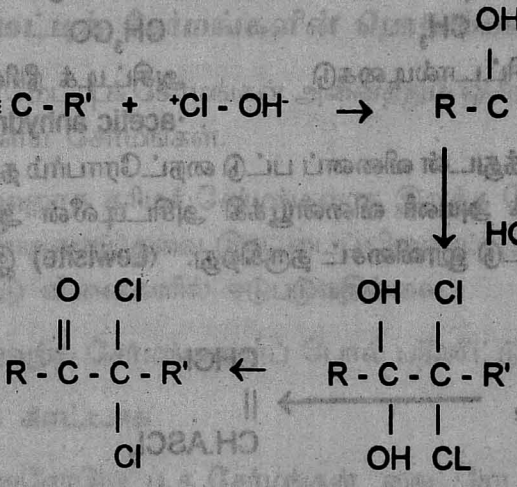
இரண்டு மோல் சல்புயூரிக் அமிலத்துடன் வினைப் பட்டு எத்திலீடீன் ஹைடிரஜன் சல்பேட்டை தருகிறது.



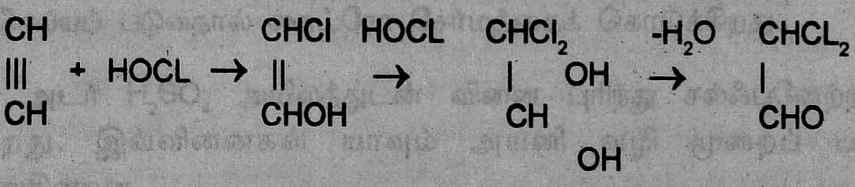
எத்திலீடீன் ஹைடிரஜன் சல்பேட்

ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலத்துடன் வினை

ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலத்தில் அசிட்டிலீன் வாயுவை செலுத்தும் போது டை குளோரோ அசிட்டால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

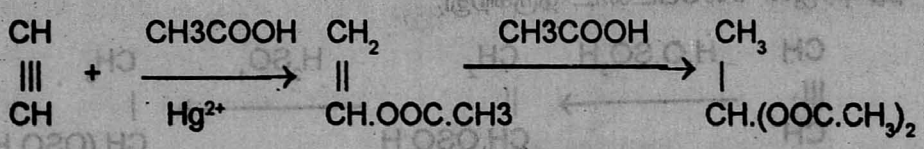


பதிலீடு செய்யப் பட்ட ஆல்ஹைனுடன் பதிலீடு செய்யப் பட்ட டை குளோரோ கீட்டோனை தருகிறது.



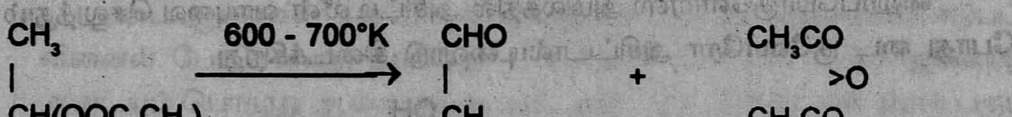
டைகுளோரோ அசிட்டால்டிஹைடு

அசிட்டிக் அமிலத்துடன் வினை -அசிட்டிலினை சூடான அசிட்டிக் அமிலத்தினுள் செலுத்தும் போது வைனைல் அசிட்டேட்டும், எத்திலீடன் அசிட்டேட்டும் மெர்க்குயூரிக் வினையூக்கியின் முன் கிடைக்கின்றன.



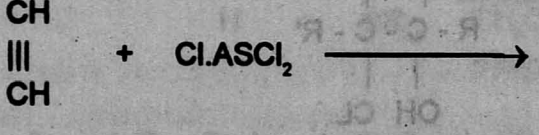
வினைல் அசிட்டேட் எத்திலீடன் அசிட்டேட்

வினைல் அசிட்டேட் பிளாஸ்டிக் தொழிற்சாலையில் பயன் படுத்தப் படுகிறது. எத்திலீடன் அசிட்டேட்டை சூடேற்றும் பொழுது அசிட்டிக் நீரிலியும், அசிட்டால்டிஹைடும் கிடைக்கிறது.



அசிட்டால்டிகைடு அசிட்டிக் நீரிலி
acetic anhydride

அசிட்டிலின் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப் பட்டு நைட்ரோபர்ம் தருகிறது. இவ்வினையில் மெர்க்குயூரிக் அயனி வினையூக்கி அசிட்டிலீன் ஆர்சனிக் குளோரைடுடன் வினைப் பட்டு லூவிசைட் தருகிறது. (Lewisite) இது ஒரு நச்சுத் தன்மையுள்ள வாயு.



β குளோரோ டை குளோரோ
ஆர்சனிக் Lewisite

6. ஹைடிரோ கார்பன்கள்

அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள்

இயற்கையில் கிடைக்கும் பிசின் பூக்கள் இவற்றிலிருந்து இனிய மணமுடைய கரிமச் சேர்மங்கள் பெறப்பட்டன. இவைகளை அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் என்கிறோம். (Greek; Aroma Fragrant Smell) இச்சேர்மங்கள் அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்களைவிட அதிக சத விகித கார்பனைக் கொண்டுள்ளது. கார்பனின் எண்ணிக்கை 6 ஐ கொண்ட பென்சீன், மற்றும் பென்சீனை அதன் வேதிப் பண்புகளில் ஒத்திருக்கும் சேர்மங்களே அரோமேட்டிக் சேர்மங்களாம். அவை வளைய சேர்மங்களாக இருக்கும். இவற்றின் பண்புகள் அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்களின் பண்புகளிலிருந்து முற்றிலும் மாறுபட்டிருக்கும்.

அரோமேட்டிக் சேர்மங்களின் பொதுப்பண்புகள்

1) அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் அனைத்தும் ஒரே தள அமைப்பை கொண்ட வளைய சேர்மங்கள்.

2) நிறைவுறாத கரிமச் சேர்மங்களாக இருந்த போதிலும் அதிக நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்தவை. இரட்டைப் பிணைப்பு அதிகமாக இருந்த போதிலும் கூட்டு வினைகளில் ஈடுபடுவதில்லை.

3) நிறைவுற்ற சேர்மங்களைப் போல் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடுகிறது.

எடுத்துக் காட்டாக

1) அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் நைட்ரோ ஏற்றம் அடைகிறது. அடர் HNO_3/H_2SO_4 அமில கலவையுடன் சேர்ந்து சூடு செய்யும் பொழுது அரோமேட்டிக் சேர்மத்திலுள்ள ஹைடிரஜனுக்குப் பதிலாக NO_2 தொகுதி பதிலீடு செய்யப் படுவதால் நைட்ரோ சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

2) அடர் H_2SO_4 அமிலத்துடன் வினை புரிந்து சல்ஃபனேற்றம் அடைகிறது. இவ்வினைகள் யாவும் அயனி வழி முறைப் படி நடைபெறுகின்றன.

4) அரோமேட்டிக் அமீன்களின் காரத்தன்மை அலிஃபாட்டிக் அமீன்களின் காரத்தன்மையை விட குறைவு.

5) அரோமேட்டிக் ஹைடிராக்ஸி சேர்மங்கள் அமிலத்தன்மை வாய்ந்தவை.

6) அரோமேட்டிக் ஹாலஜன் சேர்மங்களின் வினையுறும் தன்மை குறைவு.

7) இவை நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடு முன்னிலையில் ப்ரிடல் க்ராப்ட் வினையில் ஈடுபடும் தன்மையுடையவை.

அரோமேட்டிக் தன்மை (Aromaticity)

பென்சீன் ஒரு அரோமேட்டிக் சேர்மம். மூன்று இரட்டை பிணைப்புகளைக் கொண்டு நிறைவுறாத கரிமச் சேர்மமாக இருந்தாலும் கூட்டு வினைகளில் ஈடுபடுவதில்லை. நிறைவுற்ற சேர்மத்தைப் போல் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடுகிறது. எல்லா அரோமேட்டிக் சேர்மங்களும் இப்பண்பைப் பெற்றிருக்கும். அரோமேட்டிக் சேர்மத்திலுள்ள எல்லா Π எலக்ட்ரான்களும் ஒரே தளத்திலிருப்பதால் உள்ளடங்காத் தன்மையினால் இந்த Π-எலக்ட்ரான்கள் வளையத்திலுள்ள எல்லா கார்பன்களுக்கும் பொதுவாக அமைகிறது.

இதன் காரணமாக அரோமேட்டிக் சேர்மம் அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெறுகிறது. தள அமைப்பை உடைய வளைய சேர்மம் (4n+2) Π எலக்ட்ரான்களைப் பெற்று உள்ளடங்காதத தன்மையினால் அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெற்று காணப் படும் தன்மையே (Aromaticity) அரோமேட்டிசிட்டி எனப்படும்.

ஹக்கல் விதி (Huckel rule)

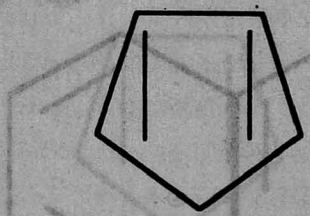
ஒரு சேர்மம் அரோமேட்டிக் சேர்மமாக இருக்க அவ்வளைய சேர்மத்தில் (4n+2) Π- எலக்ட்ரான்கள் உடனிசைவில் ஈடுபட்டு இருக்க வேண்டும். n=1, 2, 3 ... n - என்பது வளையத்திலுள்ள உடனிசைவில் ஈடுபட்டுள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை குறிக்கும். இதுவே ஹக்கல் விதி ஆகும். ஒரு சேர்மம் அரோமேட்டிக் சேர்மமா இல்லையா என்பதை இவ்விதிப் படி நிர்ணயிக்கலாம்.

பென்சீன் - இது ஒரு தள அமைப்பினைக் கொண்ட வளைய சேர்மம். இதில் மூன்று இரட்டை பிணைப்புகள் உள்ளன. (ஒரு பிணைப்பில் இரு Π- எலக்ட்ரான்கள் உள்ளது. ஆக மொத்தம் 3X2 = 6 எலக்ட்ரான்கள்). ஹக்கல் விதியை இச்சேர்மத்திற்குப் பயன் படுத்தும் பொழுது n=1 வளையத்தில் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும்.

$(4n+2)\Pi\ e^- = 4X1+2 = 6\Pi e^-$. ஹக்கல் விதிப்படி ஒரு வளையத்தைக் கொண்ட இச்சேர்மத்தில் 6 $\Pi\ e^-$ இருந்தால் அது அரோமேட்டிக் சேர்மமாகக் கருதப் படும். பென்சீனில் 6 $\Pi\ e^-$ உள்ளது. பென்சீன் ஒரு அரோமேட்டிக் சேர்மம்.

சைக்ளோ பென்டா டையீன் (Cyclo pentadiene)

இதில் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்பு உள்ளது. வளையத்தில் 4 Π எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. ஹக்கல் விதிப்படி 6$\Pi\ e^-$ இருந்தால் தான் அது அரோமேட்டிக் சேர்மம். இச்சேர்மம் அரோமேட்டிக் தன்மை வாய்த்ததல்ல.

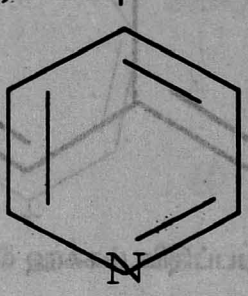


பிரிடின் (Pyridine)

3 இரட்டை பிணைப்பினை உடைய சேர்மம். 6$\Pi\ e^-$ கொண்டுள்ளது.

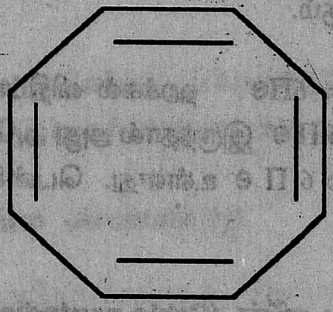
$(4n+2)\ n=1\ ;\quad (4X1+2)\ 6\Pi\ e^-$

இது ஒரு அரோமேட்டிக் சேர்மம்.



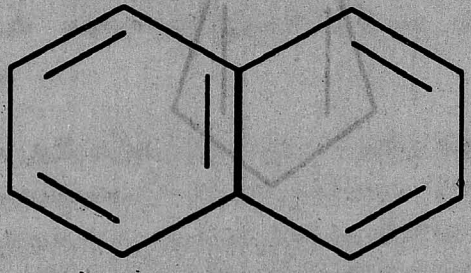
சைக்ளோ ஆக்டா டெட்ராயீன் (Cyclo Octatetraene)

இதில் நான்கு இரட்டை பிணைப்பு உள்ளது. ஆக மொத்தம் 4X2 = 8Π e⁻ கள். எனவே இரு ஹக்கல் விதிப் படி அரோமேட்டிக் சேர்மம் அல்ல.

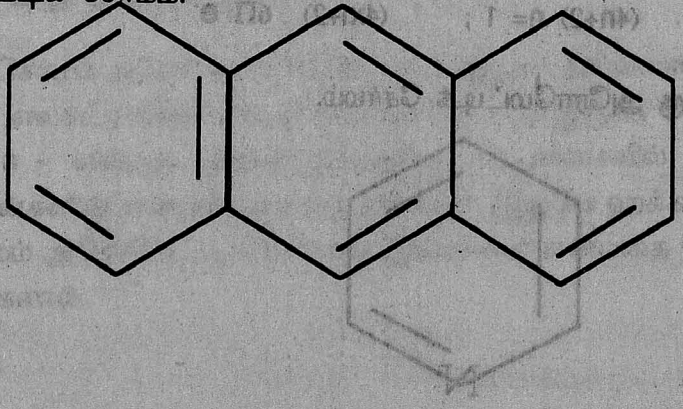


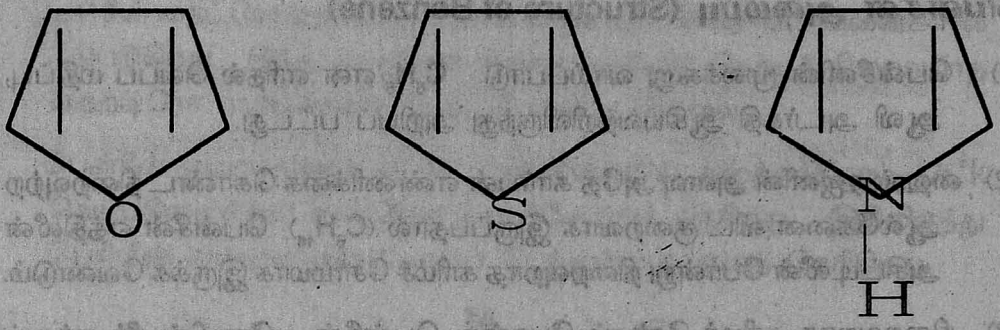
நாப்தலின் (Naphthalene)

இதில் 5 இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ளன. 5x 2 = 10 Π e⁻ கள். ஹக்கல் விதிப் படி n=2 4X2 + 2 = 10 Π e⁻ கள். இதுவும் அரோமேட்டிக் சேர்மம்.,



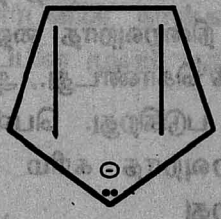
ஆன்தரஸினில் மூன்று வளையங்கள் உள்ளன. 7 இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ளது. 7 x 2 = 14 Π எலக்ட்ரான்கள் காணப் படுகிறது. ஹக்கல் விதிப்படி n= 3 4x 3 + 2 = 14 Π e⁻கள். எனவே இரு ஒரு அரோமேட்டிக் சேர்மம்.



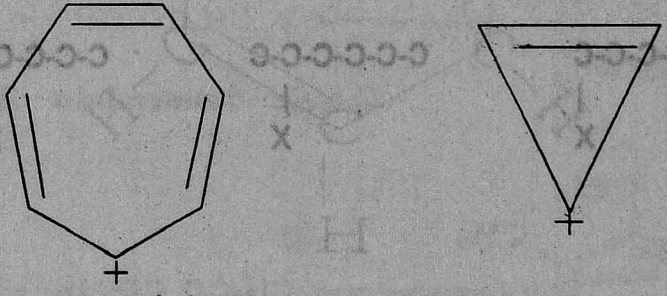


புயூரான் தையேபின் பிரோல்

இந்த மூன்று சேர்மங்களிலும் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ளன. 4Π எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. 6Π எலக்ட்ரான்கள் கொண்ட சேர்மமே ஹக்கல் விதிப்படி அரோமேட்டிக் • சேர்மம். மேற்கண்ட சேர்மங்களில் ஆக்ஸிஜன், சல்பர், நைட்ரஜன் (O,S,N) இவை 2 எலக்ட்ரான்களைத் வளைய உடனிசைவுக்குத் தருவதால் 6Πe இச்சேர்மங்களில் காணப் படுகிறது. எனவே இச்சேர்மங்கள் அரோமேட்டிக் தன்மை பெறுகிறது.



சைக்ளோ பெண்டா டையீனைடு எதிர் மின் அயனி 6Π எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டுள்ளது. (Cyclo heptatrienayl cation) சைக்ளோ ஹெப்டா டிரையீனைல் நேர்மின் அயனியில் 6Π எலக்ட்ரான்கள் உள்ளது. சைக்ளோ புரோ பீனைல் நேர் அயனியில் 2 Π எலக்ட்ரான்கள் உள்ளது.



இவை யாவும் ஹக்கல் விதிப்படி அரோமேட்டிக் தன்மை வாய்ந்தவை.

பென்சீன் அமைப்பு (Structure of Benzene)

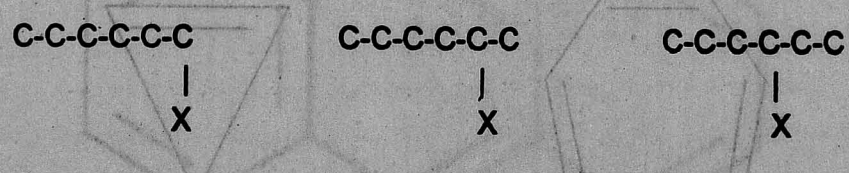
1) பென்சீனின் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு C_6H_6 என எரிதல் வெப்ப மதிப்பு, ஆவி அடர்த்தி ஆகியவற்றிலிருந்து அறியப் பட்டது.

2) ஹைடிரஜனின் அளவு அதே கார்பன் எண்ணிக்கை கொண்ட நிறைவுற்ற ஆல்கேனை விட குறைவாக இருப்பதால் (C_6H_{14}) பென்சீன் எத்திலீன் அசிட்டிலீன் போன்று நிறைவுறாத கரிமச் சேர்மமாக இருக்க வேண்டும்.

3) நிறைவுறாத கரிமச் சேர்மம் போன்று பென்சீன், புரோமின் நீர் மற்றும் காரம் கலந்த பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் (Bayer's Reagent) பேயர் கரணி ஆகியவற்றை நிறம் நீக்கவில்லை. எனவே பென்சீன் ஒரு நிறைவுற்ற ஹைடிரோ கார்பன்.

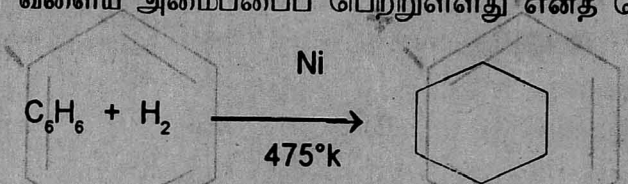
4) பென்சீனில் மூன்று இரட்டை பிணைப்பு இருப்பதை கீழ்க் கண்ட வினைகளால் அறியலாம். பென்சீன் சூரிய ஒளி அல்லது புற ஊதா ஒளியின் முன்னிலையில் குளோரினுடன் வினைப்பட்டு ஹெக்சா குளோரோ பென்சீனைத் தருகிறது. மூன்று ஓசோன் மூலக்கூறுகளுடன் வினைப்பட்டு பென்சீன் டிரை ஓசோனை டைத் தருகிறது. இந்த வினைகளிலிருந்து பென்சீன் ஒரு நிறைவுறாத ஹைடிரோ கார்பன். மூன்று இரட்டை பிணைப்புகளைக் கொண்டது. ஆனால் நிறைவுற்ற ஹைடிரோ கார்பன் போல் செயல் படுகிறது. பென்சீனின் அமைப்பு திறந்த சங்கிலித் தொடர் நிறைவுறாத கரிம சேர்மத்திலிருந்து மாறுபட்டுள்ளது என்பது தெரிகிறது.

5) மேற்கண்டவற்றைக் கீழ்க் கண்ட சான்றுகளும் விளக்குகின்றன. பென்சீன் ஒரு ஒற்றை பதிலீட்டுச் சேர்மத்தை தருகிறது. நேரான சங்கிலித் தொடர் கொண்ட அமைப்பைப் பென்சீனுக்குத் தரும் பொழுது அது மூன்று அல்லது மூன்றுக்கு மேற்பட்ட ஒற்றை பதிலீட்டு சேர்மங்களைக் கீழ்க் கண்டவாறு தரும்.



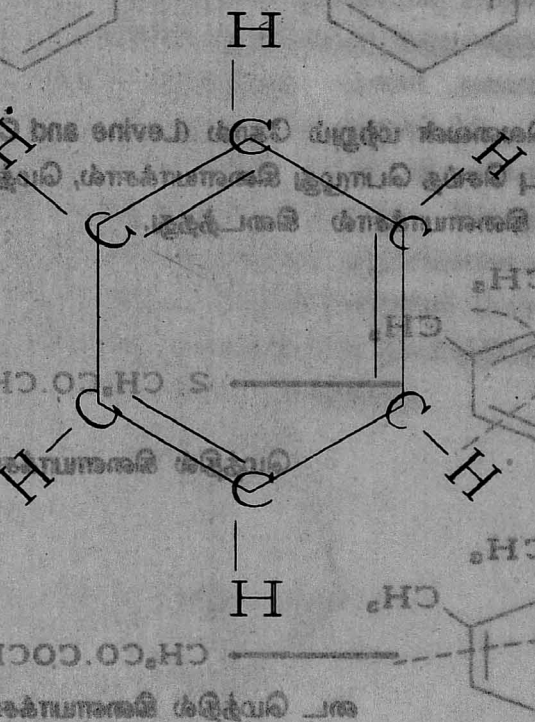
6) பென்சீன் நைட்ரோ ஏற்றம், சல்போனேற்றம் ப்ரீடல் கிராப்ட் வினைகளில் ஈடுபடுகிறது. இந்த வினைகள் திறந்த சங்கிலித் தொடர் நிறைவுறாத ஹைடிரோ கார்பன்களில் நடைபெறுவது இல்லை.

7) பென்சீன் ஹைடிரஜனுடன் Ni முன்னிலையில் அழுத்தத்திலும், 475°k வெப்பநிலையிலும் சைக்ளோ ஹெக்சேனைத் தருகிறது. இதிலிருந்து பென்சீன் வளைய அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது எனத் தெரிகிறது.



கெக்குலே வாய்பாடு (Kekule's Formula) .

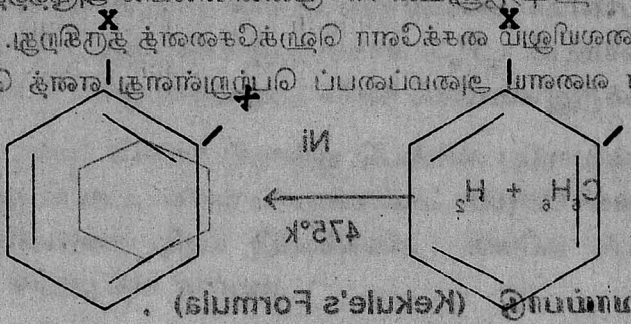
1865 ல் கெக்குலே பென்சீன் வளைய அமைப்பை உடையது எனக் கண்டறிந்தார். இதில் அறுங்கோணத்தின் ஆறு மூலைகளிலும் 6 கார்பன்அணுக்களும், ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் ஒரு ஹைடிரஜன் அணுவுடன் சமமாக பிணைக்கப் பட்டு அதன் அமைப்பு உள்ளதென்றால் கார்பனின் நான்காவது இணைதிறனை ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பின் மூலம் குறித்தார்.



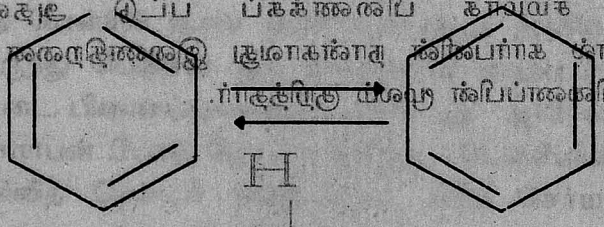
கெக்குலே அமைப்பின் குறைபாடுகள்

1) பென்சீனின் நிறைவுற்ற தன்மையை விளக்க வில்லை.

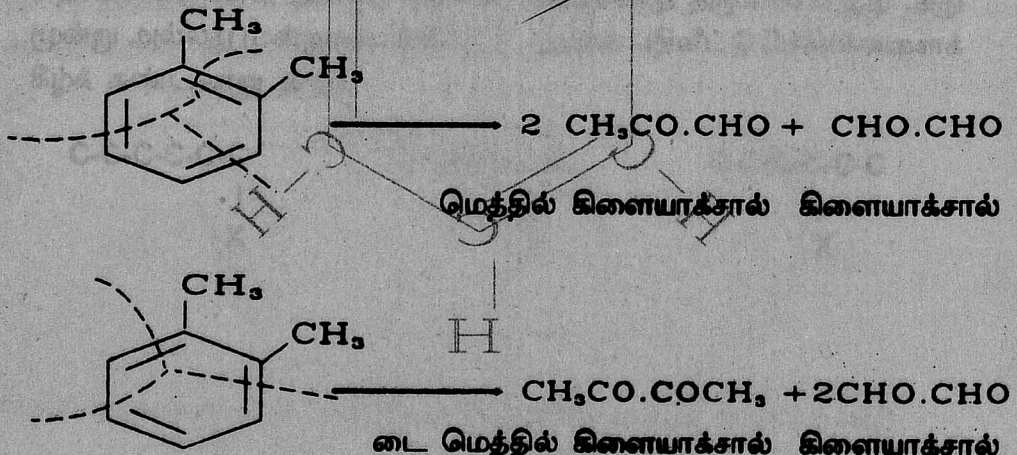
2) பென்சீனுக்கு இரண்டு ஆர்த்தோ பதிலீட்டு விளைபொருள்கள் உண்டு.



இரண்டாவது குறைபாட்டை நீக்க கெக்குலே பென்சீனிலுள்ள இரட்டை பிணைப்புகள் மிக வேகமாக இயங்கிக் கொண்டிருப்பதால் இரண்டு ஆர்த்தோ பதிலீட்டு சேர்மங்களுக்கிடையே வேறுபாடு இல்லை என்று கருதினார்.



1932 ல் லெவைன் மற்றும் கோல் (Levine and Cole) O- சைலீனை ஓசோன் பகுப்பு செய்த பொழுது கிளையாக்சால், மெத்தில் கிளையாக்சால், டை மெத்தில் கிளையாக்சால் கிடைத்தது.



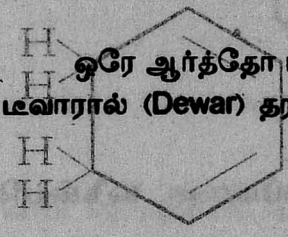
வளைய சேர்மங்கள் இரட்டை பிணைப்பில் பிளவுபட்டு மேற்கண்ட விளை பொருளைத் தருகின்றன.

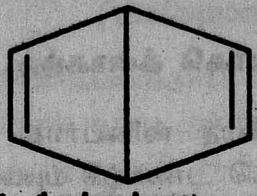
பென்சீனின் மற்ற வாய்ப்பாடுகள்

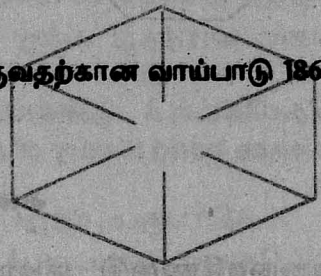
கெக்குலே வாய்ப்பாடு பென்சீனின் இரட்டை பிணைப்பின் இயங்கும் தன்மையினை விளக்க வில்லை. 1867 ல் கிளாஸ் (Claus) முன்னவிட்ட வாய்பாட்டின் மூலம் பென்சீனின் அமைப்பைக் குறித்தார்.



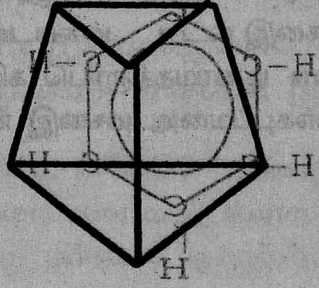
ஒரே ஆர்த்தோ பதிலீட்டு சேர்மத்தைத் தருவதற்கான வாய்பாடு 1867ல் டீவாரால் (Dewar) தரப்பட்டது.



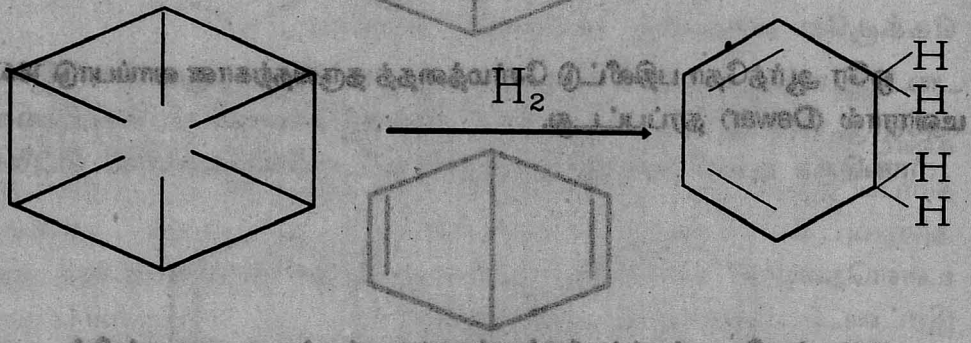




1869 ல் லேடன்பர்க் (Ladenburg) முப்பட்டக அமைப்பின் மூலம் பென்சீனைக் குறித்தார். பென்சீனின் ஆறு கார்பன் அணுக்களும் லேடன்பர்க் முப்பட்டகத்தின் மூலைகளில் அமைந்தது. டீவார் அமைப்பு சமச்சீராக இல்லாததால் கை விடப் பட்டது. லேடன்பர்க் அமைப்பில் இரட்டைப் பிணைப்பு இல்லாததால் பென்சீனின் கூட்டு வினைகளை விவரிக்க முடியவில்லை. எனவே அதுவும் கைவிடப் பட்டது. X—கதிர், நிறமாலை இவற்றின் உதவியினால் பென்சீன் ஒழுங்கான அறுங்கோண அமைப்பையே கொண்டுள்ளது என விளங்குகிறது. (Regular Hexagon) மேற்கண்ட எல்லா அமைப்புகளிலும் பென்சீனின் ஒரு பிணைப்பின் நீளம் அதிகமாக இருப்பது பென்சீனின் அமைப்பை வலிமையற்ற தாக்குகிறது.



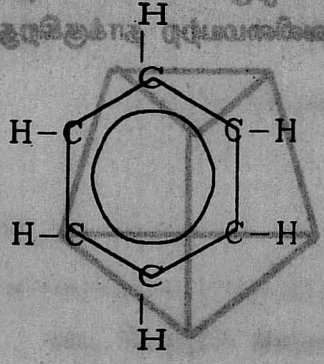
(Baeyer and Armstrong Centric Formula) பேயர், ஆம்ஸ்ஸிராங் மைய வாய்பாட்டில் பென்சீனின் நான்காவது இணைதிறன் மையத்தை நோக்கி நீட்டப்பட்டுள்ளது. ஆனால் கிளாஸ் அமைப்பைப் போல் மூலைவிட்ட கார்பன் அணுவுடன் சேர்க்கப் பட வில்லை. எனவே மைய வாய்பாடு உண்மையானதல்ல. இப்பிணைப்புகளுக்கிடையே சமநிலை இருப்பதால் அரோமேட்டிக் தன்மை உண்டு. பென்சீனை மறை முகமாக ஹைடிராஜினேசன் செய்யும் பொழுது (நேரடியாக ஹைடிராஜினேசன் நடைபெறாது) டை ஹைடிரோ பென்சீன் கிடைத்தது. அதன் விளைவாகத் தோன்றும் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்பினை உடைய சேர்மம் டை ஓலி பீனைப் போல் செயல் படுகிறது.



மைய வாய்பாடு பென்சீனின் நிலைப்புத் தன்மையையும், பல் வளைய ஹைடிரோ கார்பனின் தன்மையையும் விளக்கவில்லை.

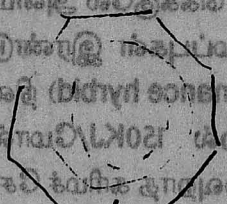
தீலீஸ் வாய்பாடு (Thieles Formula)

கெக்குலேயின் இயங்கும் கொள்கையைத் தீலிஸ் (Oscillating hypothesis) பகுதி இணைதிறன் (Partial Valency) கொள்கை மூலம் விளக்க முற்பட்டார். அதன் விளைவாக 1, 2 1, 6 இடங்களுக்கிடையே எந்த வேறுபாடும் இல்லை. இக்கொள்கையால் தனி இணைதிறன் இல்லாததால்



(no tree valency) பென்சீன் நிறைவுற்ற ஹைடிரோ கார்பன் போல் செயல்படுகிறது. தீலிஸ் அமைப்பின் படி பென்சீனின் நான்காவது இணைதிறன் சமச்சீராக இயங்குவதால் அரோமேட்டிக் தன்மை பெறுகிறது. இதன் படி சைக்ளோ ஆக்டா டெட்ராயீனும் (cyclooctatettraene) அரோமேட்டிக் சேர்மமாக இருக்க வேண்டும். ஆனால் அது ஒரு நிறைவுறாத கரிமச் சேர்மமாகச் செயல் படுகிறது.





பென்சீன் அமைப்பின் தற்காலக் கொள்கை

பென்சீனில் உள்ள கார்பனின் நான்காவது இணைதிறனையும் அரோமேட்டிக் தன்மையையும் கீழ்கண்ட கொள்கை மூலம் விளக்கலாம்.

அரோமேட்டிக் ஆறு எலக்ட்ரான் கொள்கை (Aromatic Sextet Theory)

1891ல் பூம்பர்ஜர் (Bomberger) பென்சீனின் அமைப்பை அரோமேட்டிக் ஆறு எலக்ட்ரான் கொள்கை (Sextet) மூலம் விளக்கலாம் என்ற கருத்தினைத் தெரிவித்தார். 1925ல் ராபின்சனும், 1928 ல் இன்கோல்டும், 1931 ல் ஹக்கலும் எலக்ட்ரான் கொள்கை மூலம் பென்சீனின் அமைப்பை விவரித்தனர். பென்சீனில் ஆறு கார்பன் அணுவை இணைத்த பின்பும் ஆறு எலக்ட்ரான்கள் அதிகமாக உள்ளன. இந்த ஆறு எலக்ட்ரான்கள் பென்சீனின் அரோமேட்டிக் தன்மையை குறிக்கும். இந்த ஆறு எலக்ட்ரான்கள் பல் அணு வளையச் சேர்மங்களிலும் காணப் படுகிறது. (hetrocyclic compounds) இச்சேர்மங்களும் அரோமேட்டிக் தன்மை உடையவை. உடன் இசைவின் மூலம் பென்சீனின் அமைப்பை விளக்குவது மிக பொருத்தமானது என்று ஏற்றுக் கொள்ளப் பட்டது. பென்சீனின் உடன் இசைவு அமைப்புகள்.



கெக்குலே அமைப்பு 80% உடன் இசைவை பெற்றுள்ளது. கெக்குலே அமைப்புகள் இரண்டும் சமமானது. உடன் இசைவு கலப்பு அமைப்பின் (resonance hyrbid) நிலைப்புத் தன்மை அதிகம். பென்சீனின் உடன் இசைவு ஆற்றல் 150KJ/மோல். இந்த மதிப்பிலிருந்து பென்சீன் அலிபாட்டிக் நிறைவுறாத கரிமச் சேர்மங்களை விட மிகவும் நிலையானது. அரோமேட்டிக் தன்மை வாய்ந்தது என்று தெரிகிறது.

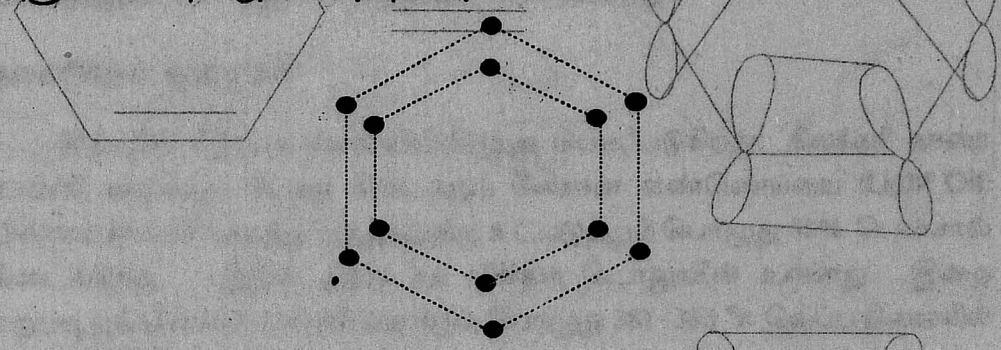
அரோமேட்டிக் தன்மையின் இணைதிறன் பிணைப்பு கொள்கை (Valence bond theory of Armomaticity)

X- கதிர் பகுப்பு மற்றும் பரி சோதனைகளிலிருந்து பென்சீன் தட்டையான அறுங்கோண அமைப்பைக் கொண்டது என விளங்குகிறது. 6H அணுக்களும் அதே தளத்தில் உள்ளது. C-C-H இணைதிறன் கோணம் (Valency angle) 120°. எல்லா C-C பிணைப்பு நீளமும் 1.397°A (அதாவது பென்சீனின் ஒவ்வொரு பிணைப்பும், பிணைப்பு கோணமும் பென்சீனின் கார்பன் அணுக்கள் Sp^2 கலப்பில் உள்ளதை விளக்கும். உடன் இசைவின் மூலம் அரோமேட்டிக் தன்மையையும், பிணைப்பு நீளம் குறைவதையும் விளக்கலாம்.

வெப்ப வேதி கணக்கீடுகளின் படி மூன்று இரட்டைப் பிணைப்பை சைக்ளே ஹெக்சேன் வளையச் சேமத்தில் நுழைக்கும் பொழுது ஏற்படும் வெப்ப மாற்றம் 339KJ/மோல்$^{-1}$. பரிசோதனையின் மூலம் கிடைத்த மதிப்பு 208. 6 KJ/மோல்$^{-1}$. இவ்விரண்டு மதிப்புகளுக்கிடையே உள்ள வேறுபாடு 150.6 KJ/மோல். இதுவே பென்சீனின் உடன் இசைவு ஆற்றல். உடன் இசைவால் பென்சீனிலுள்ள C-C பிணைப்பிற்கு இரட்டைப் பிணைப்புத் தன்மை ஏற்படுகிறது. பென்சீனிலுள்ள ஆறு கார்பன் அணுக்களும் சமமாக உள்ளதால் பென்சீன் ஒரு சமச்சீரான மூலக்கூறு.

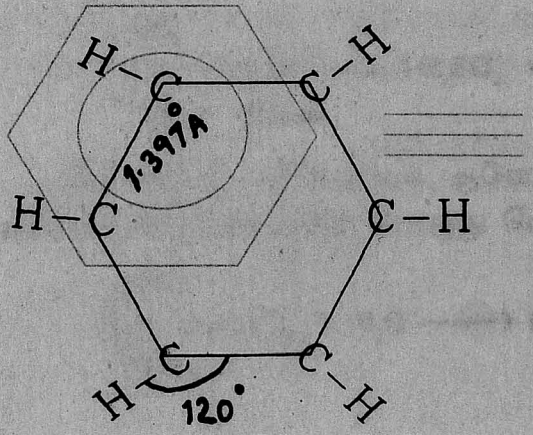
மேலும் சில சான்றுகள் - பென்சீன் ஆவியின் X- கதிர் பகுப்பு, இரு முனை திருப்புத் திறன், ராமன் நிறமாலை, எலக்ட்ரான் விளிம்பு, வளைவு, புகைப் படம் ஆகியவற்றிலிருந்து பென்சீன் மூலக்கூறு ஒரு தட்டையான

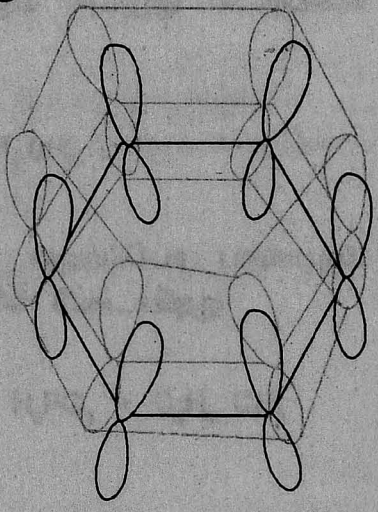
மூலக்கூறு எனத் தெரிகிறது. ஹெக்சா மித்தில் பென்சீனின் ($C_6(CH_3)_6$) விளிம்பு வளைவு புகைப்பட்த்திலிருந்து அறுங்கோண அமைப்பிலுள்ள ஆறு புள்ளிகள் பென்சீன் வளையத்திலுள்ள ஆறு கார்பன் அணுக்களையும் வெளியில் உள்ள ஆறு புள்ளிகள் மெத்தில் தொகுதியிலுள்ள ஆறு கார்பன் அணுக்களையும் குறிப்பதையும் அறியலாம்.

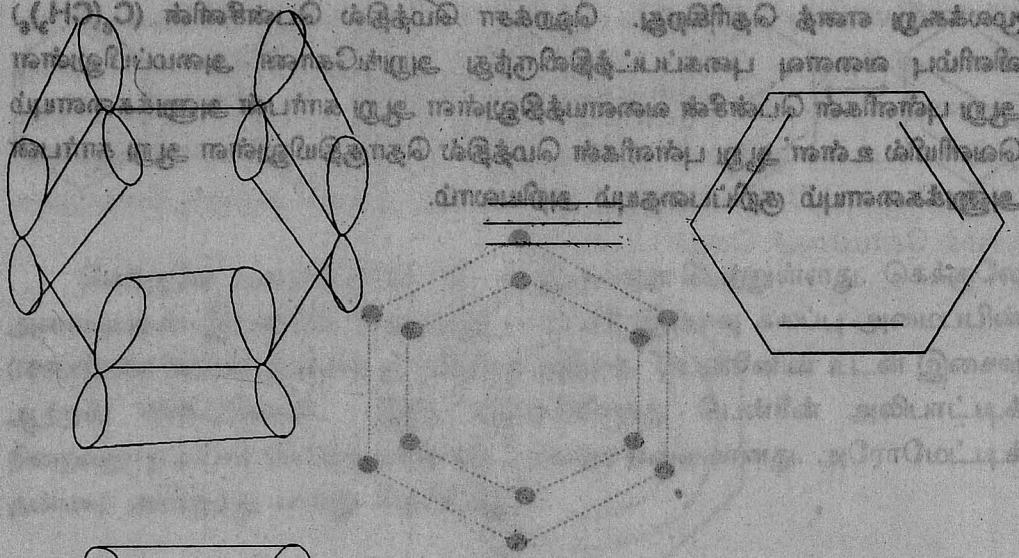


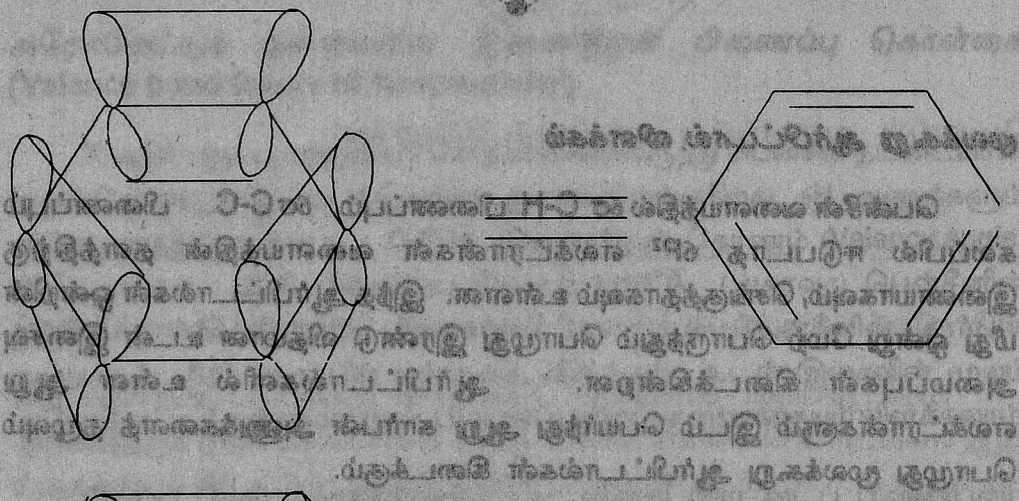
மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் விளக்கம்

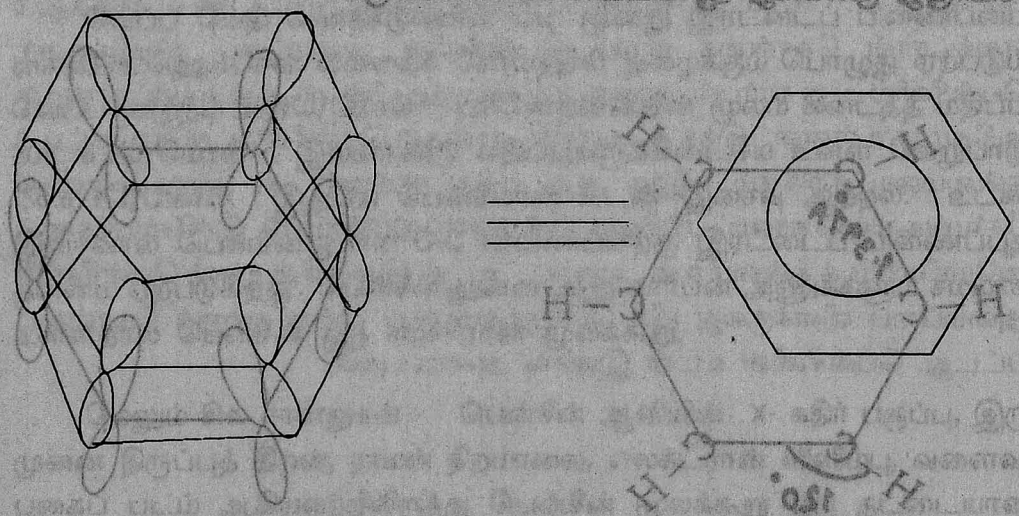
பென்சீன் வளையத்தில் 6σ C-H பிணைப்பும், 6σC-C பிணைப்பும் கலப்பில் ஈடுபடாத $6P^2$ எலக்ட்ரான்கள் வளையத்தின் தளத்திற்கு இணையாகவும், செங்குத்தாகவும் உள்ளன. இந்த ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றின் மீது ஒன்று மேற் பொருந்தும் பொழுது இரண்டு விதமான உடன் இசைவு அமைப்புகள் கிடைக்கின்றன. ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள ஆறு எலக்ட்ரான்களும் இடம் பெயர்ந்து ஆறு கார்பன் அணுக்களைத் தழுவும் பொழுது மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் கிடைக்கும்.











டொலுவீன்

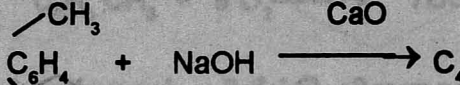
மெத்தில் பென்சீன் அல்லது பீனைல் மீதேன் $C_6H_5 CH_3$.

டொலு பால்ஸம் (Tolu Balsam) உலர்ந்த வடித்து பகுத்தலுக்கு உட்படுத்தும் பொழுது டொலுவீன் கிடைக்கிறது.

தயாரிக்கும் முறைகள்

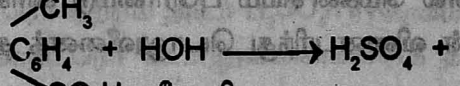
தொழில் ரீதியாக நிலக்கரியிலிருந்து பெறப்படுகிறது. நிலக்கரி தாரை காய்ச்சி வடிக்கும் போது கிடைக்கும் லேசான எண்ணெய்யை (Light Oil) பின்னக் காய்ச்சி வடித்து பகுத்தலுக்கு உட்படுத்தும் பொழுது 50% பென்சால் கிடைக்கிறது. இதில் அதிக சத விகிதம் டொலுவீன் உள்ளது. இதை மறுபடியும் பின்னக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது 381 - 383 °k வெப்ப நிலையில் கிடைக்கும் திரவம் டொலுவீன் ஆகும்.

சோடாலைம் (NaOH/CaO) கொண்டு சோடியம் டொலுயேட்டை வடித்துப் பகுக்கும் பொழுது டொலுவீன் கிடைக்கும்.



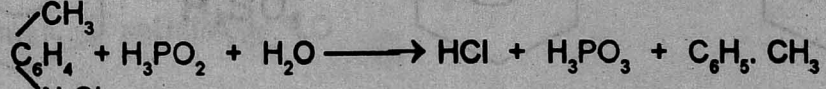
சோடியம் டொலுயேட்

டொலுவீன் சல்போனிக் அமிலத்தை நீராவி கொண்டு அழுத்தத்திலும் 420 470°k வெப்ப நிலையிலும் நீராற் பகுக்கும் பொழுது டொலுவீன் கிடைக்கிறது.



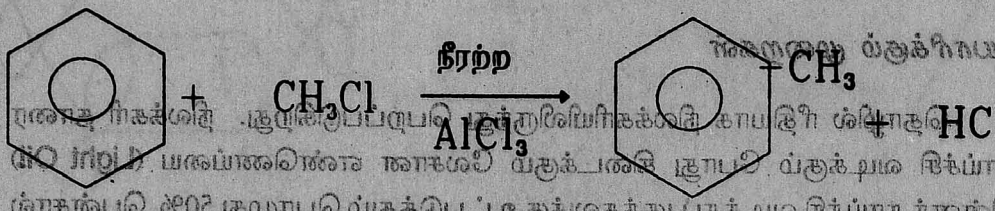
நீராவி

பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடு ஹைப்போ பாஸ்பரஸ் அமிலத்தால் ஒடுக்கப்படும் பொழுது டொலுவீன் கிடைக்கிறது.



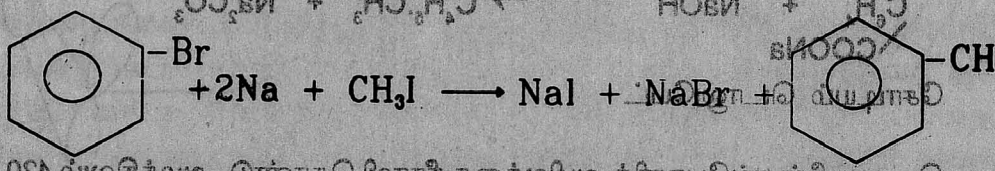
ப்ரீடல் - கிராப்ட்ஸ் வினை

பென்சின் மெத்தில் குளோரைடுடன் நீராற்ற $AlCl_3$ வினையூக்கியின் முன் வினைப்பட்டு டொலுவீனைத் தரும்.

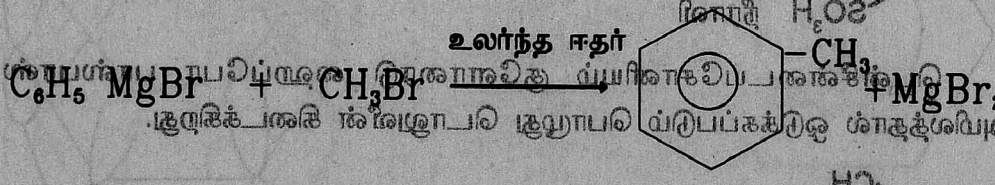


உட்ஸ் - பிட்டிக் வினை (Wurtz Fitting Reaction)

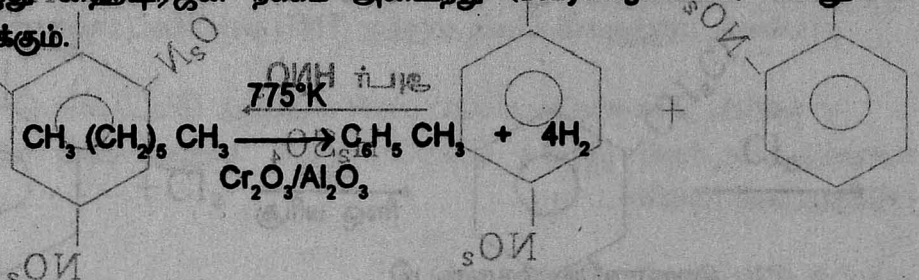
லர் ஈதரில் கரைக்கப்பட்ட புரோமோ பென்சின் மெத்தில் அ டனுடன் சோடியம் முன் வினைப்பட்டு டொலுவீனைத் தரும்.



மெத்தில் புரோமைடு ஈனைல் மெக்னீசியம் புரோமைடு டிரிக்னார்டு கரணியுடன் உலர்ந்த ஈதரின் முன் வினைபுரிந்து டொலுவீனைத் தரு



பெட்ரோலியத்திலிருந்து பெறப்பட்ட n-ஹெப்டேன் அல்லது மெத்தில் சைக்ளோ ஹெக்சேன் Cr_2O_3/Al_2O_3 வினையூக்கியின் முன் 775°k சூடுபடுத்தும் பொழுது ஹைடிரஜன் நீக்கம் அடைந்து (dehydrogenation) டொலுவீன் கிடைக்கும்.

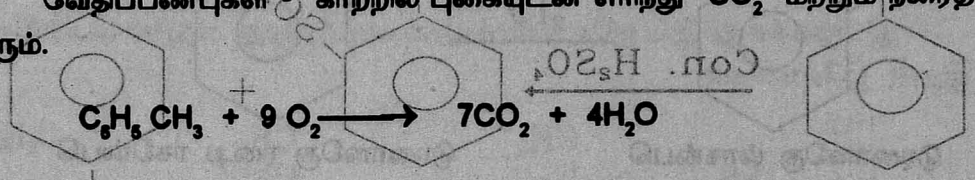


$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow[Cr_2O_3/Al_2O_3]{775^\circ K} C_6H_5CH_3 + 4H_2$$

பண்புகள்

டொலுவீன் நிறமற்ற திரவம். கொதி நிலை 384°k. பென்சீன் மணத்தைக் கொண்டது. நீரில் கரையாது. ஆல்கஹால் ஈதரில் கரையும்.

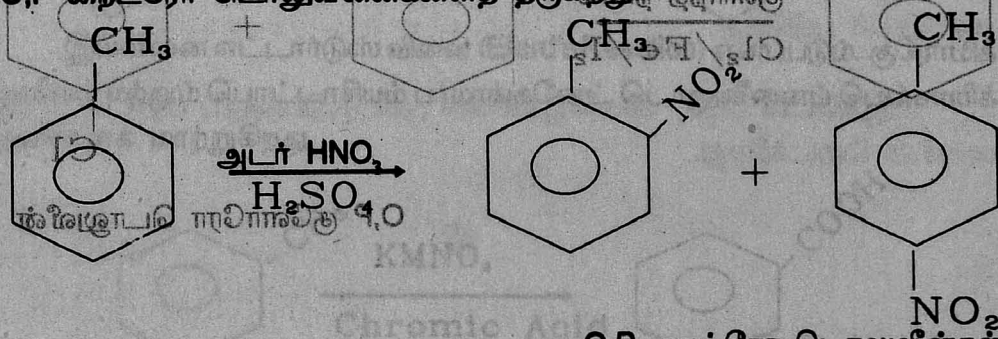
வேதிப்பண்புகள் - காற்றில் புகையுடன் எரிந்து CO_2 மற்றும் நீரைத் தரும்.



$$C_6H_5CH_3 + 9O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 4H_2O$$

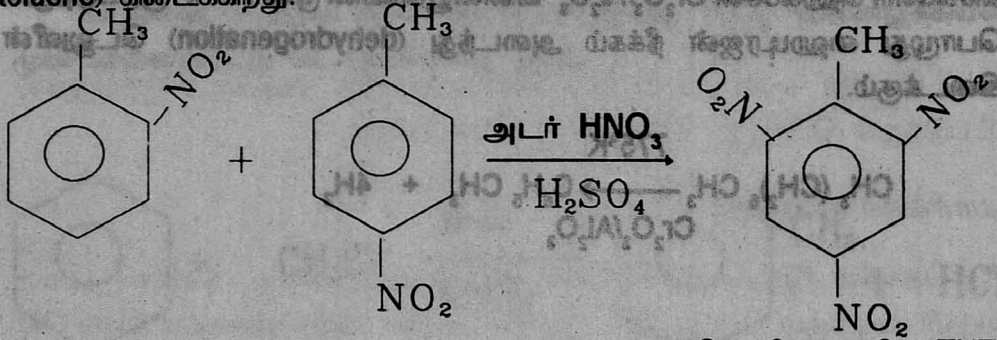
எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள்

எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளாகிய நைட்ரோ ஏற்றம், ஹாலஜனேற்றம், சல்போனேற்றம் முதலிய வினைகளில் ஈடுபடுகிறது. மெத்தில் தொகுதி தூண்டல் விளைவு (Induction Effect) பிணைப்பில்லா உடன் இசைவு (no bond resonsnce) ஆகிய இரு விளைவின் காரணமாகப் புதிய எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகளை O,P இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும் நைட்ரோ ஏற்றம் அடர் H_2SO_4/HNO_3 அமிலக் கலவையின் முன் நடைபெற்று O,P நைட்ரோ டொலுவீனைகளைத் தருகிறது.



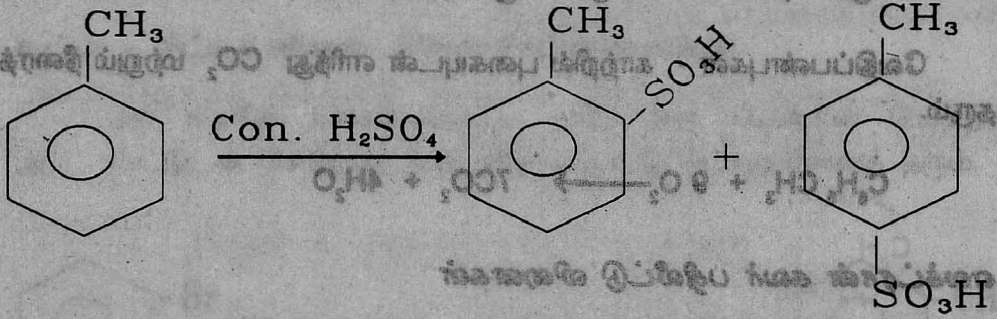
$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{அடர் } HNO_3} O,P \text{ நைட்ரோ டொலுவீன்கள்}$$

மேலும் தொடர்ந்து நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யும் பொழுது (Trinitro toluene) கிடைக்கிறது.



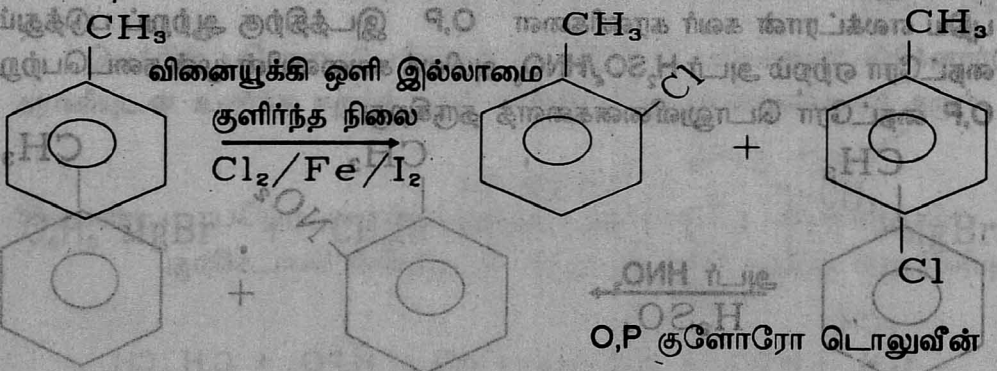
டிரை நைட்ரோ டொலுவீன் TNT

டொலுவீன் அடர் H_2SO_4 முன்னிலையில் சல்போனேற்றம் அடைந்து O,P டொலுவீன் சல்போனிக் அமிலத்தை தருகிறது.



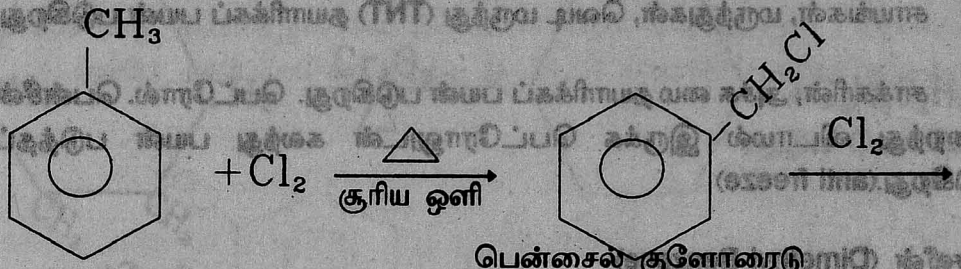
O,P டொலுவீன் சல்போனிக் அமிலம்.

ஹாலஜனேற்றம் : Fe/I_2 வினையூக்கியின் முன் டொலுவின் குளோரினுடன் வினைபுரிந்து O,P குளோரோ டொலுவீனைத் தருகிறது.

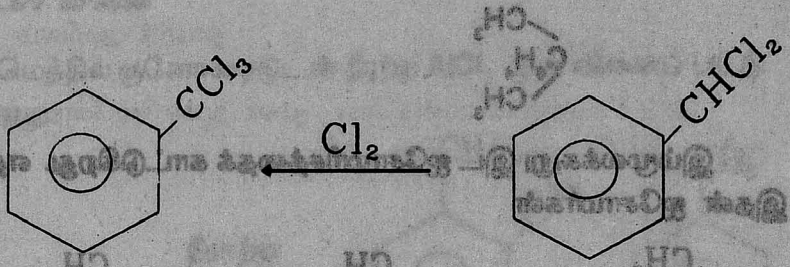


O,P குளோரோ டொலுவீன்

சூடான டொலுவின் சூரிய ஒளியின் முன்னிலையில் வினையூக்கி இல்லாமல் ஹாலஜனுடன் வினைப்படும் பொழுது பக்கத் தொடரில் அதாவது மீத்தைல் தொகுதியில் பதிலீட்டு வினை நிகழும்.



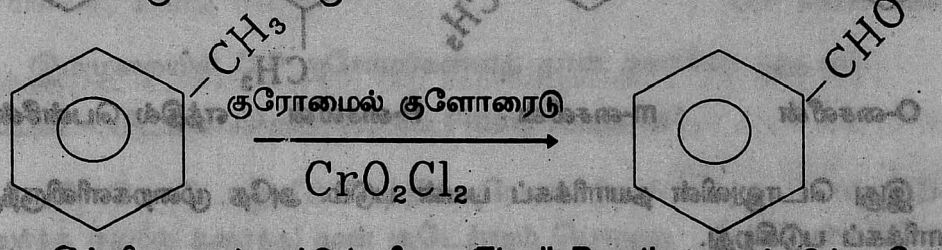
பென்சைல் குளோரைடு



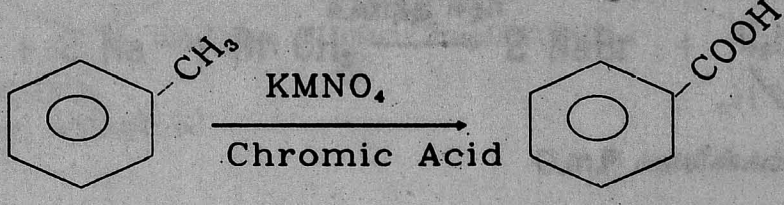
பென்சோ டிரை குளோரைடு பென்சால் குளோரைடு

ஆக்ஸிஜனேற்றம்

பயன் படுத்தப் படும் வெவ்வேறு ஆக்ஸிஜனேற்றியைப் பொருத்து விளை பொருள் கிடைக்கும்.



இவ்வினை எட்டார்டுஸ் வினை (Etard's Reaction) எனப்படும். குரோமிக் அமிலம் மற்றும் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் டொலுவீனைப் பென்சாயிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது.



பயன்

கரைப்பான்

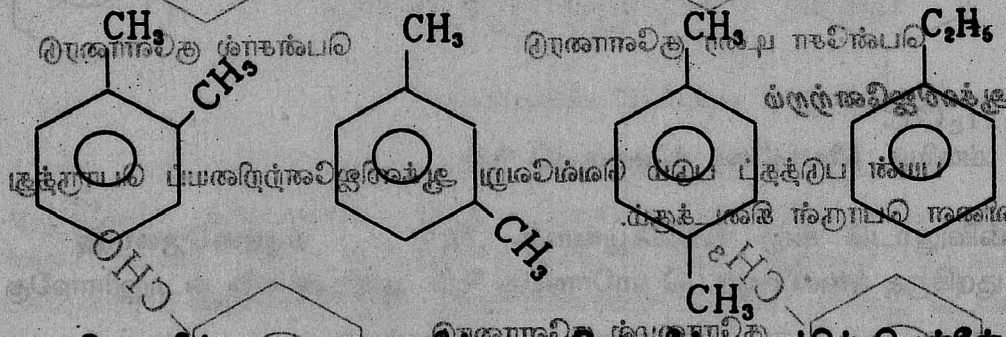
சாயங்கள், மருந்துகள், வெடி மருந்து (TNT) தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.

சாக்கரின், அச்சு மை தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது. பெட்ரோல். பென்சீன் உறைந்து விடாமல் இருக்க பெட்ரோலுடன் கலந்து பயன் படுத்தப் படுகிறது.(anti freeze)

சைலீன் (Dimethyi Benzene)



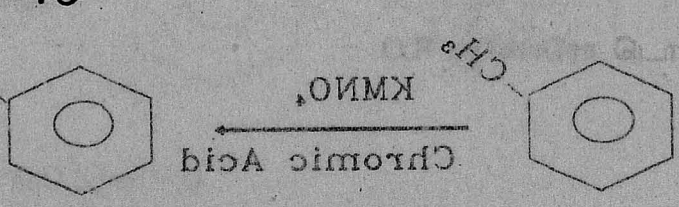
இம்மூலக்கூறு இட ஐசோமரிசத்தைக் காட்டுகிறது. எத்தில் பென்சீனும் இதன் ஐசோமர்கள்

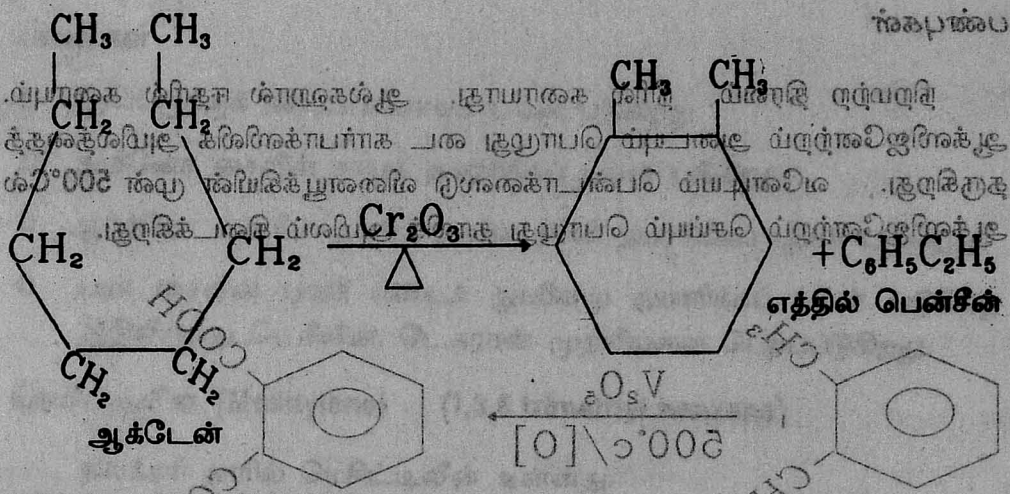


O-சைலீன் m-சைலீன் P-சைலீன் எத்தில் பென்சீன்

இது பொலுவின் தயாரிக்கப் பயன் படும். அதே முறைகளிலிருந்து தயாரிக்கப் படுகிறது.

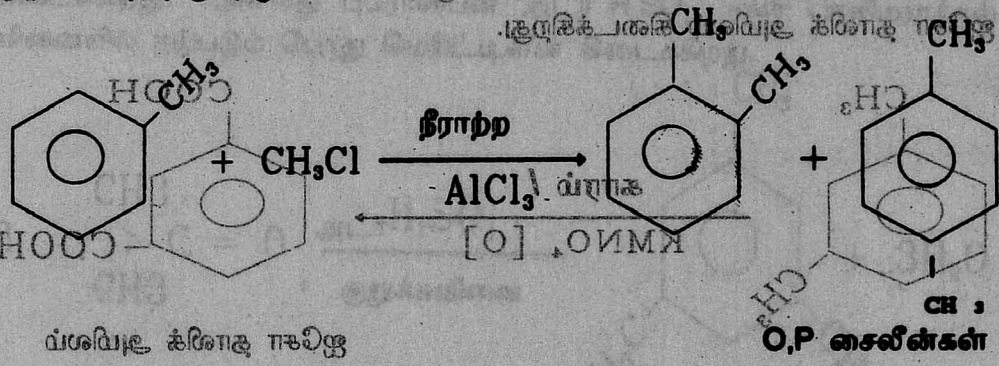
n-ஆக்டேன் Cr_2O_3 வினையூக்கியின் முன் கூடுபடுத்தப் படும் பொழுது சைலீன் கிடைக்கிறது.





ப்ரீட்ல் - கிராப்ட்ஸ் வினை

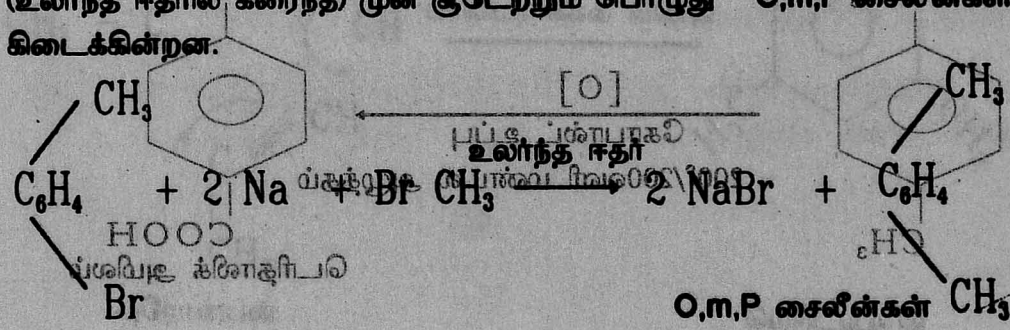
டொலுவீன் மெத்தில் குளோரைடுடன் நீரற்ற $AlCl_3$ முன் வினைப் பட்டு சைலீனைத் தருகிறது.



இம்முறையில் O,P ஐசோமர்களைத் தான் தயாரிக்க முடியும்.

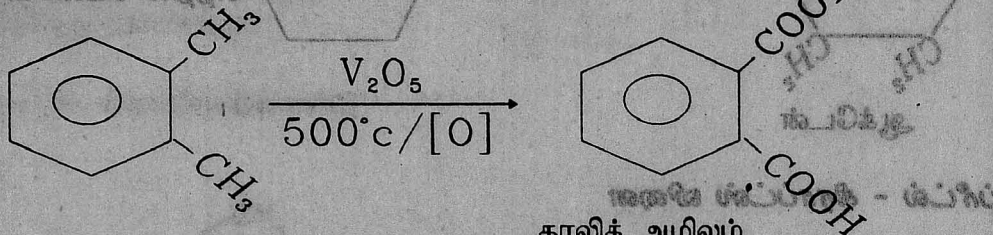
உல்ஸ் - பிட்டிக் வினை (Wurtz Fitting Reaction)

புரோமோ டொலுவீன் மெத்தில் புரோமைடுடன் உலோக சோடியத்தின் (உலர்ந்த ஈதரில் கரைந்த) முன் சூடேற்றும் பொழுது O,m,P சைலீன்கள் கிடைக்கின்றன.



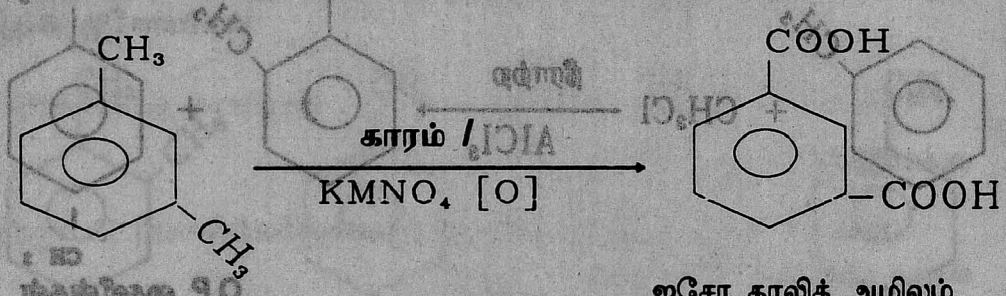
பண்புகள்

நிறமற்ற திரவம். நீரில் கரையாது. ஆல்கஹால் ஈதரில் கரையும். ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் பொழுது டை கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தைத் தருகிறது. வனேடியம் பென்டாக்ஸைடு வினையூக்கியின் முன் 500°Cல் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் பொழுது தாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



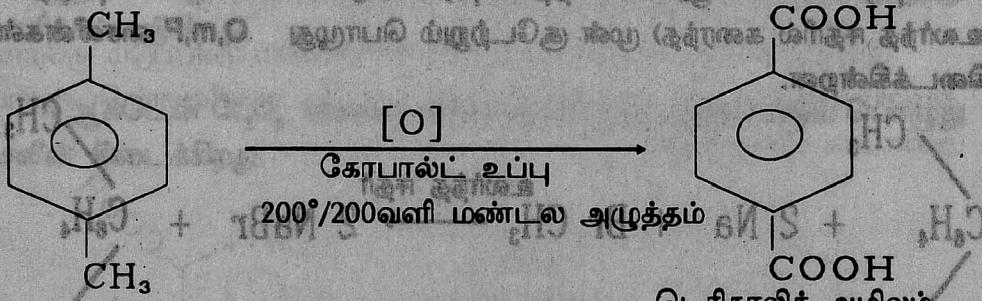
தாலிக் அமிலம்

காரம் கலந்த பர்மாங்கனேட் முன் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் பொழுது ஐசோ தாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



ஐசோ தாலிக் அமிலம்

கோபால்ட் உப்பு வினையூக்கியின் முன் 200 வளி மண்டல அழுத்தத்தில் 200°C வெப்பநிலையில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் நிகழ்த்தும் பொழுது டெரிதாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



டெரிதாலிக் அமிலம்

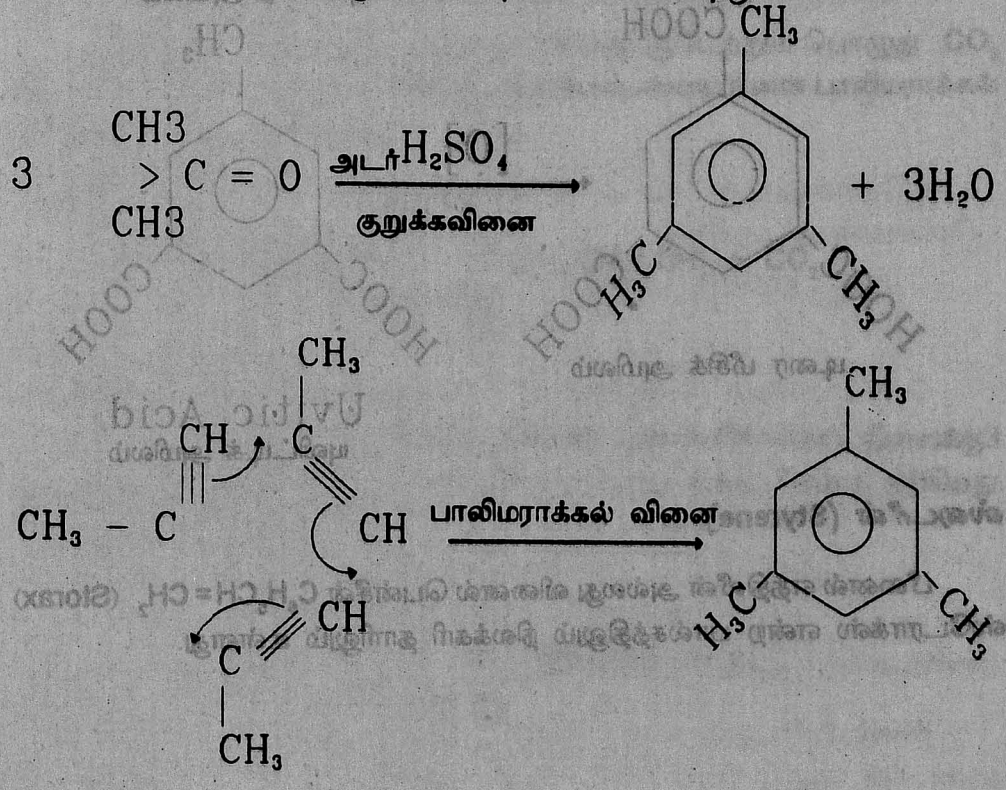
பயன்கள்

1) இரப்பருக்குக் கரைப்பானாகப் பயன் படுகிறது.
2) அமினோ சைலீன் சாயம் தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.
3) ஆர்த்தோ சைலீன் தாலிக் அமில நீரிலி தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.
4) பரா சைலீன் பாலி எஸ்டர் நூலிழை தயாரிக்கப் பயன் படுகிறத இதிலிருந்து டெரிலீன், டெகரான் முதலியவை பெறப்படுகிறது.

மெசிட்டிலீன் (Mesitylene) (1,3,5 trimethyl benzene)

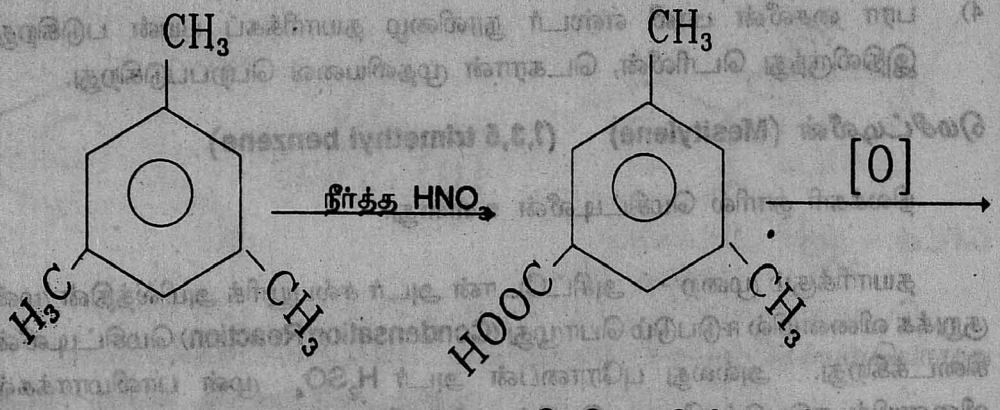
நிலக்கரி தாரில் மெசிட்டிலீன் உள்ளது.

தயாரிக்கும் முறை - அசிட்டோன் அடர் சல்புயூரிக் அமிலத்தின் முன் குறுக்க வினையில் ஈடுபடும் பொழுது (Condensation Reaction) மெசிட்டிலீன் கிடைக்கிறது. அல்லது புரோபைன் அடர் H_2SO_4 முன் பாலிமராக்கல் வினையில் ஈடுபடும் போது மெசிட்டிலீன் கிடைக்கிறது.

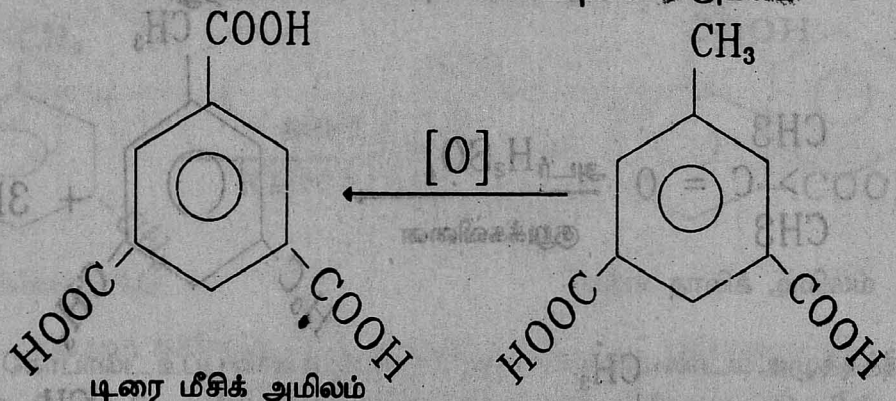


பண்புகள்

இனிய மணம் கொண்ட நிறமற்ற திரவம். கொதி நிலை 337°K நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தை சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகிறது. இம்முறையில் மெத்தில் தொகுதி படிப் படியாக கார்பாக்ஸில் தொகுதியாக மாறுகிறது.



மெசிட்டிலினிக் அமிலம்



டிரை மீசிக் அமிலம்

Uvitic Acid

யுவிட்டிக் அமிலம்

ஸ்டைரீன் (Styrene)

பீனைல் எத்திலீன் அல்லது வினைல் பென்சீன் $C_6H_5CH=CH_2$ (Storax) ஸ்டோராக்ஸ் என்ற பால்சத்திலும் நிலக்கரி தாரிலும் உள்ளது.

தயாரிக்கும் முறை

1- பீனைல் எத்தனாலை அடர் சல்புயூரிக் அமிலத்தின் முன் நீரை நீக்கும் பொழுது (dethydration) கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5 - CHOH\ CH_3 \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} C_6H_5\ CH = CH_2 + H_2O$$

1 - பீனைல் எத்தனால்

2-பீனைல் எத்தனாலை காரத்தின் முன் சூடேற்றும் பொழுது கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5 - CH_2\ CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{KOH} C_6H_5\ CH = CH_2 + H_2O$$

2 - பீனைல் எத்தனால்

சின்னாமிக் அமிலத்தை குயினால் சேர்த்து சூடேற்றும் பொழுது CO_2 நீக்கப் பட்டு ஸ்டைரீன் கிடைக்கிறது. குயினால், ஸ்டைரீனை பாலிமராக்கல் வினையிலிருந்து தடுக்கிறது.

$$C_6H_5CH=CHCOOH \xrightarrow[\Delta/-CO_2]{\text{குயினால்}} C_6H_5\ CH = CH_2 + CO_2$$

சின்னாமிக் அமிலம்

எத்தில் பென்சீன் Zno வினையூக்கியின் முன் 900°K வெப்பநிலைக்குச் சூடேற்றும் பொழுது ஹைடிரஜன் நீக்கம் பெற்று ஸ்டைரீனைத் தடுகிறது. (Dehydro genenation reaction)

$$C_6H_5 - CH_2\ CH_3 \xrightarrow[Zno/\Delta]{900°k} C_6H_5\ CH = CH_2 + H_2$$

எத்தில் பென்சீன் ப்ரீடல் கிராப்ட் வினை மூலம் நீரற்ற $AlCl_3$ முன் தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$C_6H_6 + CH_2 = CH_2 \xrightarrow[HCl]{\text{நீரற்ற } AlCl_3} \underset{\text{எத்தில் பென்சீன்}}{C_6H_5\,CH_2\,CH_3}$$

பண்புகள்

நிறமற்ற திரவம். கொதிநிலை 418°K . இச்சேர்மத்தில் இரட்டைப் பிணைப்பு மற்றும் பென்சீன் வளையம் இருப்பதால் இரட்டைப் பிணைப்பிற்குரிய சேர்க்கை வினையிலும் பென்சீனுக்குரிய எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளிலும் ஈடுபடுகிறது.

இரட்டைப் பிணைப்பிற்குரிய வினைகள்

ஹைடிரஜன் கொண்டு ஒடுக்கும் போது எத்தில் பென்சீனைத் தருகிறது.

$$C_6H_5 - CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} \underset{\text{எத்தில் பென்சீன்}}{C_6H_5\,CH_2CH_3}$$

புரோமினுடன் கூட்டு வினையில் ஈடுபட்டு ஸ்டைரீன் டை புரோமைடைத் தருகிறது.

$$C_6H_5 - CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{ஸ்டைரீன் டை புரோமைடு}}{C_6H_5\,CHBrCH_2Br}$$

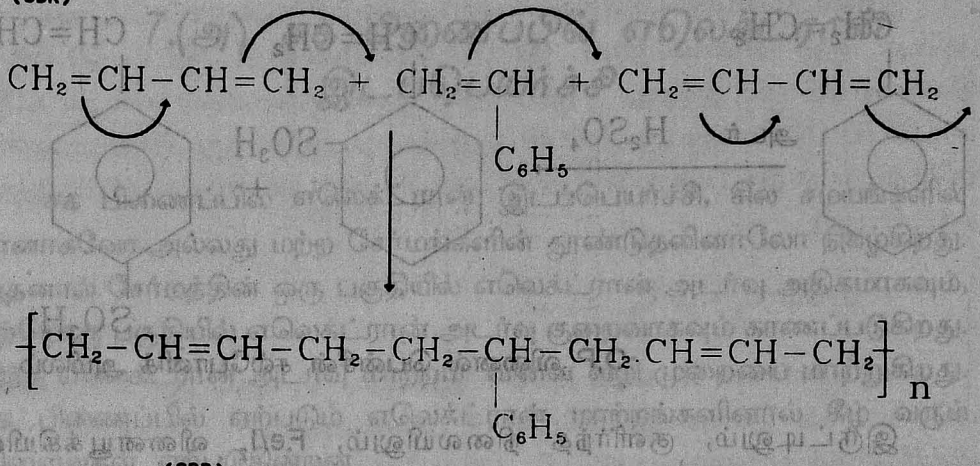
பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் முன்னிலையில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து பென்சாயிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$C_6H_5 - CH{=}CH_2 \xrightarrow{CO_2} C_6H_5\,COOH$$

பாலிமராக்கல் வினை

ஸ்டைரீன் பியூட்டா டையீனுடன் பாலிமராக்கல் வினையில் ஈடுபட்டு ஸ்டைரீன் பியூட்டா டையீன் ரப்பரைக் கொடுக்கிறது.

(SBR)

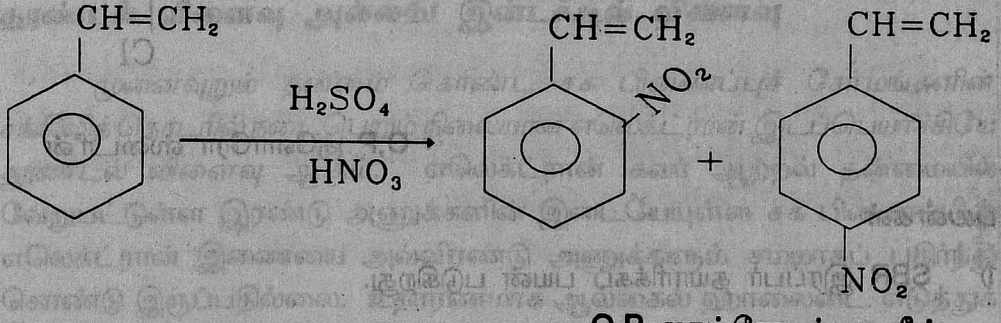


(SBR)

எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள்

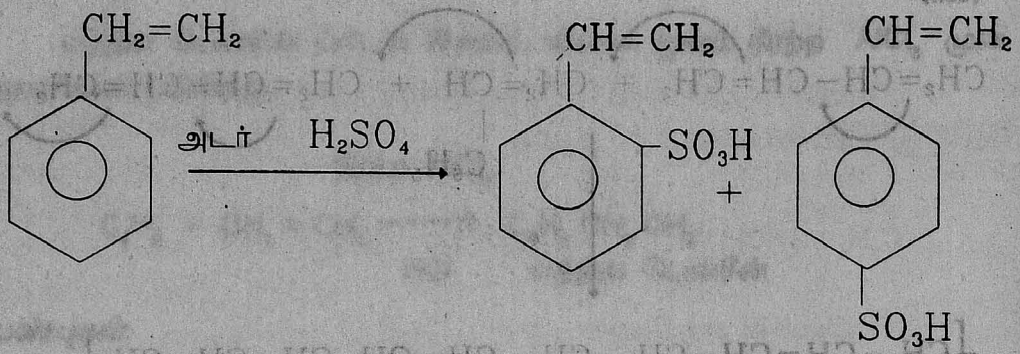
ஸ்டைரீன் இரட்டைப் பிணைப்பினைக் கொண்ட சேர்மமாக இருந்த போதிலும் புதிதாக வரும் தொகுதிகளை **O,P** இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும்.

நைட்ரோ ஏற்றம் அடர் H_2SO_4 HNO_3 அமில கலவையின் முன் நடைபெற்று நைட்ரோ ஸ்டைரீன்கள் கிடைக்கின்றன.



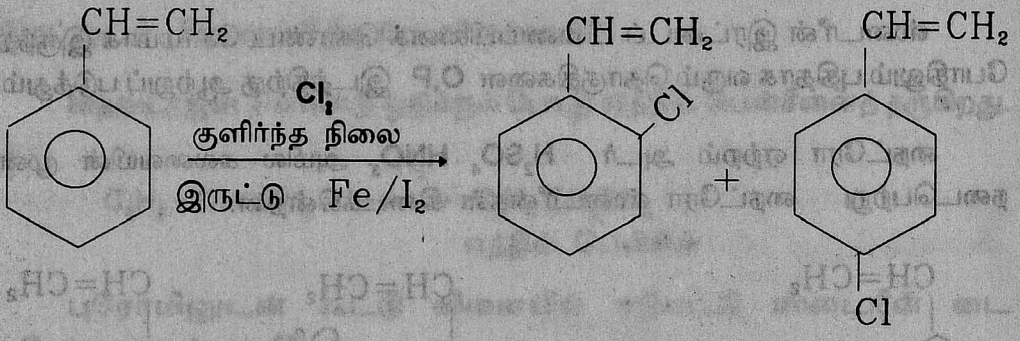
O,P நைட்ரோ ஸ்டைரீன்

சல்போனேற்ற வினை அடர் சல்புயூரிக் அமிலத்தின் முன் நடைபெற்று **O,P,** வினைல் பென்சீன் சல்போனிக் அமிலங்கள் கிடைக்கின்றன.



O,P வினைல் பென்சீன் சல்போனிக் அமிலம்

இருட்டிலும், குளிர்ந்த நிலையிலும், Fe/I_2 வினையூக்கியின் முன்னிலையில் குளோரினுடன் ,வினைப்பட்டு O,P குளோரோ ஸ்டைரீன்களைத் தருகிறது.



O,P குளோரோ ஸ்டைரீன்

பயன்கள்

1) SBR இரப்பர் தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.

2) இலேசான பொருட்களைக் கட்டும் மேல் உறையாகவும் (Packing material) பயன் படுகிறது.

3) முட்டை பெட்டி தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.

4) குளிர்விப்பானில் உட்புறு பொருளாகப் (Lining Material) பயன் படுகிறது

7.(அ). சக பிணைப்பில் எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி

சக பிணைப்பில் எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி, சில சமயங்களில் தானாகவோ அல்லது மற்ற சேர்மங்களின் தூண்டுதலினாலோ நிகழ்கிறது. அதனால் சேர்மத்தின் ஒரு பகுதியில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு அதிகமாகவும், மற்றொரு பகுதியில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு குறைவாகவும் காணப்படுகிறது. இந்த எலெக்ட்ரான் அடர்வு மாற்றம் வினை வழி முறையை மாற்றுகிறது. சக பிணைப்பில் ஏற்படும் எலெக்ட்ரான் மாற்றங்களினால் கீழ் வரும் விளைவுகள் ஏற்படுகின்றன.

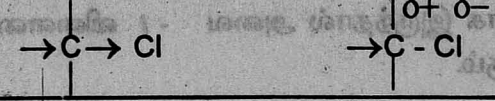
1. தூண்டல் விளைவு [Inductive effect]
2. எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவு [Electromeric effect]
3. உடனிசைவு அல்லது மீசோமெரிக் விளைவு [Resonanace or mesomeric effect]
4. பிணைப்பில்லா உடனிசைவு [Hyper Conjugation]

தூண்டல் விளைவு அல்லது இன்டக்டிவ் விளைவு

முனைவுறும் தன்மை கொண்ட சக பிணைப்புச் சேர்மங்களின் சங்கிலித் தொடரில் நடைபெறும் நிலையான எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சியே தூண்டல் விளைவு ஆகும். எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் தன்மையில் வேறுபட்டுள்ள இரண்டு அணுக்களின் இடையேயுள்ள சக பிணைப்பின் எலெக்ட்ரான் இணையை அவ்விரண்டு அணுக்களும் சமமாகப் பகிர்ந்து கொண்டு இருப்பதில்லை. உதாரணமாக ஆல்கைல் ஹாலைடை எடுத்துக் கொண்டால், எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் குளோரினுக்கு அதிகமாக இருப்பதால்



பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்கள் குளோரின் பக்கம் நோக்கி இடப்பெயர்ச்சி அடைந்திருக்கும்.



இவ்விளைவைப் பொதுவாக அம்புக் குறியிட்டுக் காட்ட வேண்டும். அம்புக் குறி எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சியையும், இடப் பெயரும் திசையையும் காட்டுகிறது. குளோரின் இணைந்திருக்கும் கார்பன் கீழே காட்டப் பட்டுள்ளபடி பல கார்பன் அணுக்களுடன் சேர்ந்து இருக்குமானால் எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி அடைதல் பிற கார்பன் அணுக்களிலிருந்தும் நடைபெறும்.

$$- C_3 \rightarrow C_2 \rightarrow C_1 \rightarrow Cl$$

குளோரினை நோக்கி, குளோரினுக்கும், C_1-க்கும் இடையேயுள்ள எலெக்ட்ரான் இணை இடப்பெயர்ச்சி அடைவதால் Cl சிறிதளவு எதிர் மின்னேற்றத் தன்மையையும், C_1 சிறிது நேர் மின்னேற்றத் தன்மையையும் பெறுகின்றது. இப்பொழுது C_1 நேர்மின்னேற்றத்தைப் பெற்றிருப்பதால், அதற்கும் C_2-க்கும் இடையேயுள்ள எலெக்ட்ரான் இணையை C_1-தன் பக்கம் கவரும். ஆனால் C_1 அணு C_2 அணுவின் மேல் காட்டும் விளைவு. குளோரின் C_1 மீது காட்டிய விளைவைவிடக் குறைவாகவே இருக்கும். இவ்விளைவு சங்கிலித் தொடரில் போகப் போக படிப்படியாகக் குறைந்து கொண்டே போகும். இவ்விதமான சங்கிலித் தொடரில் நடைபெறும் எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சியைத் தான் *தூண்டல் விளைவு அல்லது இன்டக்டிவ் விளைவு* என்கிறோம்.

இவ்விளைவு நிலையானது. இவ்விளைவில் எலெக்ட்ரான் இணைகள் நிலையாக இடப்பெயர்ச்சி அடைந்தாலும், அவைகள் முன்பிருந்த இணைதிறன் ஷெல்களிலேயே தான் இருக்கின்றன. இவ்வினைவு I என்ற குறியீட்டால் குறிக்கப் படுகின்றது.

$$\rightarrow C - H$$

பிணைப்பைத் திட்டமாகக் கொண்டு இதில் பூஜ்ஜிய இன்டக்டிவ் விளைவு இருப்பதாகக் கருத வேண்டும். ஹைடிரஜனுக்குப் பதிலாக பதிலீடு அடைந்த அணு அல்லது தொகுதி பிணைப்பு எலெக்ட்ரானை, கார்பனை நோக்கி விரட்டி ஒதுக்கும் தன்மை உடையதாக இருந்தால், அவை + I விளைவை உண்டு பண்ணும் தொகுதிகள் ஆகும். பதிலீடு அடைந்த அணு அல்லது தொகுதி பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்களைத் தன் பக்கம் நோக்கிக் கவரும் தன்மையுடையதாக இருந்தால் அவை - I விளைவை உண்டு பண்ணும் தொகுதிகள் ஆகும்.

அணு அல்லது தொகுதிகளின் -I விளைவு கீழ் வரும் வரிசையில் அமைந்துள்ளது.

$NO_2 > F > Cl > Br > I > OCH_3 > C_6H_5$

→ குறைகின்றது.

அணு அல்லது தொகுதிகளின் +I விளைவு கீழ் வரும் வரிசையில் அமைந்துள்ளது.

$(CH)_3\ C- > (CH_3)_2CH- > C_2H_5 > CH_3$

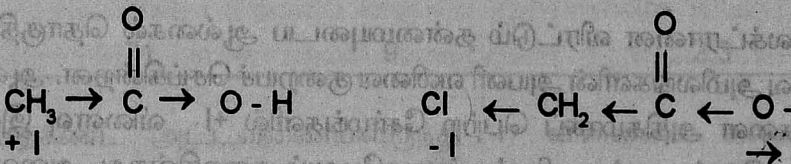
→ குறைகின்றது.

மூலக்கூறின் தரை மட்ட நிலையில் இன்டக்டிவ் விளைவு நிலையான மின் முனைவைக் (Permanent Polarisation) கொடுக்கிறது. ஆகவே இவ்விளைவு மூலக்கூறுகளின் பௌதீக குணங்களைப் பாதிக்கக் கூடியதாக உள்ளது.

பொருட்களின் இரு முனை திருப்புத் திறம் (dipole moment) பிணைப்பு நீளம், அமில, காரங்களின் அயனி வலிவுகள் ஆகியவற்றில் மாற்றங்களை நிகழ்த்துகிறது.

a. *அமிலங்களின் அயனி வலிவு* (ionic strength)

அசிட்டிக் அமிலத்தை விட குளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் அதிக அயனி வலிவைப் பெற்றிருப்பதை இன்டக்டிவ் விளைவைக் கொண்டு விளக்கலாம்.



அசிட்டிக் அமிலம் மோனோ குளோரோ அசிட்டிக் அமிலம்.

குளோரினுடைய எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலினால் - I விளைவு உண்டாகின்றது. இவ்விளைவு கார்பாக்ஸில் தொகுதியின் (OH) வரை பரவி, ஹைட்ரஜன் புரோட்டானாக [H^+]நீக்கமடைவதை எளிதாக்குகின்றது. - OH தொகுதியில் ஆக்ஸிஜனுக்கும், ஹைடிரஜனுக்கும் இடையே உள்ள பிணைப்பின் எலெக்ட்ரான்கள் ஆக்ஸிஜனை நோக்கி இடப்பெயர்ச்சி அடைவதால், பிணைப்பின் வலு குறைந்து ஹைட்ரஜன் புரோட்டானாக எளிதில் விடுபடுகின்றது. எனவே, அமிலத்தன்மை அதிகம். ஆனால் அசிட்டிக் அமிலத்தில் - CH_3 தொகுதி +I விளைவை உண்டுபண்ணுவதால் எலெக்ட்ரான்கள் இத்தொகுதியிலிருந்து வெறுத்து ஒதுக்கப் படுகிறது. இவ்விளைவு கார்பாக்ஸில் தொகுதியின் -OH வரை விரவுவதால் ஆக்ஸிஜனுக்கும் ஹைடிரஜனுக்கும் இடையேயுள்ள பிணைப்பின் வலு அதிகரிக்கின்றது. எனவே ஹைடிரஜன் H^+ ஆக எளிதில் வெளியேற முடியாது. அதற்கு அமிலத்தன்மை குறைவு.

டை, டிரைகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலங்களில் குளோரினின் -I வி ு இன்னும் மிகையாக இருப்பதால் அவைகளின் அமிலத்தன்மை மேலும் அதிகரிக்கின்றது. இந்த அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகளின் (dissociation constant) மதிப்பு, அமிலத்தன்மையைத் தெளிவாக காட்டுகின்றது.

அமிலம்	Ka x 10^5
CH_3 - COOH	1.75
Cl -CH_2 - COOH	1
Cl_2-CH - COOH	500.00
Cl_3- C - COOH	13000.00

எலெக்ட்ரானை விரட்டும் தன்மையுடைய ஆல்கைல் தொகுதிகளின் +I விளைவு அமிலங்களின் அயனி வலிவை குறையச் செய்கின்றன. ஆல்கைல் தொகுதிகளை அதிகமாகப் பெற்ற சேர்மங்களில் +I விளைவு இன்னும் மிகையாக இருப்பதால் அமிலத்தன்மை மேலும் குறைகின்றது. அவைகளின் பிரிகை மாறிலிகள் மதிப்பிலிருந்தும் இதை அறியலாம்.

அமிலம்	Ka x 10^5
HCOOH	17.12
$CH_3 - COOH$	1.75
$CH_3 - CH_2 - COOH$	1.33
$CH_3 - CH(CH_3) - COOH$	1.38
$CH_3 - C(CH_3)_2 - COOH$	0.89

இவ்விளைவு பூரிதக் கார்பன் அணுக்களின் சங்கிலித் தொடரில் போகப்போக குறைந்து கொண்டு போகும் என்பதை கீழ்கண்ட α,β,γ ஹாலஜன் அமிலங்களின் அயனி வலு மதிப்பிலிருந்து அறியலாம்.

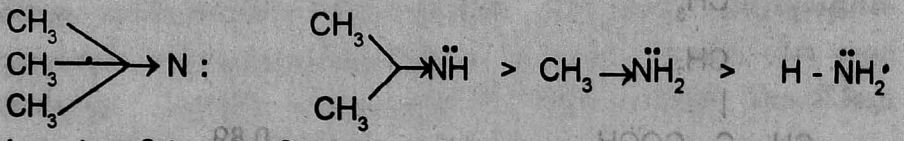
பிரிகை மாறிலிகள் Ka x 10^5

X	$X-CH_2-COOH$	$X-CH_2-CH_2-COOH$	$X-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$
Cl	137.8	10.1	3
Br	138	9.8	2.6
I	71	9	2.3

மேற்கண்ட அட்டவணையிலிருந்து -I விளைவை உண்டாக்கும் தொகுதிகள் கார்பாக்ஸில் தொகுதியிலிருந்து தூரமாகப் போகப்போக இன்டக்டிவ் விளைவு குறைகின்றது என்றும், இதன் விளைவாகப் பிரிகை மாறிலியும் குறைகின்றது என்றும் அறிகிறோம்.

b. காரங்களின் வலிவு

ஒரு சேர்மத்தில் உள்ள அணு அல்லது தொகுதி எலெக்ட்ரான் இணையை வழங்கக் கூடியதாக இருந்தால் அவை காரத்தன்மை பெற்றிருப்பதாகக் கருதப் படுகின்றது. இன்டக்டிவ் விளைவு காரங்களின் வலுத்தன்மையைப் பாதிக்கின்றது. அமீன்களில் +I விளைவை உண்டு பண்ணக்கூடிய ஆல்கைல் தொகுதிகள் இருந்தால், நைட்ரஜனின் எலெக்ட்ரான் வழங்கும் தன்மையை அதிகரிக்கின்றது. அதனால் அமீன்களின் காரத்தன்மை அதிகரிக்கின்றது.



ட்ரைமீத்தைல்அமீன் டைமீத்தைல்அமீன் மீத்தைல்அமீன் அமோனியா

c. இரு முனை திருப்புத் திறம்

இன்டக்டிவ் விளைவு அதிகரித்தால் இருமுனை திருப்புத் திறத்தின் மதிப்பும், அதிகரிக்கின்றது. மூலக்கூறுகளின் அமைப்பை அறிவதில் இருமுனை திருப்புத் திறம் முக்கியமான பங்கை வகிக்கின்றது.

$CH_3 - I$	$CH_3 - Br$	$CH_3 - Cl$
1.64D	1.79D	1.83D

-I விளைவு அதிகரிக்கின்றது. →

d.பிணைப்பு நீளத்தில் ஏற்படும் மாற்றம்

இன்டக்டிவ் விளைவு அதிகரித்தால் பிணைப்பு நீளம் குறைகின்றது. அதனால் சக பிணைப்புச் சேர்மம் அயனி பிணைப்புச் சேர்மமாக மாறுகின்றது.

	$CH_3 - I$	$CH_3 - Br$	$CH_3 - Cl$	$CH_3 - F$
பிணைப்பு நீளம்	2.14°A	1.94°A	1.78°A	1.38°A

-I விளைவு அதிகரிக்கின்றது. →

எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவு

Electromeric Effect

இரட்டைப் பிணைப்பினால் இணைக்கப் பட்டுள்ள இரண்டு அணுக்களிடையே பகிர்ந்து கொள்ளப்பட்டுள்ள Π எலெக்ட்ரான்கள் முழுமையாக ஒரு அணுவிலிருந்து மற்றொரு அணுவிற்கு மாற்றம் அடைகின்றன.

இவ்விளைவு தற்காலிகமானது. இவ்விளைவு தாக்கும் வினைப் பொருளின் தேவையினால் ஐண்டாகிறது. தாக்கும் கரணியை நீக்கி விட்டால், மூலக்கூறு முன்பிருந்த நிலையை அடைகின்றது. சான்றாக, கார்போனைல் தொகுதியை எடுத்துக் கொள்வோம்.

தாக்கும் கரணி இல்லாத சூழ்நிலையில் கார்போனைல் தொகுதியின் அமைப்பு $> C = O$

தாக்கும் கரணியின் முன்னிலையில் வினை நிகழும் பொழுது $> C = \overset{\curvearrowright}{O} \quad > \overset{\oplus}{C} - \overset{\ominus}{O}$

எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவு

வளைந்த அம்புக் குறி, எலெக்ட்ரான் இணை எங்கிருந்து பெயர்ந்து எங்கு போய் சேருகின்றது என்பதைக் காட்டுகிறது. இவ்விளைவிற்கு E என்ற குறியீடு பயன் படுத்தப் படுகின்றது. ஒரு அணு அல்லது தொகுதியிலிருந்து எலெக்ட்ரான் இணை, பெயர்ந்து சென்றால் அதை +E விளைவு என்றும், எலெக்ட்ரான் இணை அணு அல்லது தொகுதியை நோக்கிப் பெயர்ந்து வந்தால் அதை -E விளைவு என்றும் கூறுவர். கார்போனைல் தொகுதியில் ஆக்ஸிஜனை நோக்கி இன்டக்ட்டிவ் விளைவும், எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவும் ஒரே பக்கமாக நிகழ்கின்றன. அதாவது இரண்டும் -I, -E விளைவுகளாக இருக்கின்றது. சில சமயங்களில் வேறுவகையான மூலக்கூறுகளில் இவ்விரண்டு விளைவுகளும் எதிர் எதிராக நிகழ்வதும் உண்டு. அவ்வாறு நிகழும் பொழுது எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவு இன்டக்டிவ் விளைவை விட மிகுந்திருக்கும். ஆனால் சங்கிலித் தொடரில் ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு இருந்தால் தான் இவ்வாறு நிகழ்கின்றது.

எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவு பல கரிம வேதி வினைகள் நிகழும் பொழுது ஏற்படுகின்றது.

1. நிறைவுறாத ஹைடிரோ கார்பன்களை எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகளான H^+, Cl^+ தாக்கும் பொழுது C=C பிணைப்பு முனைவுறுகின்றது.

2. கார்போனைல் சேர்மங்களில் உட்கரு விரும்பும் கரணி தாக்கும் பொழுது C=O பிணைப்பு முனைவுறுவது இவ்விளைவினால் தான்.

3. பென்சனாய்டு (benzenoids) சேர்மங்களில் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியால் பதிலீட்டு வினை நிகழும் பொழுது பென்சீன் வளையம் எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவினால் தான் முனைவுறுகின்றது.

இன்டக்டிவ் விளைவிற்கும், எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவிற்கும் உள்ள வேறுபாடுகள்

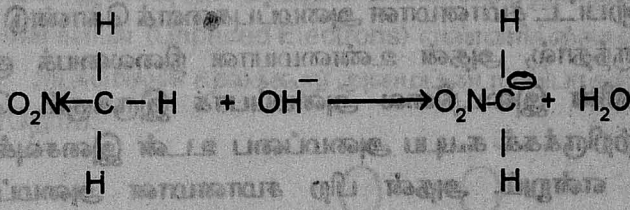
இன்டக்டிவ் விளைவு	எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவு
1. நிலையான விளைவு	1. தற்காலிகமான விளைவு
2. σ எலெக்ட்ரான்கள் ஈடுபடுகின்றன.	2. Π எலெக்ட்ரான்கள் ஈடுபடுகின்றன.
3. இவ்விளைவில் எலெக்ட்ரான்கள் நிலையாக இடப்பெயர்ச்சி அடைந்தாலும் முன்பிருந்த இணைதிறன் ஷெல்களில் தான் உள்ளது.	3. இவ்விளைவில் ஈடுபடும் Π எலெக்ட்ரான் இணைகள் ஒரு அணுவிலிருந்து மற்றொரு அணுவிற்கு முழுமையாக மாற்றம் அடைகின்றன.
4. மூலக்கூறின் தரை மட்ட நிலையில் நிலையான மின் முனைவைக் கொடுக்கின்றது.	4. தாக்கும் வினை பொருளின் தேவையினால் இவ்விளைவு ஏற்படுகின்றது.
5. முனைவு கொள் தன்மை கொண்ட சேர்மங்களில் (Polar Molecules) இவ்விளைவு ஏற்படுகின்றது.	5. ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்ட சேர்மங்களில் நிகழ்கின்றது.

இன்டக்டோமெரிக் விளைவு (Inductomeric Effect)

அயனிகள் மூலக்கூறைத் தாக்கும் சூழ்நிலையில், இன்டக்டிவ் விளைவில் தற்காலிக மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. நேர் மின் அயனி (anion) முன்னிலையில் -I விளைவு அதிகரிக்கின்றது. எதிர் மின் அயனி (cation) முன்னிலையில் +I விளைவு அதிகரிக்கின்றது. மின் சுமையுடைய தாக்கும் கரணியின் முன்னிலையில் இன்டக்டிவ் விளைவில் ஏற்படும் தற்காலிக விளைவே இன்டக்டோமெரிக் விளைவு ஆகும்.

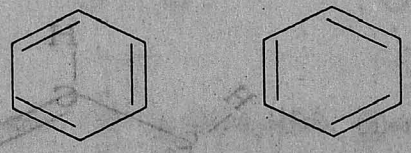
உதாரணம்:-

நைட்ரோமீதேனை -OH அயனி நெருங்கும் பொழுது $-NO_2$ தொகுதியின் -I விளைவு அதிகரிக்கினது.



உடன் இசைவு (Resonance)

சில சேர்மங்களுக்கு இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அமைப்புகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு, அவற்றின் குணங்களை விளக்க வேண்டியிருக்கின்றது. எடுத்துக் காட்டாக பென்சீனைக் கூறலாம்.



I II III

கெக்குலே பென்சீன் இரண்டு வித அமைப்புகளைப் (I, II) பெற்றிருக்கின்றது எனக் கருதினார். பொதுவாக வழக்கத்தில் பென்சீனுடைய அமைப்பு IIIல் காட்டப் பட்டுள்ளது போலக் குறிக்கப் படுகின்றது. இவ்வமைப்பில் காட்டப் பட்டுள்ள புள்ளிகள் கார்பன் - கார்பன்

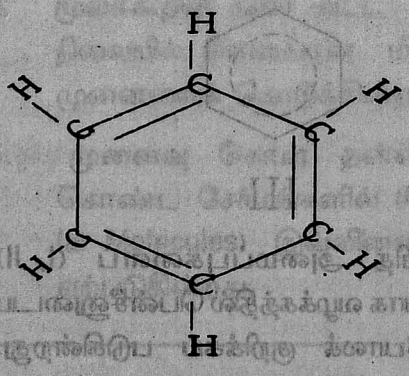
பிணைப்பில் பங்கு பெறும் π எலெக்ட்ரான்கள் சீரான முறையில் பென்சீனின் மூலக்கூறைச் சுற்றி பரவலாகக் காணப் படுகின்றது என்பதைக் குறிப்பதாகும்.

அமைப்புகள் I,II ஆகியவற்றைக் கொண்டு பென்சீனின் பெரும்பாலான குணங்களை விளக்க முடிகின்றதே ஒழிய, அதன் எல்லா குணங்களையும் விளக்க முடிவதில்லை. இது போன்ற பொருள்களின் குணங்களை, பாலிங் உடன் இசைவுக் கொள்கை மூலம் விளக்கினார். இதற்கு மீசோமெரிக் நிலைக்கொள்கை (Mesomeric State) என்ற வேறு பெயரும் உண்டு. கிரேக்க மொழியில் மீசோமெரிசம் என்றால் மூலக்கூறின் உண்மையான நிலை இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அமைப்புகளின் இடைநிலையான அமைப்பை உடையதாகவே இருக்கும் என்பதேயாகும்.

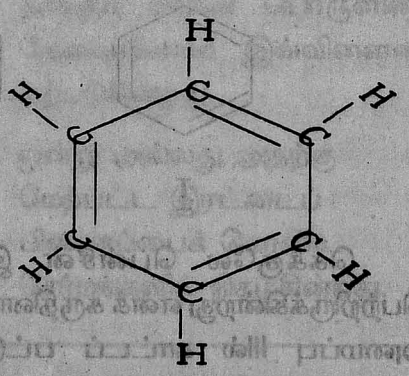
உடன் இசைவுக் கொள்கைப் படி, ஒரு சேர்மத்தின் மூலக்கூறு இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட சமானமான அமைப்புகளைக் கொண்டு (Equivalent Structures) இருந்தால், அதன் உண்மையான நிலையைக் குறிக்கும் அமைப்பு அவைகளின் இடைநிலை அமைப்பாக இருக்கும். பொருள் உண்மையாகப் பெற்றிருக்கக் கூடிய அமைப்பை உடன் இசைவுக் கலப்பு (Resonance Hybrid) என்றும். அதன் பிற சமானமான அமைப்புகளை (உண்மையில் இல்லாத அமைப்புகளை) உடன் இசைவுக்கு வழங்கும் அமைப்புகள் (Contributing Structurs) என்றும் சொல்கின்றோம்.

உடன் இசைவுக்குத் தேவையான சில முக்கிய நிபந்தனைகள்

a. மூலக்கூறின் எல்லா அணுக்களும், உடன் இசைவிற்கு வழங்கும் எல்லா அமைப்புகளிலும் ஒத்த இடத்தில் இருக்க வேண்டும்.



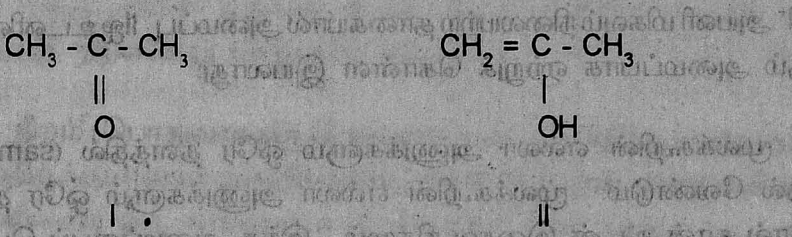
I



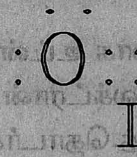
II

பென்சீனின் இரண்டு அமைப்புகளிலும் கார்பன் ஹைடிரஜன் அணுக்கள் ஒத்த இடங்களிலேயே இருக்கின்றன.

ஆனால் அசிட்டோனின் இரண்டு வித அமைப்புகளை உடன் இசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்புகளாகக் கருத முடியாது. ஏனெனில் ஒரு ஹைடிரஜனின் இடம் இரண்டு அமைப்புகளிலும் ஒத்ததாக இல்லை.

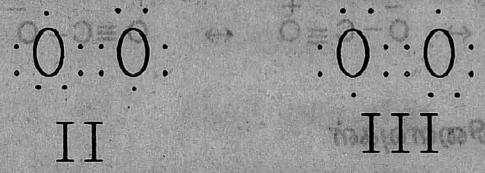


b. உடன் இசைவு அமைப்புகள் எல்லாவற்றிலும் இருக்கும் இணையா எலெக்ட்ரான்களின் (Unpaired Electrons) எண்ணிக்கைகள் சமமாக இருக்க வேண்டும். ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறு அமைப்பைப் பொதுவாக பின்வருமாறு காட்டுகின்றோம்.



I

ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறு இரண்டு இணையா எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்றிருப்பதாக நிறநிரல் மூலம் கண்டறியப் பட்டுள்ளதால் அதன் அமைப்பைக் கீழ்வருமாறு காட்டலாம்.

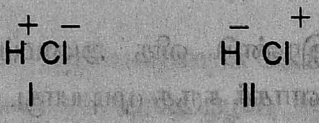


II III

அமைப்புகள் II,III ஆகியவற்றில் இணையா எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை சமமாக இருப்பதால், இவைகளை உடன் இசைவு அமைப்புகள் எனக் கொள்ளலாம். அமைப்பு Iல் இணையா எலெக்ட்ரான்கள் இல்லாததால் அதை உடன் இசைவில் ஈடுபடும் அமைப்பாக எடுத்துக் கொள்ளமுடியாது.

c. உடன் இசைவு அமைப்புகள் (ஓரளவிற்காவது) நிலையானவைகளாக இருக்க வேண்டும்.

ஹைடிரஜன் குளோரைடின் இரண்டு விதமான அமைப்புகள் பின்வருமாறு.



Cl^+ அயனி மிகவும் நிலையற்ற தாகையால் அமைப்பு IIஐ உடனிசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்பாக ஏற்றுக் கொள்ள இயலாது.

d. மூலக்கூறின் எல்லா அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் (same plane) இருத்தல் வேண்டும். மூலக்கூறின் எல்லா அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருந்தால் தான் உடன் இசைவு நிகழும். இந்த அமைப்பைப் பெற்றிராத படி அதற்கு ஏதாவது தடை ஏற்பட்டால், அது உடன் இசைவிற்கு ஒரு தடையாக அமையும். அதனால் உடன் இசைவு அமைப்புகள் நிலையானவைகளாக இரா. இந்தத் தடையைத் தான் கொள்ளிட உடன் இசைவுத் தடை என்பர். (Steric Inhibition of Resonance)

e. எல்லாவற்றிற்கும் மேலாக உடன் இசைவு நிகழ வேண்டுமானால் மூலக்கூறின் அமைப்பு ஒரு எலெக்ட்ரான் உருவமைப்பிலிருந்து வேறு ஒரு எலெக்ட்ரான் உருவமைப்பிற்குத் தொடர்ச்சியாக மாறக் கூடியதாக இருக்க வேண்டும். உதாரணமாக கார்பன் - டை - ஆக்ஸைடின் உடன் இசைவு அமைப்புகளைக் பின் வருமாறு காட்டலாம்.



உடன் இசைவு விளைவுகள்

உடன் இசைவைப் பெற்றுள்ள பொருள்களின் குணங்களில் உடன் இசைவு பல விளைவுகளை உண்டாக்குகின்றது.

a. நிலைப்புத் தன்மை - உடன் இசைவு அமைப்புகளிலேயே மிகவும் நிலையான அமைப்பின் ஆற்றலுக்கும், உடன் இசைவு ஹைபிரிடின் (உண்மையான அமைப்பின்) ஆற்றலுக்கும் உள்ள வித்தியாசத்தை உடன் இசைவு ஆற்றல் என்பர். (Resonance Energy) உடன் இசைவுக் கலப்பின்

(ஹைபிரிடிடின்) ஆற்றல் எப்பொழுதும் அதன் உடன் இசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்புகளின் ஆற்றலைவிடக் குறைவாகவே இருக்கின்றது. ஆகவே உடன் இசைவினால் ஒரு பொருளின் நிலைப்புத் தன்மை மிகுகின்றது. பிணைப்பு நீளம் எதிர்பார்த்ததைவிட மாறுபடுகின்றது.

இருமுனை திருப்புத் திறம் : ஒரு பொருளின், மூலக்கூறுக்கு கண்டறியப் பட்ட இரு முனை திருப்புத் திறம், அதன் கணக்கிடப் பட்ட இருமுனை திருப்புத் திறனின்று மாறுபட்டிருக்கும்.

நிறம் : பொதுவாக ஒரு பொருள் உடன் இசைவிற்கு உகந்த அமைப்பைப் பெற்றிருக்குமானால் அது நிற முடையதாக இருக்கும். சாயங்களின் நிறத்திற்கு உடனிசைவு ஒரு காரணமாக இருக்கலாம் என அறியப் பட்டது.

பினாப்தலீன் அமிலச் சூழ்நிலையில் உடன் இசைவிற்கு உகந்த அமைப்பைப் பெற்றிருப்பதில்லை. எனவே அமிலத்தில் நிற மற்றதாக இருக்கின்றது. ஆனால் காரக் கரைசலில் பினாப்தலீன் அயனியாக மாறுவதால், உடனிசைவிற்கு ஏற்ற அமைப்பைப் பெற்றிருக்கின்றது. எனவே, காரக் கரைசலில் இளஞ்சிவப்பு நிறம் பெற்றிருக்கின்றது. உடனிசைவு அமைப்புகள் அதிகமாக இருந்தால் அதன் நிறத்தின் செறிவும் அதிகரிக்கின்றது.

உடன இசைவின் பயன்கள்

பல கரிம, கனிமச் சேர்மங்களின் குணங்களை விளக்க உடன் இசைவுக் கொள்கை பயன் படுத்தப் படுகின்றது.

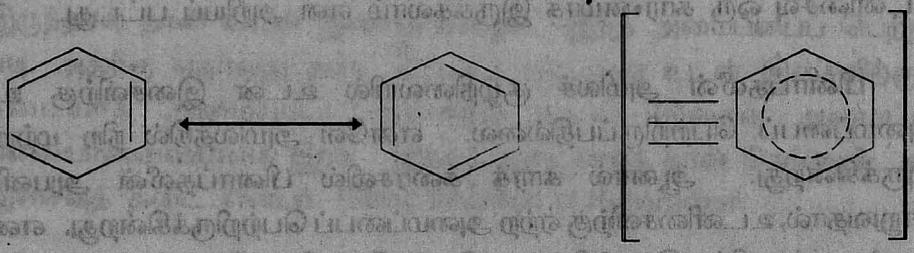
(1,3 – butadiene) 1,3 – பியூட்டாடையீன்

ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்ட இச்சேர்மத்திற்குக் கீழ்கண்ட உடனிசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்புகள் உள்ளன.

$$\underset{\text{I}}{CH_2=CH-CH=CH_2} \leftrightarrow \underset{\text{II}}{\overset{\oplus}{C}H_2-CH=CH-\overset{\ominus}{C}H_2} \leftrightarrow \underset{\text{III}}{\overset{\ominus}{C}H_2-CH=CH-\overset{\oplus}{C}H_2}$$

உடனிசைவினால் இச்சேர்மம் அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெறுகின்றது. உடனிசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்புகள் II, IIIம், 1, 4 - சேர்க்கை விளைபொருள் உண்டாவதை விளக்குகின்றது.

b. பென்சீன் : 1) பென்சீனின் குணங்களை நோக்குமிடத்து, பென்சீனில் இருக்கும் படியான பிணைப்பானது, ஒற்றை, இரட்டை ஆகிய இரு பிணைப்புகளின் தன்மையைக் கொண்ட இடைநிலைப் பிணைப்பாக இருக்கலாம் எனக் கருதப் படுகின்றது. 2) அதிக உடன் இசைவு ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கின்றது. 3) ஒரே தள அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. ஆகவே பென்சீனின் உண்மையான அமைப்பு கெக்குலேயினால் காட்டப் பட்ட அமைப்புகளின் ஹைபிரிடாக இருக்க வேண்டும் என அறியப் படுகின்றது.



c. அல்லைல் கார்போ கேட்டயான் : கீழ்க்கண்ட உடனிசைவு அமைப்புகளைப் பெற்றிருக்கிறது.

$$CH_2 = CH - \overset{\oplus}{C}H_2 \leftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2 - CH = CH_2$$

உடன் இசைவினால் அல்லைல் கார்போ கேட்டயான் அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெறுகின்றது. π எலெக்ட்ரான்களின் உள்ளடங்கா தன்மை ரெசனன்ஸ் கொள்கை மூலம் விளக்கப் படுகின்றது.

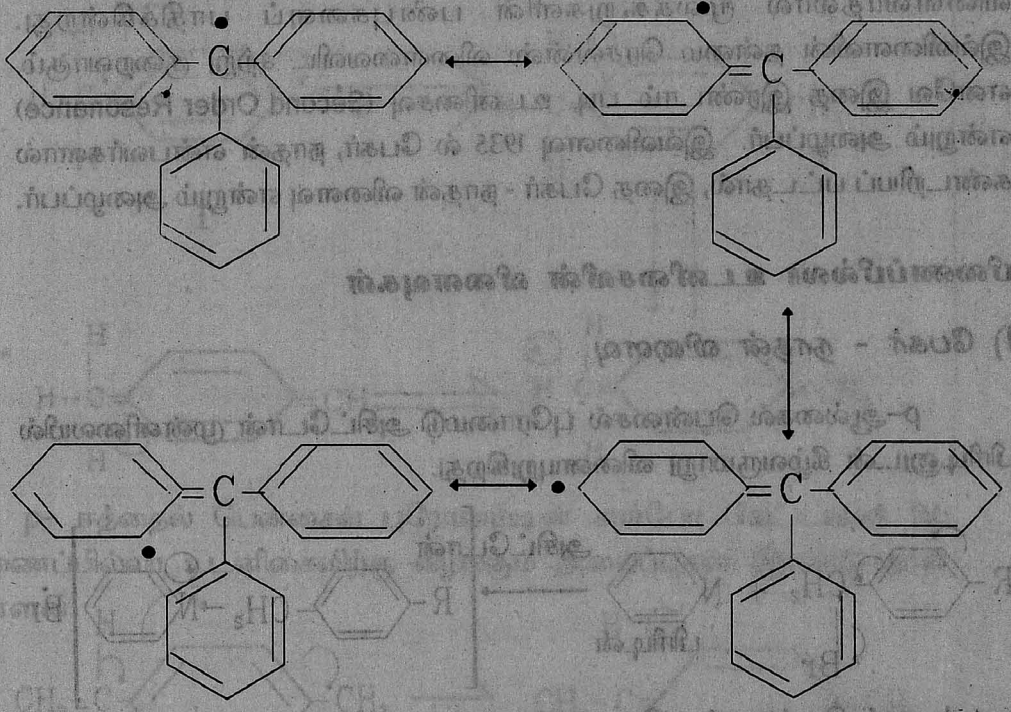
d. கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் மற்றும் கார்பாக்ஸிலேட் ஆனயான் : கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தைவிட, கார்பாக்சிலேட் ஆனயான், ரெசனன்ஸ் விளைவினால் அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெறுகின்றது.

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{-}{O} \leftrightarrow R\text{-}\overset{O^-}{\overset{|}{C}}\text{=}O$$

கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்திலிருந்து H^+ நீக்கப் பட்டு நிலையான கார்பாக்ஸிலேட் ஆனயான உண்டாவதால், கார்பாக்சிலிக் அமிலம் அமிலத்

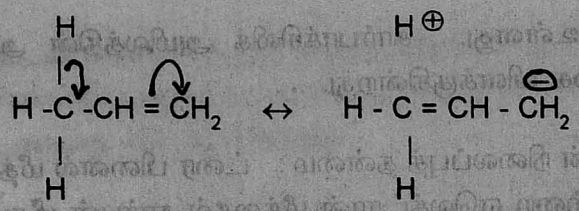
தன்மை கொண்டதாக உள்ளது. கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் அமிலத் தன்மையை இக்கொள்கை விளக்குகின்றது.

e. தனி உறுப்புகளின் நிலைப்புத் தன்மை : ட்ரை பினைல் மீத்தைல் தனி உறுப்பில் உள்ள ஒற்றை எலெக்ட்ரான் மீத்தைல் கார்பன் மீது தங்கி இராமல், மூன்று பினைல் தொகுதிகளின், ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களுக்குச் செல்வதன் மூலம் உடன் இசைவு உண்டாகின்றது. இது 10 உடனிசைவு அமைப்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றது. எனவே தான் இது அதிக நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்ததாக உள்ளது.



பிணைப்பில்லா உடனிசைவு (Hyper Conjugation)

இரட்டைப் பிணைப்புக் கார்பனுடன் இணைந்துள்ள கார்பனில், ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஹைடிரஜன் இணைந்திருக்கும் பொழுது, C-H பிணைப்பிலுள்ள σ எலெக்ட்ரான்கள், இரட்டைப் பிணைப்பிலுள்ள π எலெக்ட்ரான்களுடன் உள்ளடங்காத் தன்மையில் (delocalization or conjugation) ஈடுபடுகின்றது. இவ்வாறு σ எலெக்ட்ரான்கள் II எலெக்ட்ரான்களுடன் உள்ளடங்காத் தன்மையில் ஈடுபடுவை ஹைபர்கான்சுகேசன் என்கிறோம்.



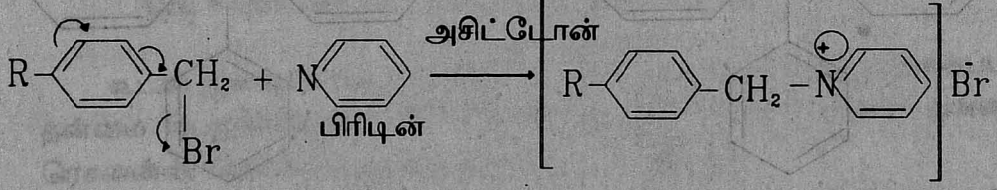
புரோபீன்

கார்பனுக்கும், ஹைடிரஜனுக்கும் இடையில் பிணைப்பு இல்லாததால் இவ்விளைவு பிணைப்பில்லா உடனிசைவு என்றும் வழங்கப் படுகின்றது. ரெசனன்ஸ் விளைவைப் போலவே இவ்விளைவும் நிலையான விளைவாதலால் மூலக்கூறுகளின் பண்புகளைப் பாதிக்கின்றது. இவ்விளைவின் தன்மை ரெசனன்ஸ் விளைவைவிட சற்று குறைவாகும். எனவே இதை இரண்டாம் படி உடனிசைவு (Second Order Resonance) என்றும் அழைப்பர். இவ்விளைவு 1935 ல் பேகர், நாதன் என்பவர்களால் கண்டறியப் பட்டதால், இதை பேகர் - நாதன் விளைவு என்றும் அழைப்பர்.

பிணைப்பில்லா உடனிசைவின் விளைவுகள்

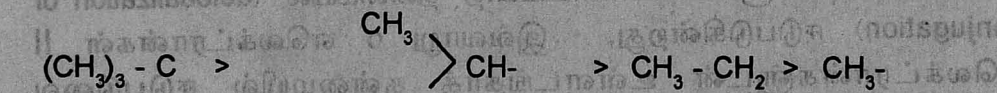
1) பேகர் - நாதன் விளைவு

p–ஆல்கைல் பென்சைல் புரோமைடு அசிட்டோன் முன்னிலையில் பிரிடினுடன் கீழ்வருமாறு வினையுறுகிறது.



p-ஆல்கைல் பென்சைல் புரோமைடு

இவ்வினையின் வினைவேகம் பாரா இடத்திலுள்ள ஆல்கைல் தொகுதியின் தன்மைக்கு ஏற்ப கீழ்வரும் வரிசையில் இருப்பதாகக் கருதப் பட்டது. தூண்டல் விளைவை மட்டும் கருத்தில் கொண்டு எடுக்கப் பட்ட முடிவு ஆகும்.

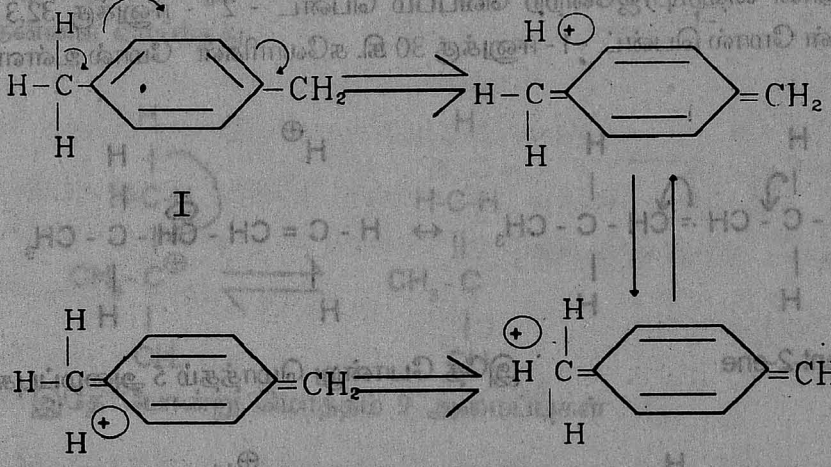


t-பியூட்டைல் தொகுதி ஐசோ புரோபைல் ஈத்தைல் மெதில்

பேகர், நாதன் என்ற இரு விஞ்ஞானிகள், ρ–ஆல்கைல் பென்சைல் புரோமைடின் வினையுறும் வேகம் மேலே கூறப்பட்டதற்கு எதிர் மறை வரிசையில் இருப்பதாகச் சோதனை மூலம் அறிந்தனர்.

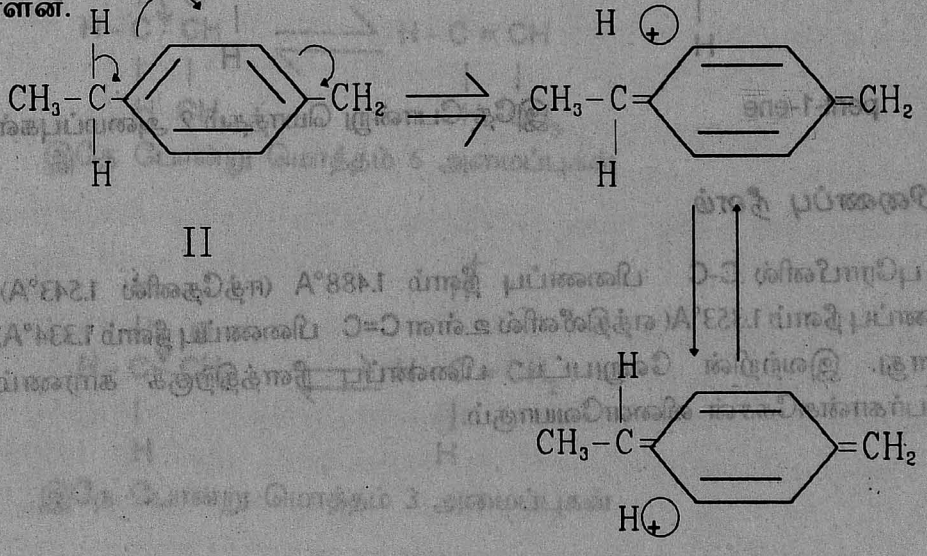
$$CH_3- > CH_3-CH_2- > \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!CH- > (CH_3)_3-C-$$

ρ– மீதைல் பென்சைல் புரோமைடில், கார்போ கேட்டயான் I க்குப் பிணைப்பில்லா உடனிசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்புகள் 3 உள்ளதால் அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெறுகின்றது. எனவே வினையுறும் வேகமும் அதிகம்.



I

ρ– ஈத்தைல் பென்சைல் புரோமைடின் கார்போ கேட்டயான் IIல் பிணைப்பில்லா உடனிசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்புகள் இரண்டு தான் உள்ளன.

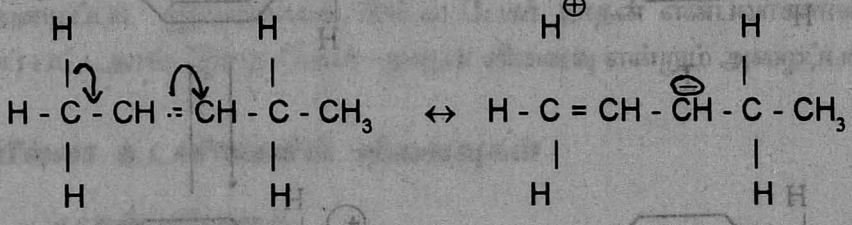


II

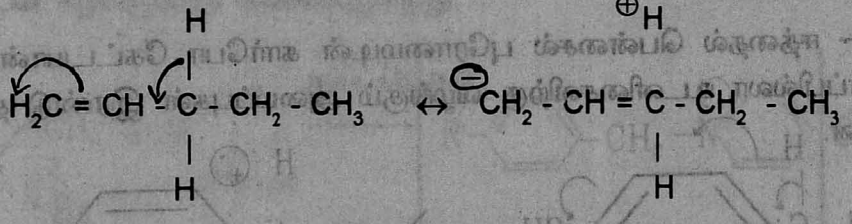
ஐசோ புரோபைல் பென்சைல் கேட்டயானுக்கு ஒரு ஹைபர்கான்சுகேட்டிவ் படிவம் மட்டுமே உள்ளது. t-பியூட்டைல் பென்சைல் கேட்டயானுக்கு ஹைபர்கான்சுகேட்டிவ் படிவம் ஒன்று கூட இல்லை. எனவே தான் இதன் வினையுறும் வேகம் குறைவாகும்.

2. ஆல்கீன்களின் ஹைடிரஜனேற்ற வெப்பம் (Heat of Hydrogenation of Alkene)

ஹைபர் கான்சுகேசன் விளைவினால் தான் பென்ட் - 2 - ஈன், பென்ட் - 1 - ஈனை விட அதிக நிலைப்புத் தன்மை கொண்ட சேர்மமாக உள்ளது. எனவே தான் ஹைடிரஜனேற்ற வெப்பம் பென்ட் - 2 - ஈனுக்கு 32.3 கி. கலோரிகள் மோல் பென்ட் - 1 - ஈனுக்கு 30 கி. கலோரிகள் மோல் உள்ளது.



pent-2-ene இதே போன்று மொத்தம் 5 அமைப்புகள்



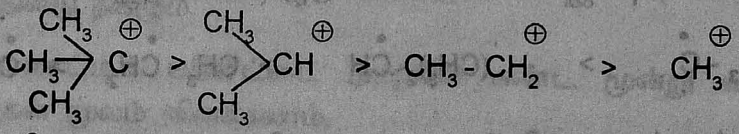
pent-1-ene இதே போன்று மொத்தம் 2 அமைப்புகள்

3) பிணைப்பு நீளம்

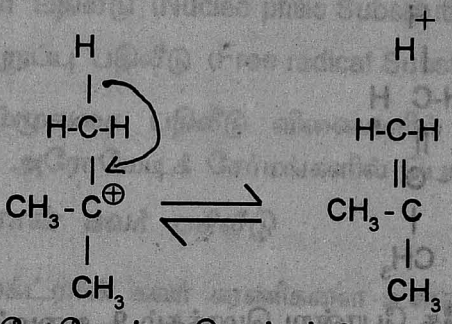
புரோபீனில் C-C பிணைப்பு நீளம் 1.488°A (ஈத்தேனில் 1.543°A), பிணைப்பு நீளம் 1.353°A(எத்திலீனில் உள்ள C=C பிணைப்பு நீளம் 1.334°A) உள்ளது. இவற்றின் வேறுபட்ட பிணைப்பு நீளத்திற்குக் காரணம் ஹைபர்கான்சுகேசன் விளைவேயாகும்.

4) கார்போனியம் அயனிகள் மற்றும் தனி உறுப்புக்களின் நிலைப்புத் தன்மை (Stabilities of Carbonium ions and free redicals)

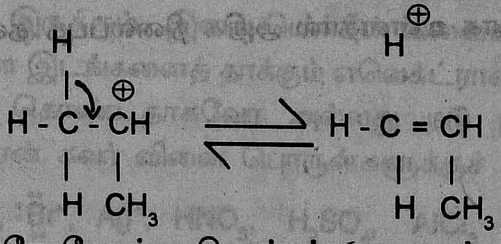
பிணைப்பில்லா உடனிசைவின் தன்மைக்கு ஏற்ப கார்போ கேட்டயான் அயனிகளின் நிலைப்புத் தன்மை கீழ் வரும் வரிசையில் அமைந்துள்ளது.



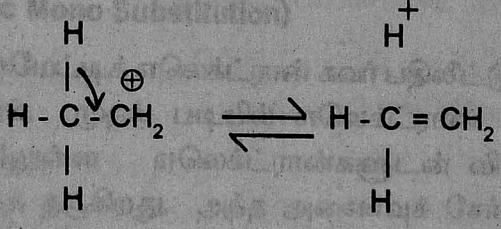
அதிக நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்தது



இதே போன்று மொத்தம் 9 அமைப்புகள்



இதே போன்று மொத்தம் 6 அமைப்புகள்



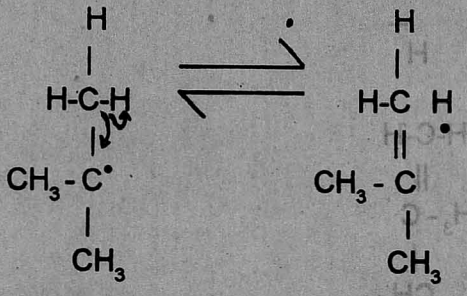
இதே போன்று மொத்தம் 3 அமைப்புகள்

$^{+}CH_3$ ஹைபர்கான்சுகேட்டிவ் படிவங்கள் ஒன்று கூடஇல்லை. ஹைபர்கான்சுகேட்டிவ் படிவங்கள் அதிகமாக இருந்தால் நிலைப்புத் தன்மை அதிகமாக இருக்கும்

கார்போ கேட்டயான் அயனியைப் போலவே தனி உறுப்புக்களின் நிலைப்புத் தன்மையும் இவ்விளைவினால் அதிகரிக்கின்றது.

$(CH_3)_3 - \dot{C}$ > $(CH_3)_2 - \dot{C}H$ > $CH_3 - \dot{C}H_2$ > $\dot{C}H_3$

நிலைப்புத் தன்மை அதிகம் நிலைப்புத்தன்மை குறைவு



இதே போன்று மொத்தம் 9 அமைப்புகள்

t-பியூட்டைல் தனி உறுப்பிற்குப் பிணைப்பில்லா உடனிசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்புகள் அதிகமாக உள்ளதால் அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெறுகின்றது.

7.(ஆ).அரோமாட்டிக் பதிலீட்டு வினை

பென்சீன் மூலக்கூறு சமச்சீரான மூலக்கூறு. இம்மூலக்கூறில் உள்ள ஆறு ஹைடிரஜன் அணுக்களும் சமம். இம்மூலக்கூறில் ஒரு ஹைடிரஜன் அணுவிற்குப் பதிலாக வேறு தொகுதியைப் பதிலீடு செய்யும் பொழுது ஒற்றை பதிலீடு நிகழும்.

அரோமாட்டிக் பதிலீட்டை அடியில் கண்ட மூன்று வகையான வழிமுறைகள் மூலம் விளக்கலாம்.

1) எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு (Electro philic Substitution)

2) கருகவர் பதிலீடு (Nucleo philic Substitution)

3) தனி உறுப்பு பதிலீடு (Free radical Substitution)

இம்மூவகை பதிலீடு வினைகளில் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு வினையே அரோமேடிக் சேர்மங்களில் பெரிதும் நிகழ்கிறது.

எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு

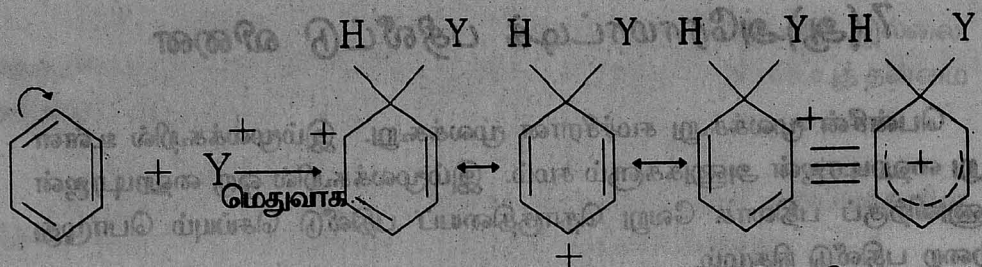
எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகளை உள்ளடக்கிய பதிலீட்டு வினைகள் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் எனப் படுகின்றன.

எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகளில் எலெக்ட்ரானின் எண்ணிக்கை குறைவாக இருக்கும். இவை பென்சீன் வளையத்தில் அதிக எலெக்ட்ரான் அடர்வுள்ள இடங்களைத் தாக்கும் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் நேர் மின் சுமையை கொண்டதாகவோ அல்லது நடு நிலையாகவோ இருக்கும். எலெக்ட்ரான் கவர் வினை பொருள்களுக்குச் சில எடுத்துக் காட்டுகள்

H^+, $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{B}}r^+$, Ag^+, HNO_3, H_2SO_4, $AlCl_3$ (லூயி அமிலம்)

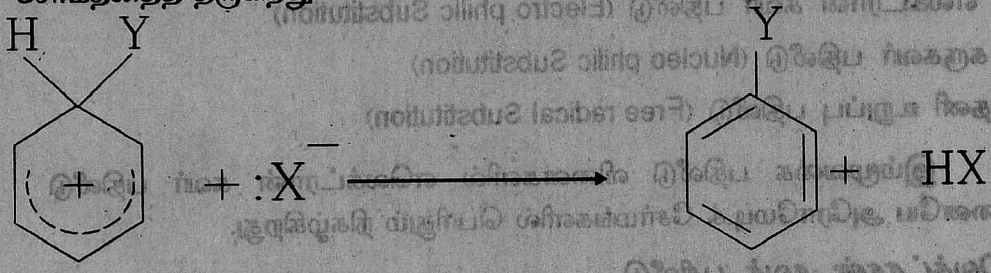
அரோமேட்டிக் ஒற்றை பதிலீட்ன் வினை வழி முறை (Mechanism of Aromatic Mono Substitution)

அரோமேட்டிக் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை இரண்டு படிகளில் நடைபெறும். முதல் படியில் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணி பென்சீன் Π வளையத்திலுள்ள எலெக்ட்ரான்களுடன் வினைப்பட்டு σ அணைவுச் சேர்மத்தைத் தருகிறது. அந்த அணைவுச் சேர்மம் கார்போ கேட்டயான் உடன் இசைவால் நிலைப்புத் தன்மை பெறுகிறது.



பெண்டா டையீனைல் கார்போ கேட்டயான்

இரண்டாவது படியில் இடைநிலை கார்போ கேட்டயான் கருகவர் வினைப் பொருளுடன் வினைப் பட்டு புரோட்டான்களை இழந்து பதிலீட்டுச் சேர்மத்தைத் தருகிறது.



எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் நைட்ரோ ஏற்றம் (Nitration) ஹாலஜனேற்றம் (Halogenation) சல்ஃபனேற்றம் (Sulphonation) ஃபரீடல் - கிராஃப்ட்ஸவின் (Friedel Crafts) போன்ற பல வினைகள் அடங்கிய ஒரு மிக முக்கிய வினையாகும். தொகுப்பு முறையில் பல கரிமச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்க இவை பெரிதும் பயன் படுகிறது.

நைட்ரோ ஏற்றம் (Nitration)

நைட்ரோ ஏற்றம் அடர் சல்ஃபுயூரிக் அமிலம், நைட்ரிக் அமிலம் இவற்றின் முன்னிலையில் நடைபெறுகிறது. அமில கலவையை நைட்ரேட்டிங் கலவை எனப் படும். நைட்ரிக் அமிலத்தின் முன் வினை மிக மெதுவாக நடைபெறும். சல்ஃபியூரிக் அமிலம் நைட்ரிக் அமிலத்தை நைட்ரோனியம் அயனியாக மாற்றுகிறது. நைட்ரோனியம் அயனி மிக எளிதாக பென்சீன் உட்கருவுடன் வினைப் படுகிறது.

$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{நைட்ரோனியம் அயனி}}{NO_2^+} + H_3O^+ + 2\,HSO_4^-$$

அல்லது

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2\overset{+}{N}O_3 + HSO_4^-$$

$$H_2\overset{+}{N}O_3 \rightarrow NO^+_2 + H_2O$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

வேறு அமிலங்கள் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்ட போதும் நைட்ரோனியம் அயனி கிடைக்கும்.

$$BF_3 + HNO_3 \rightarrow NO_2^+ + HO - BF_3^-$$

$$2\,HF + HNO_3 \rightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2\,F^-$$

நைட்ரோனியம் அயனி இருப்பதற்கான சான்றுகள்

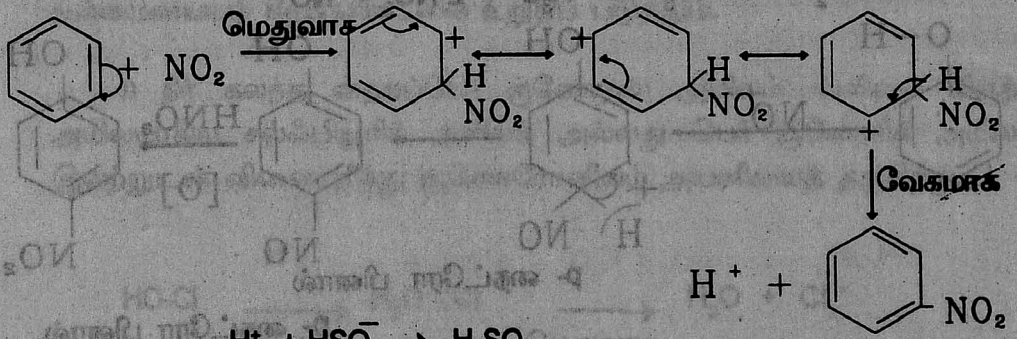
1) நைட்ரிக் , சல்ஃபியூரிக் அமிலக் கலவையை மின்னாற் பகுக்கும் போது NO_2^+ அயனி எதிர் மின் முனையை நோக்கிச் செல்கிறது.

2) 100%சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தின் உறை நிலை நைட்ரிக் அமிலம் சேர்ப்பதால் நான்கு மடங்கு குறைகிறது. இது கலவையில் நான்கு அயனிகள் இருப்பதைக் குறிக்கும்.

3) ராமன் நிற மாலையின் மூலமும் நைட்ரோனியம் அயனி இருப்பது தெரிய வருகிறது.

4) நைட்ரோனியம் பெர்குளோரேட், நைட்ரோனியம் நைட்ரேட் ($NO_2^+ ClO_4^-$; $NO_2^+ NO_3^-$) போன்ற படிகச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்க முடியும்.

NO_2^+ அயனி ஒரு எலெக்ட்ரான் கவர் கரணி. அது பென்சீன் உட்கருவைக் கீழ்கண்டவாறு தாக்கி நைட்ரோ பென்சீனைத் தருகிறது.



$$H^+ + HSO_4^- \rightarrow H_2SO_4$$

மெதுவாக நடைபெறும் படியே வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும். புரோட்டான் நீக்கப் படும் படி மிக வேகமாக நடைபெறுவதால் அது வளையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்காது. பென்சீன் வளையத்திலுள்ள ஹைடிரஜனுக்குப் பதிலாக டியூட்டிரியத்தைப் பதிலீடு செய்து நைட்ரோ ஏற்றத்தை நிகழ்த்தினால் வினையின் வேகத்தில் எவ்வித மாறுதலும் இல்லை.

சல்ஃபியூரிக் அமிலம் இல்லாமல் நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் நைட்ரோ ஏற்ற வினை கீழ் கண்டவாறு நடைபெறும்.

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

$$H^+ + HNO_3 \rightarrow H_2^+NO_3$$

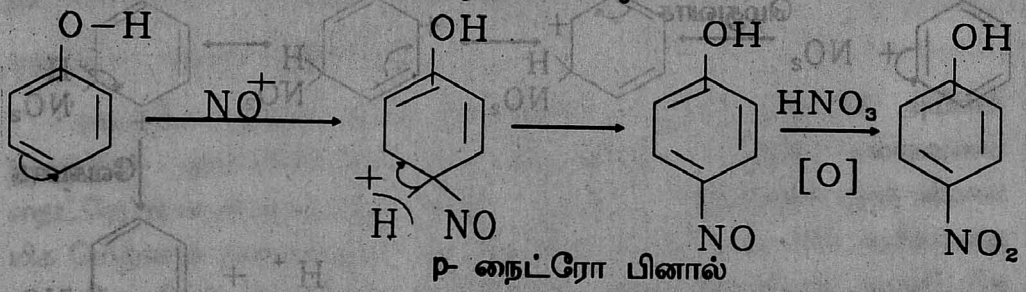
$$H_2^+NO_3 \rightarrow H_2O + NO_2^+$$

$$C_6H_5 + NO_2^+ \rightarrow C_6H_5NO_2 + H^+$$

$$H^+ + NO_3 \rightarrow HNO_3$$

பீனால், அமீன் போன்ற வீரிய மிக்க சேர்மங்கள் நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் மிக வேகமாக நைட்ரோ ஏற்றம் அடைகிறது. ஏனெனில் நைட்ரேட்டிங் கலவையில் உள்ள நைட்ரஸ் அமிலம் பினால் அமீன் நைட்ரோ ஏற்றம் அடைவதற்கு உதவுகிறது. நைட்ரஸ் அமிலம் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து நைட்ரஸ் சோனியம் அயனியைத் தருகிறது. நைட்ரஸ் சோனியம் அயனி பீனாலுடன் வினை புரிந்து நைட்ரசோ பீனாலைத் தருகிறது. அது நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து நைட்ரோ பீனாலைத் தருகிறது.

$$HNO_2 + 2\,HNO_3 \rightarrow H_3O^+ + 2\,NO_3^- + NO^+$$



p- நைட்ரோ பினால்

p- நைட்ரோ பினால்

ஹாலஜனேற்றம் (Halogenation)

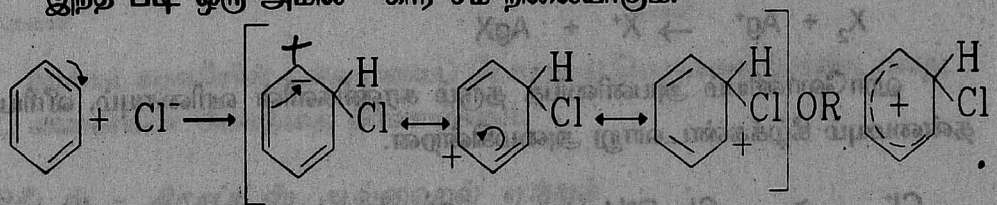
இரும்பு தூள், $ZnCl_3$, $FeCl_2$, $FeBr_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$ போனற் லூயிஸ் அமிலங்களின் முன்னிலையில் ஹாலஜனேற்றம் (குளோரினேற்றம் மற்றும் புரோமினேற்றம்) நிகழ்கிறது. குளோரினேற்றத்தை ஹாலஜனேற்றத்திற்கு எடுத்துக் காட்டாக கொள்வோம். குளோரின் வினையில் சேர்க்கப் பட்ட

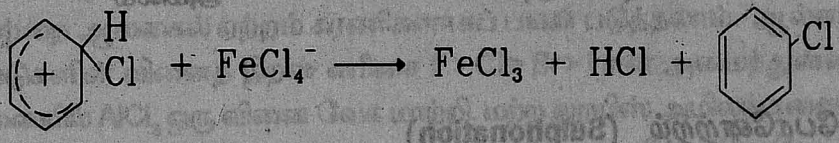
இரும்புத் தூளுடன் வினைப்பட்டு ஃபெரிக் குளோரைடாக மாற்றப் படுகிறது. ஃபெரிக் குளோரைடு வினை வேக மாற்றியாகச் செயல் படுகிறது.

குளோரின் மூலக்கூறு ஃபெரிக் குளோரைடுடன் வினைபுரிந்து, குளோரோனியம் அயனியைத் தருகிறது.

$$Cl_2 + FeCl_3 \longrightarrow Cl^+ + FeCl_4^-$$

இந்த படி ஒரு அமில - கார சம நிலையாகும்.





குளோரோனியம் அயனி உருவாவதையும், வினையின் அயனித் தன்மையையும் கீழ்க்கண்டவை உறுதிப் படுத்தும்.

1) நீர் கலந்த ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலம், வலிமை மிகுந்த அமிலமாகிய சல்ஃபியூரிக் அமிலம் அல்லது பெர் குளோரிக் அமிலம் இவற்றுடன் வினைபுரிந்து குளோரோனியம் அயனியைத் தருகிறது.

$$HO\text{-}Cl \xrightarrow{H^+} H_2O\text{-}Cl^+ \longrightarrow H_2O + Cl_2^+$$

வேகமாக — மெதுவாக

2) ஹாலஜன் இடைநிலைச் சேர்மங்களாகிய BrCl, ICl பென்சீனுடன் வினைப் படும் பொழுது புரோமோ ஏற்றமும், அயோடினேற்றமும் நடைபெறும். இதிலிருந்து புரோமோனியம், அயோடோனியம் அயனியும் ஹாலஜனேற்ற வினைக்குத் தேவையென்று தெரிகிறது.

$\overset{\delta+}{Br} \rightarrow \overset{\delta-}{Cl}$ $\qquad$ $\overset{\delta+}{I} \rightarrow \overset{\delta-}{Cl}$

ஹாலஜன்களின் எலக்ட்ரான் கவரும் தன்மை (தூண்டல் விளைவு) கீழ்கண்ட வரிசையில் உள்ளது. $Cl > Br > I$

3) புரோமினேற்றம், அயோடினேற்றம் ஆகியவை பென்சீன் சில்வர் உப்புக்களுடன் வினைப் படும் பொழுதும் நடை பெறுகிறது.

$$X_2 + Ag^+ \rightarrow X^+ + AgX$$

ஹாலோனியம் அயனியைத் தரும் கரணிகளின் வரிசையும், வீரியத் தன்மையும் கீழ்க்கண்டவாறு அமைகின்றன.

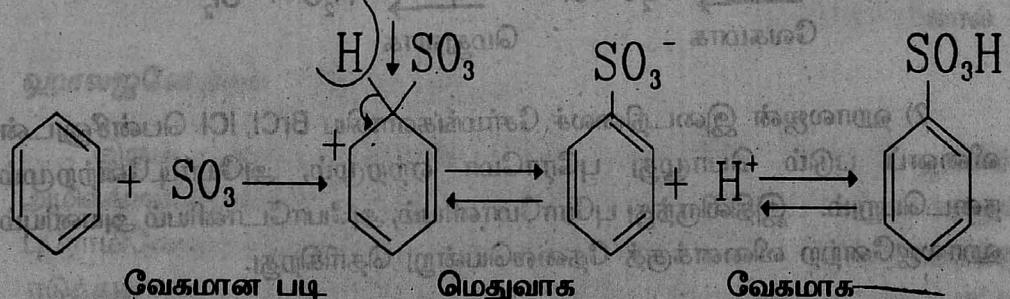
Cl^+ > $Cl - O^+H_2$ > Cl_2 > Cl-OH > Cl-H

குளோரோனியம் அயனி — ஹைப்போ குளோரஸ் அசிடியம் அயனி — குளோரின் மூலக்கூறு — ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலம் — ஹைடிரஜன் குளோரைடு

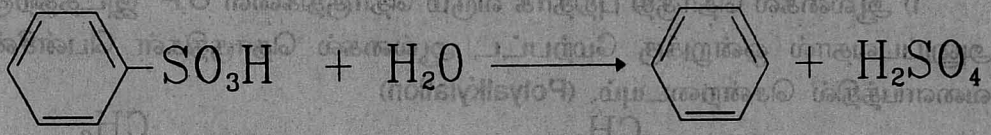
சல்ஃபோனேற்றம் (Sulphonation)

பென்சீன் மற்றும் ஏனைய அரோமாட்டிக் சேர்மங்கள் சல்ஃபியூரிக் அமிலம் கொண்டோ, ஒலியம் கொண்டோ சல்ஃபோனேற்றம் செய்யப் படுகின்றது. சல்ஃபோனேற்ற வினைக்கு SO_3 எலக்ட்ரான் கவர் கரணியாக உள்ளதை (Cowdry & Davis 1949) என்பவர்கள் விளக்கினார்கள். SO_3 நடுநிலையான மூலக்கூறாக இருந்த போதிலும் அது ஒரு லூயிஸ் அமிலம்.

$$2\,H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$



சல்ஃபோனேற்ற வினை ஒரு மீளும் வினை. ஆகையால் பென்சீன் சல்ஃபோனிக் அமிலம் நீராவியுடன் வினைப்படும் பொழுது சல்ஃபோனிக் அமிலத் தொகுதி பென்சீன் வளையத்திலிருந்து நீக்கப் படுகிறது. (Desulponation).

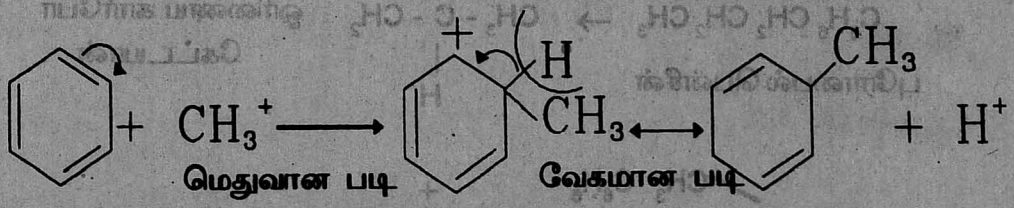


தாக்கம் கரணியின் தன்மையைப் பொருத்து மெதுவான இரண்டாவது படி, வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும்.

ஃபிரீடல் - கிராப்ட்ஸ் ஆல்ஹைல் ஏற்றம்

ஆல்ஹைல் ஹாலைடு மற்றும் அசைல் ஹாலைடு பென்சீனுடன் $AlCl_3$ (லூயிஸ் அமிலம்) முன்னிலையில் வினைபுரிவதை ஃபிரீடல் - கிராப்ட்ஸ் வினை என்கிறோம். ஆல்கைல் ஹாலைடுகள், ஒலிஃபீன்கள், ஆல்கஹால்கள் ஆகியவற்றை ஆல்கைல் ஏற்றம் கரணிகளாகப் பயன் படுத்தலாம். ஆல்கைல் ஹாலைடுகளின் வினைத் திறன் வரிசை F > Cl > Br > I என அமைந்துள்ளது. இவ்வினையில் $AlCl_3$ ஒரு வினை வேக மாற்றி. மற்ற லூயிஸ் அமிலங்களையும் HF, H_2SO_4 இவற்றையும் பயன் படுத்தலாம். செயல் முறையில் அரோமேட்டிக் சேர்மம், அல்கைல் ஹாலைடு, கிரியாவூக்கி இவை மூன்றும் பொருத்தமான கரைப்பானில் கரைக்கப் பட்டு வினை நிகழ்த்தப் படுகிறது. கார்பன் டை சல்பைடு மிகச் சிறந்த கரைப்பான். ஆல்கைல் ஹாலைடு $AlCl_3$ டுடன் வினைப்பட்டு ஆல்கைல் கார்போ கேட்டயானைத் தருகிறது.

$$CH_3Cl + AlCl_3 \rightarrow CH_3^+ + AlCl_4^-$$

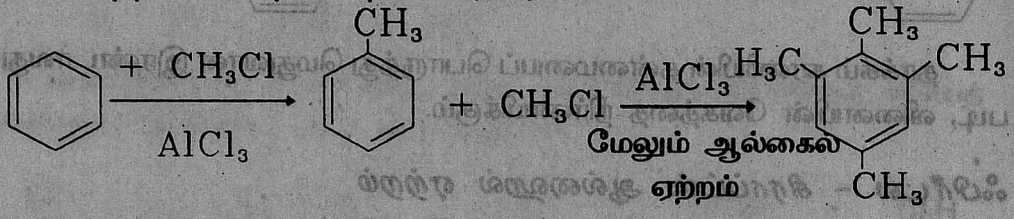


$$H^+ + AlCl_4^- \rightarrow HCl + AlCl_3$$

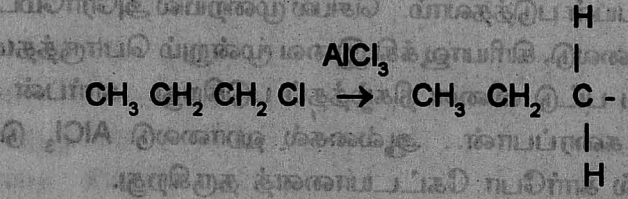
அதிக நிலைப்புத் தன்மை கொண்ட t- புயூட்டைல் குளோரைடு பென்சீன் உட்கருவைத் தாக்கும். மேற்கண்ட முறையில் வினை நடைபெறும்.

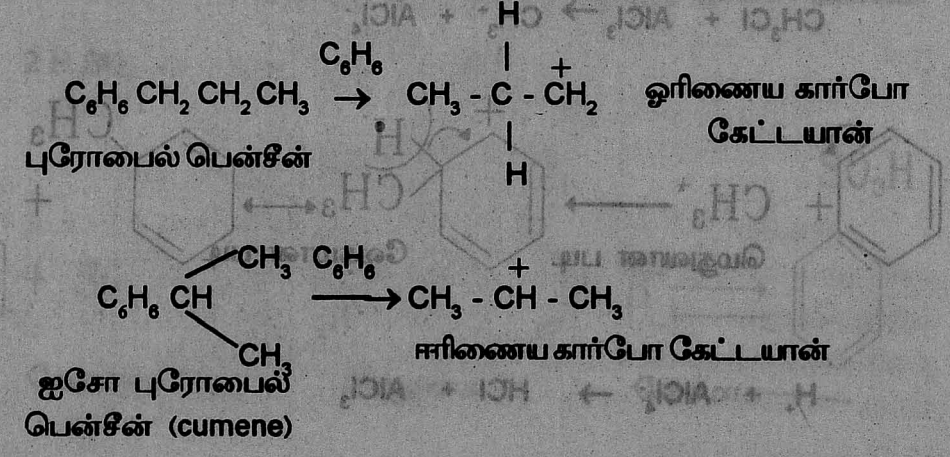
ஆல்கைல் ஏற்றத்தில் உள்ள குறைபாடுகள்

1) ஆல்கைல் தொகுதி புதிதாக வரும் தொகுதிகளை O,P இடத்திற்கு அனுப்புவதால் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஆல்கைல் தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தில் சென்றடையும். (Polyalkylation)

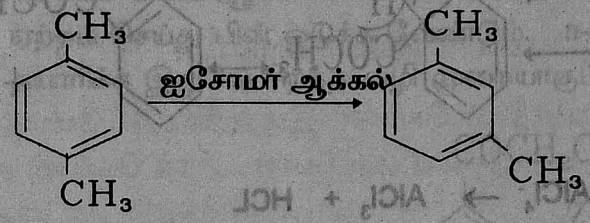


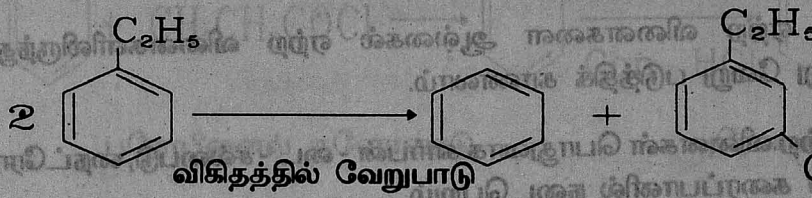
2) n-புரோபைல் குளோரைடை ஆல்கைல் ஏற்றத்திற்குப் பயன்படுத்தும் பொழுது ஐசோபுரோபைல் தொகுதி, பென்சீன் உட்கருவில் பதிலீடு செய்யப் படும். ஏனெனில் கார்போ கேட்டயானின் நிலைப்புத் தன்மை மூவிணைய > ஈரிணைய > ஓரிணைய வரிசையில் உள்ளது.





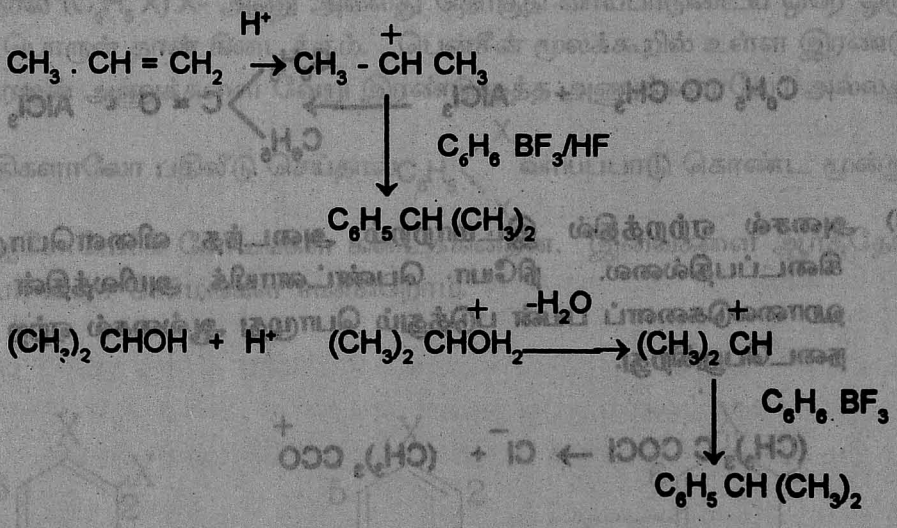
ஆல்கைல் ஏற்றமடையும் விளைபொருள் ஐசோமர் ஆக்கல் அல்லது விகிதத்தில் வேறுபாடு கொண்டு மாறுபட்ட விளை பொருளைத் தரலாம். எடுத்துக் காட்டு.





Disproportionation

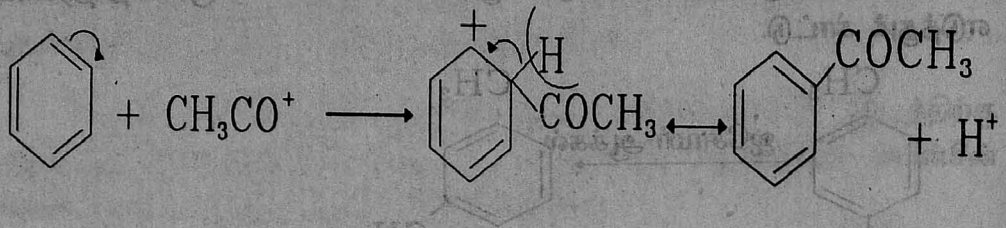
BF_3 முன்னிலையிலும் ஆல்கைல் ஏற்ற வினை நடை பெறலாம்.



அசைல் ஏற்றம்

அமில குளோரைடுகள் அல்லது நீரிலிகள் (அன்ஹைடிரைடுகள்) லூயிஸ் அமிலத்தின் முன் பென்சீனுடன் வினைப்படும் பொழுது அசைல் பென்சீன் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCl + AlCl_3 \rightarrow AlCl_4^- + CH_3CO^+$$



$$H^+ + AlCl_4^- \rightarrow AlCl_3 + HCl$$

அசைல் ஏற்ற வினைகளை ஆல்கைல் ஏற்ற வினைகளிலிருந்து கீழ்கண்டவாறு வேறு படுத்திக் காணலாம்.

1) அசைல் ஏற்ற வினைகள் பொதுவாக கார்பன் - டை - சல்பைடு, நைட்ரோ பென்சீன் கரைப்பானில் நடைபெறும்.

2) அசைல் ஏற்ற வினைகளுக்கு அதிக அளவு வினை வேக மாற்றி தேவை. ஏனெனில் வினையில் கிடைத்த விளைபொருள் வினை வேக மாற்றியுடன் வினைப்பட்டு அணைவுச் சேர்மத்தைத் தருகிறது.

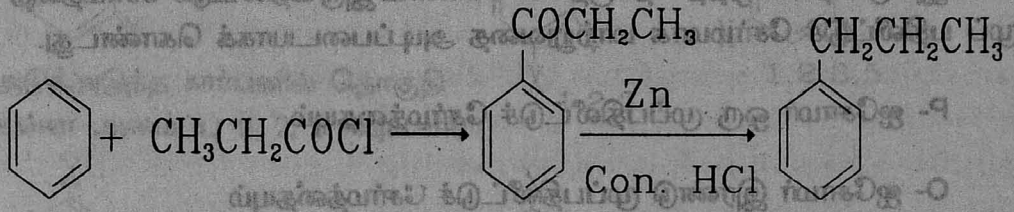
$$C_6H_5CO\,CH_3 + AlCl_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C=O \rightarrow AlCl_3$$

3) அசைல் ஏற்றத்தில் இடமாற்றம் அடைந்த விளைபொருட்கள் கிடைப்பதில்லை. நியோ பெண்ட்னாயிக் அமிலத்தின் அமில ஹாலைடுகளைப் பயன் படுத்தும் பொழுது ஆல்கைல் ஏற்ற வினை நடைபெறுகிறது.

$$(CH_3)_3C\,COCl \rightarrow Cl^- + (CH_3)_3CCO^+$$

$$(CH_3)_3C\text{-}\overset{+}{C}=O \rightarrow CO + (CH_3)_3\overset{+}{C} \xrightarrow{+\,C_6H_6} C_6H_6\,C(CH_3)_3$$

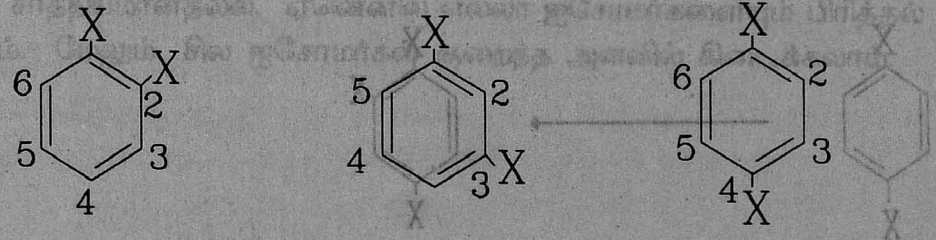
4) அசைல் ஏற்ற வினைகளில் பென்சீன் வளையத்தில் ஒரு அசைல் தொகுதியைத்தான் பதிலீடு செய்ய முடியும். இரண்டாவது அசைல் தொகுதியைப் பதிலீடு செய்வது கடினம். ஆகையால் ஒரே ஒரு பதிலீடு செய்யப் பட்ட ஆல்கைல் பென்சீன் தேவையெனில் முதலில் அசைல் ஏற்றம் செய்து பின் ஒடுக்க வேண்டும். n- புரோப்பைல் பென்சீனை தயாரிக்க இதுவே சிறந்த வழி முறையாகும்.



புரோபீனைல் குளோரைடு புரோபைல் பென்சீன்

அரோமேட்டிக் ஆற்றுப் படை (Aromatic Orientation)

பென்சீன் மூலக்கூறு சமச்சீரான மூலக்கூறு. இம் மூலக்கூறில் உள்ள ஆறு ஹைடிரஜன் அணுக்களும் சமம். இம் மூலக்கூறில் ஒற்றை பதிலீடு நிகழ்ந்தால் (C_6H_5X) X- அணு அல்லது தொகுதி வாய்பாடுடைய ஒரே ஒரு விளை பொருள் தான் கிடைக்கும். பென்சீன் மூலக்கூறில் உள்ள இரண்டு ஹைடிரஜன் அணுக்களை வேறு இரண்டு ஒத்த அணுக்களாலோ அல்லது தொகுதிகளாலோ பதிலீடு செய்தால் $C_6H_5\begin{matrix}X\\X\end{matrix}$ வாய்ப்பாடு கொண்ட மூன்று வகை ஐசோமெரிக் சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. இவைகளை ஆர்த்தோ, மெட்டா, பாரா சேர்மங்கள் என்கிறோம்.



(ஆர்த்தோ 1, 2, 1,6) (மெட்டா 1, 3, 1, 5) (பாரா - 1, 4)

இவ்வாறு கிடைக்கும் இரட்டை பதிலீட்டுப் பெறுதியில் பதிலீடு செய்த தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தில் எந்த இடங்களில் இருக்கின்றன என்பதை அறிவதற்குக் கையாளப் படும் முறையைத் தான் ஆற்றுப் படுத்துதல் அல்லது நெறிப் படுத்துதல் என்கிறோம்.

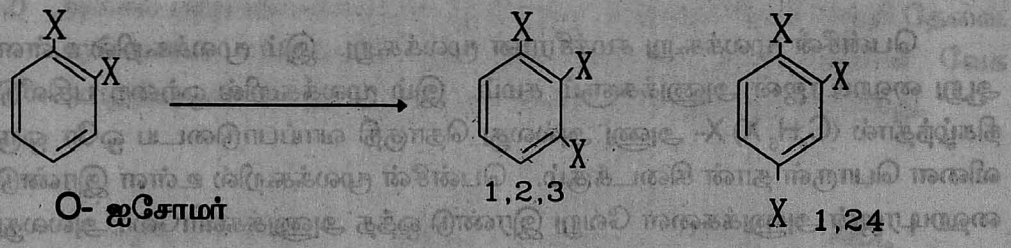
1) *கார்னர் தனி முறை* (Korners Absolute Method)

இம்முறையில் ஒத்த தொகுதிகள் கொண்ட இரு பதிலீட்டுச் சேர்மத்தை முப் பதிலீட்டுச் சேர்மமாக மாற்றுவதை அடிப்படையாகக் கொண்டது.

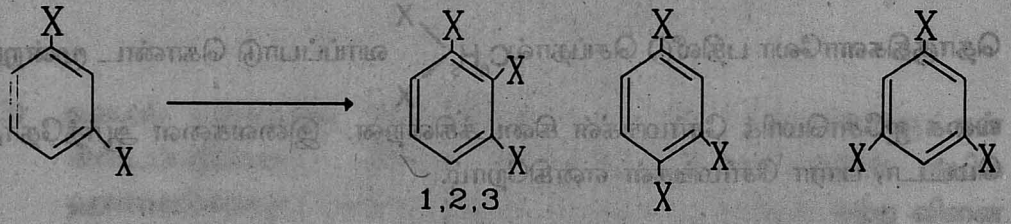
P- ஐசோமர் ஒரு முப்பதிலீட்டுச் சேர்மத்தையும்

O- ஐசோமர் இரண்டு முப்பதிலீட்டுச் சேர்மத்தையும்

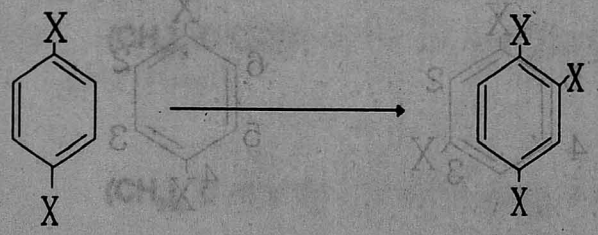
m- ஐசோமர் மூன்று முப்பதிலீட்டுச் சேர்மத்தையும் தருகிறது



O- ஐசோமர்

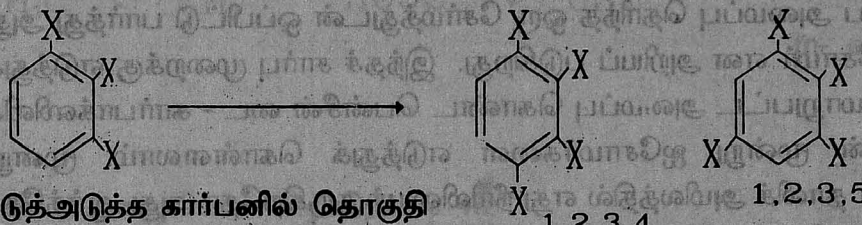


m- ஐசோமர்



P- ஐசோமர்

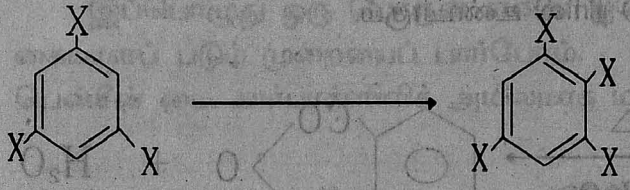
முப்பதிலீட்டுச் சேர்மத்தை நான்கு பதிலீட்டுச் சேர்மமாக மாற்றி முப்பதிலீட்டுச் சேர்மம் எது எனக் கண்டறியலாம்.



அடுத்அடுத்த கார்பனில் தொகுதி உள்ள அமைப்பு (1, 2, 3 Adjacent)

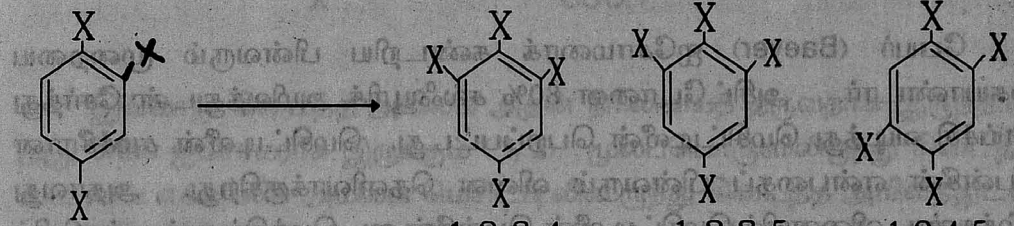
1,2,3,4

1,2,3,5



சமச்சீரான் அமைப்பு 1, 3, 5

1,2,3,5



(சமச் சீரற்றது 1, 2, 4)

1,2,3,4

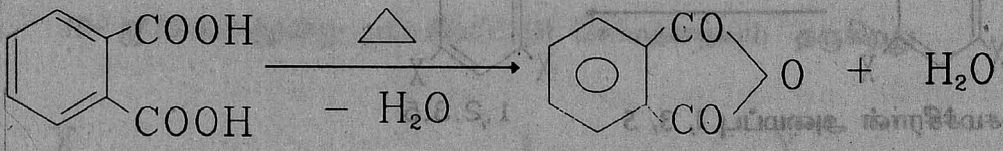
1,2,3,5

1,2,4,5

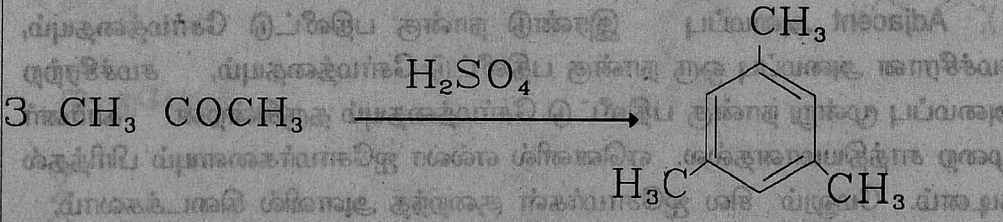
Adjacent அமைப்பு இரண்டு நான்கு பதிலீட்டு சேர்மத்தையும், சமச்சீரான அமைப்பு ஒரு நான்கு பதிலீட்டு சேர்மத்தையும், சமச்சீரற்ற அமைப்பு மூன்று நான்கு பதிலீட்டு சேர்மத்தையும் தருகின்றன. கார்னர் முறை சாத்தியமானதல்ல. ஏனெனில் எல்லா ஐசோமர்களையும் பிரித்தல் கடினம். மேலும் சில ஐசோமர்கள் குறைந்த அளவில் கிடைக்கலாம்.

ஒப்பீட்டு முறை (Relative Method)

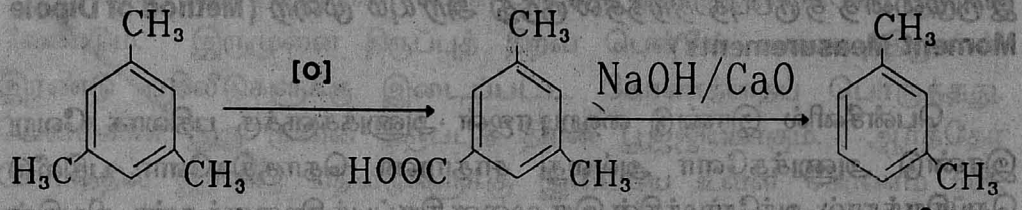
இந்த முறையில் எந்த சேர்மத்தில் இருக்கும் பதிலீடு பெற்ற தொகுதிகளின் இடங்களை கண்டறிய வேண்டுமோ அந்தச் சேர்மத்தின் அமைப்பை அமைப்பு தெரிந்த ஒரு சேர்மத்துடன் ஒப்பிட்டு பார்த்து அது என்ன ஐசோமர் என அறியப் படுகிறது. இந்தச் சார்பு முறைக்கு எடுத்துக் காட்டாக மாறுபட்ட அமைப்பு கொண்ட பென்சீன் டை - கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தின் மூன்று ஐசோமர்களை எடுத்துக் கொள்ளலாம். மூன்று வகையான தாலிக் அமிலத்தில் எது நீரிலியைத் தருகிறதோ அது ஆர்த்தோ ஐசோமராக இருக்க வேண்டும். அமிலத்தில் இரண்டு COOH தொகுதிகள் அருகில் இருந்தால் தான் (1,2) நீரிலி உண்டாகும்.



பேயர் (Baeyer) ஐசோமரைக் கண்டறிய பின்வரும் முறையை கையாண்டார். அசிட்டோனை 80% சல்ஃயூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்து மெசிட்டிலீன் பெறப்பட்டது. மெசிட்டிலீன் சமச்சீரான பென்சீன் என்பதைப் பின்வரும் வினை தெளிவாக்குகிறது. அதாவது கீழ்க்கண்ட வினையில் மெசிட்டிலீன், பென்சீன் டை மெத்தில் கார்பாக்ஸிலிக் அமிலமாக மாற்றப்பட்டு பின் m-ஜைலினாக மாறுகிறது.



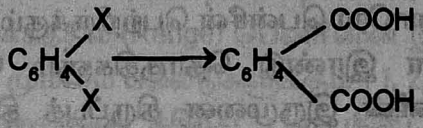
மெசிட்டிலீன்



m- ஜைலின்

m- ஜைலினின் தொதிநிலை 412°

இப்பொழுது ஒரு பொருள் என்ன ஐசோமர் என்பதைக் கண்டறிய கையாளப் படும் முறையைப் பார்போம். எடுத்துக் கொண்ட பொருள் பென்சீன் டை கார்பாக்ஸிலிக் அமிலமாக மாற்றப் படுகிறது.



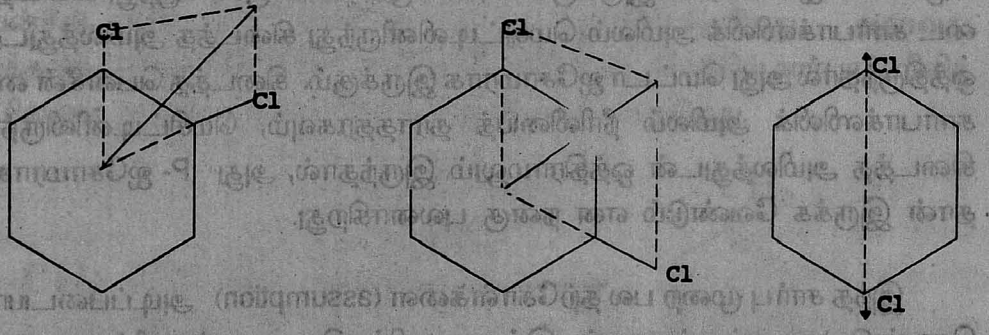
இவ்வாறு கிடைத்த அமிலம் அதன் நீரிலியைத் தருவதாக இருந்தால் அது ortho ஐசோமராக இருக்கும் (1, 2). மூலப்பொருளிலிருந்து கிடைத்த டை கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் மெசிட்டிலினிருந்து கிடைத்த அமிலத்துடன் ஒத்திருந்தால் அது மெட்டா ஐசோமராக இருக்கும். கிடைத்த பென்சீன் டை கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் நீரிலியைத் தராததாகவும், மெசிட்டினிலிருந்து கிடைத்த அமிலத்துடன் ஒத்திராமலும் இருந்தால், அது P- ஐசோமராகத் தான் இருக்க வேண்டும் என நன்கு புலனாகிறது.

இந்த சார்பு முறை பல தற்கோள்களை (assumption) அடிப்படையாக கொண்டு அமைந்துள்ளதால் இம்முறையில் சில சமயங்களில் தவறான முடிவுகளுக்கு வர நேரிடும். கார்னர் முறை அறி முறை அடிப்படையில் செயல் படுவதால் அது சார்பு முறையை விடச் சிறந்தது. எனினும் கார்னர் முறையை நடைமுறையில் செயலாற்றுவதில் சிரமம் உள்ளது.

இருமுனைத் திருப்புத் திறத்திலிருந்து அறியும் முறை (Method of Dipole Moment Measurements)

பென்சீனில் இரண்டு ஹைடிரஜன் அணுக்களுக்கு பதிலாக வேறு இரண்டு அணுக்களோ அல்லது சாதாரண தொகுதிகளோ பதிலீடு செய்திருந்தால், அச்சேர்மத்தின் இரு முனை திருப்புத் திறனைக் கண்டறிவதின் மூலம் அது என்ன ஐசோமர் என அறியலாம். எடுத்துக் காட்டாக டை குளோரோ பென்சீனின் மூன்று ஐசோமர்களை இம்முறை மூலம் கண்டறியலாம். குளோரோ பென்சீனில் C-Cl பிணைப்பின் இரு முனைத் திருப்புத் திறன் 1. 55D. இதிலிருந்து O, m, P டைகுளோரோ பென்சீன்களின் இருமுனைத் திருப்புத் திறன் கணக்கிடப் படுகிறது.

டைகுளோரோ பென்சீனின் கண்டறியப் பட்ட இருமுனை திருப்புத் திறன் எந்த ஐசோமர் சேர்மத்திற்குக் கணக்கீடு செய்யப் பட்ட இருமுனைத் திருப்புத் திறனுடன் ஒத்து இருக்கிறதோ அந்த ஐசோமரின் அமைப்பை எடுத்துக் கொண்ட டை குளோரோ பென்சீன் பெற்றிருக்கும். பென்சீனில் பதிலீடு செய்யப் பட்டுள்ள இரண்டு தொகுதிகளும் நேர்கோட்டுத் தொகுதிகளாகவும், அவைகளின் இருமுனை திருப்புத் திறன் சமமான அளவில் எதிர் எதிராக செயல் படக் கூடியதாகவும் இருந்தால் தான் P- டை பதிலீட்டு பென்சீன் பூஜ்ஜிய இருமுனை திருப்புத் திறத்தைப் பெற்றிருக்கும்.



	ஆர்த்தோ	மெட்டா	பாரா
கணக்கிடப் பட்ட மதிபபு	2.68D	1.55D	0
கண்டறியப்பட்ட மதிப்பு	2.30D	1.48D	0

பதிலீடுகள் அணுக்களாகவோ அல்லது தொகுதிகளாகவோ இருக்க வேண்டும். இருமுனை திருப்புத் திறன் பென்சீன் வளையத்திலுள்ள இரண்டு பதிலீடுகளுக்கு இடைப்பட்ட கோணத்தைப் பொருத்தது. பென்சீனின் இரு முனை திருப்புத் திறன் பூஜ்ஜியமாகும். ஆர்த்தோ சேர்மத்தில் இரண்டு பதிலீடுகளுக்கு இடையே உள்ள கோணம் 60°, மெட்டா சேர்மத்தில் இது 120°, பாரா சேர்மத்தில் இரண்டு பதிலீடுகளும் ஒரே தொகுதியாக இருந்தால் இருமுனை திருப்புத் திறன் பூஜ்ஜியம். ஆர்த்தோ ஐசோமரின் இருமுனை திருப்புத் திறன் அதிகம். மெட்டா ஐசோமரின் இருமுனை திருப்பத் திறன் சற்று குறைவு. டை நைட்ரோ பென்சீனின் மூன்று ஐசோமர்களில் ஆர்த்தோ 6.0D, மெட்டா 3.8D, பாரா 0D

இன்றைய நிலையில் மிகவும் நம்பிக்கையும், எளிமையும் உள்ள முறை புற சிவப்பு நிறமாலை முறையே. (Infrared Spectrum) இதனால் வளையத்தில் உள்ள பதிலீட்டின் இடத்தைக் கண்டறிய முடியும். புறச்சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலையில் (Infrared Absorption Spectrum) 2000லிருந்து 1600 செ.மீ உட்பட்ட நெடுக்கத்தில் (Range) பென்சீனின் இரட்டைப் பதிலீடுகளுக்கும் (1, 2 - 1, 3 - 1, 4) மும்மை பதிலீடுகளுக்கும் (1, 2, 3 - 1, 2, 4 - 1, 3, 5) உரித்தான உட்கவர் நிறமாலை கிடைக்கிறது. பல பதிலீட்டுச் சேர்மங்களின் உட்கவர் நிறமாலையை முன்னதாக அறிந்து அவைகளின் உட்கவர் நிறமாலை எந்த நெடுக்கத்தில் இருக்கிறது என்பதை வரை கோட்டில் வரைந்து பின் கொடுக்கப் பட்ட சேர்மத்தின் பதிலீடுகளின் இடத்தை அவ்வரை கோட்டிலிருந்து கண்டறியலாம். நிரந்தரமாக மின் இருமுனை திருப்புத் திறனை கொண் மூலக்கூறுகள் அல்லது இல்லாத மூலக்கூறுகள் அசைவின் (Vibration) பொழுது இரு முனையை மூலக்கூறில் தோற்றுவிக்ககும். இவ்வாறு உள்ள மூலக்கூறுகள் புற சிவப்பு நிற மாலையைத் தரும்.

ஹாமட் சமன்பாடு (Hammeth Equation)

வினையின் வேகம் அதில் சேர்க்கப் படும் தொகுதியால் மாறுபடுகிறது. டொலுவீனை மிக எளிதாக நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யலாம். ஆனால் பென்சீனையும் நைட்ரோ பென்சீனையும் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்வது மிகக் கடினம். இடைநிலை கொள்கைப் படி (Transition State Theory) வினை வேக மாறிலியின் (Logarithm) திட்ட கிளர்வுகொள் கட்டில்லா ஆற்றலுக்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். (Standard Free Energy of Activation) சம நிலை மாறிலியின் (Logrithm) ஒரு வினையின் திட்ட கட்டில்லா ஆற்றலின்

வேறுபாட்டிற்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். இந்த இரண்டு (Log) மதிப்புகளுக்கிடையே நேர் கோட்டுத் தொடர்பு இருந்தால் திட்ட கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்திற்கு நேர்கோட்டு தொடர்பு இருக்கும். இதை நேர் கோட்டு கட்டில்லா ஆற்றல் தொடர்ப் என்கிறோம். நேர்கோட்டு கட்டில்லா ஆற்றல் தொடர்பு அரோமேட்டிக் சேர்மங்களின் வினையின் வேகத்தைத் தூண்டல் விளைவு (Inductive Effect) மற்றும் உடன் இசைவின் மூலம் (Resonance) விளக்குகிறது. இதை ஹாமட் சமன் பாடு என்கிறோம். இந்த சமன் பாட்டின் மூலம் மெட்டா, பரா இடத்திலுள்ள தொகுதிகளின் வினையைத் தான் விளக்க முடியும். ஏனெனில் இவ்விடங்களில் கொள்ளிட விளைவு இல்லை.

m,p தொகுதிகளைக் கொண்ட பென்சாயிக் அமிலத்தின் அயனியாகும் மாறிலியின் வினைத் தொடரை (reaction series) k என்றும், தொகுதிகளை கொண்ட பீனைல் அசிட்டிக் அமிலத்தின் அயனியாகும் மாறிலியின் வினைத் தொடரை k' என்றும் கொள்வோம். log k' ஐ log kக்கு எதிராக வரை படம் வரையும் பொழுது நேர் கோடு கிடைத்தது. ஆர்த்தோ தொகுதிகளுக்குரிய புள்ளிகள் நேர் கோட்டில் அமையவில்லை.

$$\log k' = \rho \log k + C \quad \text{.....(1)}$$

ρ என்பது நேர்கோட்டின் சரய்வு Slope C என்பது குறுக்கீடு (intercept) தொகுதிகள் இல்லையெனில் மேற்கண்ட சமன் பாட்டை கீழ்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\log k_o' = \rho \log k_o + C \quad \text{.....(2)}$$

சமன்பாடு (1) லிருந்து (2) ஐ கழிக்கும் பொழுது C நீக்கப் படுகிறது.

$$\log k'/k_o = \rho \log k/k_o$$

எல்லா இணை வினைத் தொடர்களுக்கும் மேற்கண்ட சமன்பாட்டை எழுதலாம். ஹாமட் தொகுதிகளை கொண்ட பென்சாயிக் அமிலம் அயனியாவதைத் (நீரில் 25°c ல்) திட்ட வினையாக எடுத்துக் கொண்டார். இதிலிருந்து அதிகமான அயனியாக்கும் மாறிலிகள் மிக துல்லியமாகக் கணக்கிடப் பட்டன. ஹாமட்டின் புதிய மாறிலி σ.

σ = log [K-தொகுதிகளைக் கொண்ட பென்சாயிக் அமிலம்/K-பென்சாயிக் அமிலம்

சமநிலை மாறிலி (K) (equilibrium constant) வேக மாறிலி K (rate constant) தொடர்புள்ள எந்த ஒரு வினைக்கும் (i) $\log k/k_0 = \sigma_p$ (ii) $\log k/k_0 = \sigma_p$ இதுவே ஹாமட் சமன்பாடு. σ மதிப்பை $\log k/k_0$ விலிருந்து கணக்கிடலாம். σ என்பது தொகுதி மாறிலி (group constant or substituent constant) அது வினையின் தன்மையைப் பொருத்த தல்ல.

m,p தொகுதிகளின் முனைவு விளைவுகளை (polar effects) அளவிட இந்த மாறிலி உதவுகிறது. அதாவது தொகுதிகளின் எலக்ட்ரான் கவரும் தன்மையையும், எலக்ட்ரான் வெறுக்கும் தன்மையையும் இவை குறிக்கின்றன. σ+ தொகுதி எலக்ட்ரான் கவரும் தொகுதி (-I.....அல்லது -R.....) தொகுதி σ– எலக்ட்ரான் வெறுக்கும் தொகுதி (+I.....அல்லது +R.....) ஹைடிரஜனைத் திட்டமாக வைத்து எலக்ட்ரானை வெறுத்தல் மற்றும் எலக்ட்ரானைக் கவருதலை குறிப்பதால் ஹைடிரஜனுக்கு σ வின் மதிப்பு பூஜ்ஜியம்

தொகுதி	σ_m	σ_p	தொகுதி	σ_m	σ_p
$-NH_2$	-0.16	-0.66	-F	0.34	0.06
-Me	-0.07	-0.17	-Cl	0.37	0.23
-E+	-0.04	-0.15	-Br	0.39	0.23
-eH	0.12	-0.37	-I	0.35	0.28
H	0.00	0.00	-CoMe	0.38	0.5
OMe	0.12	0.27	$-NO_2$	0.71	0.78

துருவ விளைவுகள் m-இடத்தை விட p- இடத்தில் அதிகமாக உள்ளன. உப்பிணிகள் விதி விலக்கு.

σ–மதிப்பிலிருந்து தொகுதிகளின் ஆற்றுப் படுத்தும் திறனை அறிய முடிகிறது. para σ மதிப்புகள் அதிக -ve ஆக உள்ளது. NH_2, CH_3 தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தின் வீரியத் தன்மையை அதிகரிப்பதால் எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் எளிதில் பென்சீன் உட்கருவைத் தாக்குகிறது.

NH_2, CH_3- ஆர்த்தோ, பரா ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள். $-COCH_3$ NO_2 தொகுதிகளின் σ_p மதிப்பு σ_m திப்பைவிட அதிகம். இவை பென்சீன் வளையத்தின் வீரியத்தன்மையைக் குறைக்கிறது. எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகளை மெட்டா இடத்திற்கு ஆற்றுப்படுத்துகிறது. ஹாலஜன்கள் பென்சீன் வளையத்தின் வீரியத் தன்மையைக் குறைத்த போதும் σ_pயின் மதிப்பு σ_mன் மதிப்பை விடக் குறைவாக இருப்பதால் புதிய தொகுதிகளை ஆர்த்தோ, பரா இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும்.

தொகுதிகளின் ஆற்றுப் படுத்தும் திறன்

பென்சீன் வளையத்தின் வீரியத் தன்மையையும், புதியதாக வரும் தொகுதிகளின் இருப்பிடத்தையும் பென்சீன் உட்கருவில் ஏற்கனவே உள்ள தொகுதி நிர்ணயிக்கும். எடுத்துக் காட்டாக $-CH_3$ தொகுதி புதிய தொகுதிகளை O', P இடத்திற்கு செலுத்தும் வினை மிக எளிதாக நடைபெறும்.

O,P ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள் : இந்த தொகுதிகள் புதிய தொகுதிகளை O, P இடத்திற்கு அனுப்பும். உப்பிணிகளைத் தவிர மற்ற தொகுதிகள் பென்சீன் உட்கருவின் வீரியத் தன்மையை அதிகரித்து எலக்ட்ரான் கவர் வினைகள் நடைபெறுவதற்கு உதவிபுரிகின்றன. இத் தொகுதிகளை கிளர்வுறச் செய்யும் தொகுதிகள் என்கிறோம். (activating groups) O^-, NH_2, NR_2, OH, OR, NHOR, OCOR, R, Ar உப்பிணிகள்.

m- ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள் : இவை புதிய தொகுதிகளை m-இடத்திற்கு அனுப்பும். பென்சீன் உட்கருவின் வீரியத்தின் தன்மையைக் குறைத்து எலக்ட்ரான் கவர் வினைகள் நடைபெறுவதை தடை செய்கிறது. இத்தொகுதிகள் (deactivating groups) N^+R_3, NO_2, -C N, SO_3H, CHO, COR, COOH, COOR, $CONH_2$.

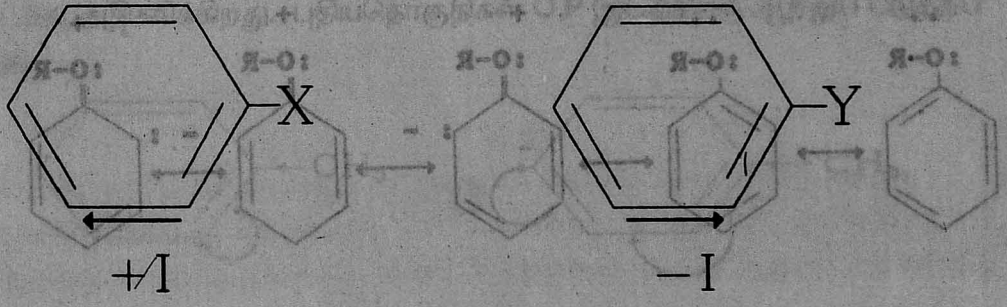
பென்சீனில் நடைபெறும் பதிலீட்டு வினைகள் எலக்ட்ரான் கவர் வினைகள். எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் பென்சீன் வளையத்தில் எங்கு

எலக்ட்ரான் அடர்வு அதிகமாக உள்ளதோ அங்கு தாக்கும். பென்சீன் உட்கருவில் உள்ள எந்தத் தொகுதிகள் (O,P ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள்) பென்சீன் வளையத்தின் எலக்ட்ரான் அடர்வை அதிகரிக்கிறதோ அவை தொடர்ந்து எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை நடை பெற உதவும். பென்சீனை விட, கிடைக்கும் பதிலீட்டுச் சேர்மம் வீரியம் உள்ளதாக இருக்கும். m- ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தின் வீரியத்தன்மையைக் குறைப்பதால் தொடர்ந்து எலக்ட்ரான் கவர் வினைகள் நடைபெறுவதைக் கடினமாக்கும்.

பென்சீன் வளையத்தின் எலக்ட்ரான் அடர்வு எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவு, மீசோமெரிக் விளைவு, தூண்டல் விளைவு இவற்றால் வேறுபடுகிறது. பென்சீன் உட்கருவில் ஏற்கனவே உள்ள தொகுதிகள் எலக்ட்ரான்களை பென்சீன் வளையத்தை நோக்கி தள்ளும் பொழுது மேற்கண்ட விளைவுகளை இவ்வாறு குறிக்கிறோம். (+I, +E, +M) இந்தத் தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தில் O,P இடங்களின் எலக்ட்ரான் அடர்வை அதிகரித்து புதிய தொகுதிகளை O,P இடங்களுக்கு அனுப்புகிறது.

பென்சீன் வளையத்தில் ஏற்கனவே உள்ள தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்திலிருந்து எலக்ட்ரான்களைக் தன்னை நோக்கி இழுக்கும் பொழுது ஏற்படும் விளைவுகளை (-I, -E, -M) விளைவுகள் என்று குறிக்கிறோம்.

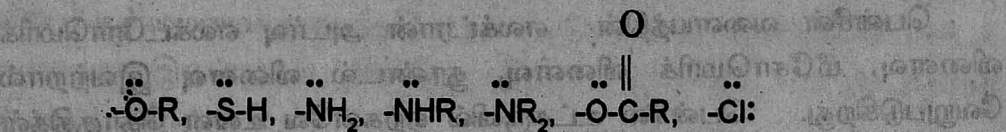
O,P இடங்களிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் தொகுதிகளால் கவரப் படுவதால் இந்த இடங்களில் எலக்ட்ரான் அடர்வு குறைகிறது. m- இடத்தின் எலக்ட்ரான் அடர்வில் எந்த ஒரு மாற்றமில்லை. எனவே புதிதாக வரும் எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் m- இடத்திற்குச் செல்லும். இவ்வாறு வரும் தொகுதியும் எலக்ட்ரான் கவர் தொகுதியாக இருப்பின் பென்சீன் வளையத்தின் வீரியத் தன்மை குறைந்து தொடர்ந்து எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை நடைபெறுவது கடினமாகி விடும்.



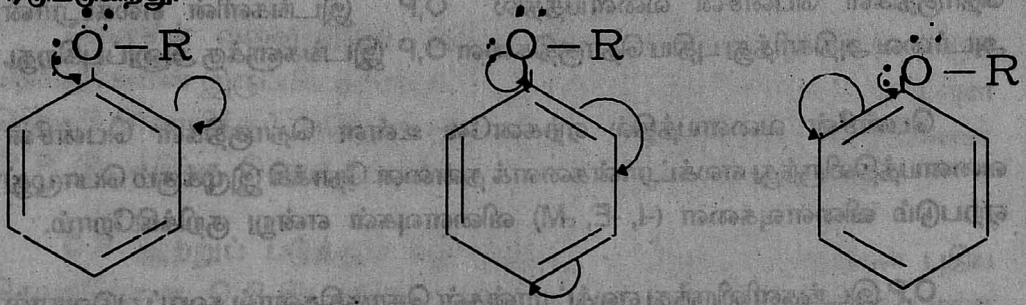
ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட விளைவுகள் வேறுபட்ட திசையில் நடைபெறும் பொழுது எந்த விளைவின் திறன் அதிகமாக உள்ளதோ அதன் படி பதிலீடுகள் புதிய இடங்களை எடுத்துக் கொள்ளும்.

O,P ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதி

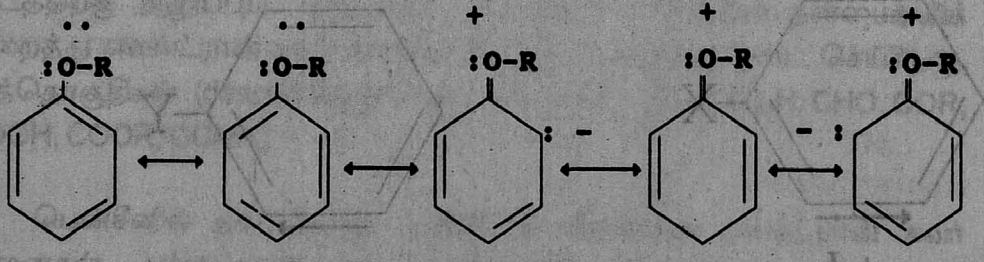
மெத்தில் தொகுதியைத் தவிர பென்சீன் வளையத்திலுள்ள எல்லா O,P ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகளிலும் பிணைப்பிற்கு பயன் படாத இணை எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன.



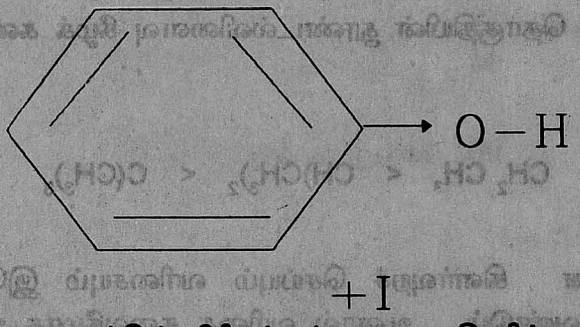
இந்த இணை எலக்ட்ரான்கள் எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவில் ஈடுபடுகிறது.



மேற்கண்ட வாய்ப்பாட்டில் O,P இடங்களின் எலக்ட்ரான் அடர்வு அதிகமாக உள்ளது. எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் O,P இடத்தில் பதிலீடு செய்யப் படும் மெட்டா பதிலீடு நடைபெறாது. இணை எலக்ட்ரான்களின் மூலம் சேர்மத்திற்கு அதிக உடன் இசைவு அமைப்புகளை ஏற்படுத்தும். இந்த விளைவை மீசோமெரிக் விளைவு அல்லது உடன் இசைவு விளைவு என்கிறோம்.



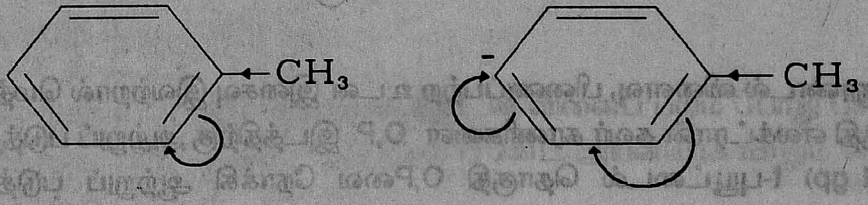
மீசோமெரிக் விளைவு (+M) தொகுதிகளை O,Pவை நோக்கி ஆற்றுப் படுத்தும் மீசோமெரிக் விளைவின் மூலமும் பென்சீன் உட்கருவின் எலக்ட்ரான் அடர்வு O,P இடங்களில் அதிகரிக்கப் பட்டு பென்சீன் வளையம் வீரியத் தன்மை பெறும். மீசோமெரிக் விளைவு நிரந்தர விளைவு. எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவு தற்காலிக விளைவு. இந்த இரண்டு விளைவையும் இயங்குச் சமநிலை விளைவு என்கிறோம். (Tautmeric effect) பீனாலில் உள்ள OH தொகுதி (-I) தூண்டல் விளைவின் மூலம் O,P இடங்களின் எலக்ட்ரான் அடர்வைக் குறைக்கிறது. அதன் விளைவாக m-பதிலீட்டு வினைதான் நடை பெற்றிருக்க வேண்டும். ஆனால் தூண்டல் விளைவை விட (+T) இயங்குச் சமநிலை விளைவு அதிகமாக இருப்பதால் O,P பதிலீட்டு வினை நடைபெறுகிறது.



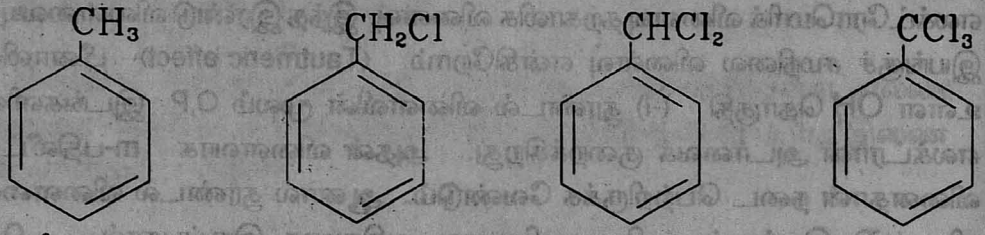
பென்சீன் வளையத்தின் வீரியத்தன்மை அதிகரிப்பதும், குறைவதும் தூண்டல் விளைவு, மீசோமெரிக் விளைவு, எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவு ஆகியவற்றால் ஏற்படுகிறது.

ஆல்கைல் தொகுதியின் விளைவு

பென்சீன் வளையத்தில் உள்ள மெத்தில் தொகுதியில் இணை எலக்ட்ரான்கள் இல்லாததால் மீசோமெரிக் எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவுகள் இல்லை. (+I) தூண்டல் விளைவின் மூலம் O,P இடங்களின் எலக்ட்ரான் அடர்வு அதிகரிக்கிறது. புதியதொகுதிகள் O,P இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தப் படும்.



டொலுவினில் தூண்டல் விளைவு (+I) மெத்தில் தொகுதியிலுள்ள ஹைடிரஜன் அணுக்களை ஹாலஜன் அணுவால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் பொழுது +I தூண்டல் விளைவு -I விளைவாக மாறி m-விளை பொருளின் சதவீதம் அதிகரிக்கிறது.

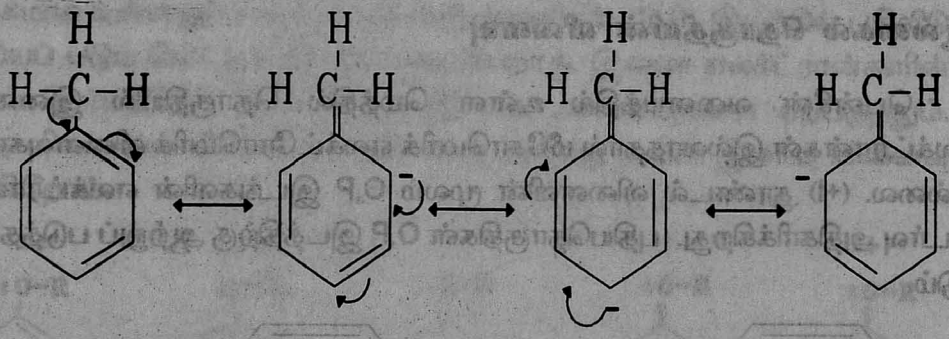


% of m	4	14	34	64

ஆல்கைல் தொகுதியின் தூண்டல்விளைவு கீழ்க் கண்ட வரிசையில் இருக்கும்.

$$CH_3 < CH_2CH_4 < CH)CH_3)_2 < C(CH_3)_3$$

பென்சீனை கிளர்வுறச் செய்யும் வரிசையும் இதே வரிசையில் இருந்திருக்க வேண்டும். ஆனால் வரிசை தலைகீழாக உள்ளது (Hyper conjugative) இவை பிணைப்பற்ற உடன் இசைவால் (no bond resonance) கீழ்க் கண்டவாறு விளக்க இயலும்.

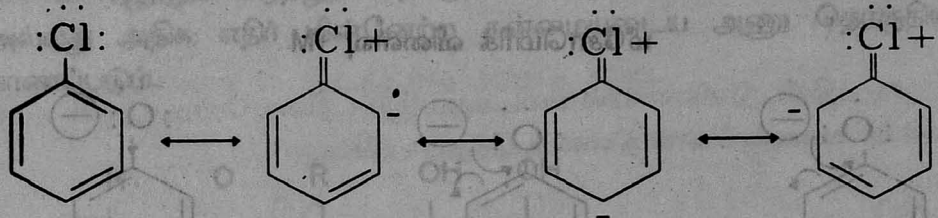


தூண்டல் விளைவு, பிணைப்பற்ற உடன் இசைவு இவற்றால் மெத்தில் தொகுதி எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகளை O,P இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும். (t-butyl gp) t-புயூட்டைல் தொகுதி O,Pவை நோக்கி ஆற்றுப் படுத்தும்

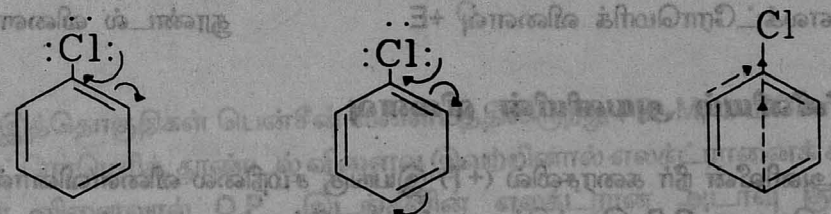
தொகுதியாக குறைந்த அளவு O-ஐசோமரைத் தருவது கொள்ளிடத் தடையினால் என்பதை உணரவேண்டும்.

ஹாலஜனின்ன விளைவு

ஹாலஜன் (+M) விளைவின் மூலம் O,P இடங்களின் எலக்ட்ரான் அடர்வை அதிகரிக்கும் (ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் இருப்பதால்) வலிமையான -I தூண்டல் விளைவினால் O,P இடங்களின் எலக்ட்ரான் அடர்வைக் குறைக்கும்.



மிசோமெரிக் விளைவு +M



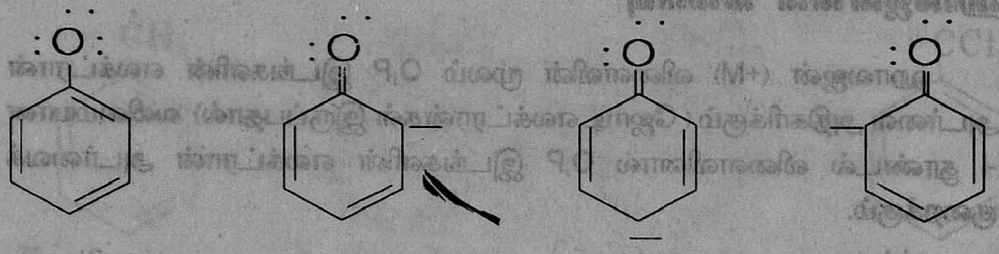
எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவு +E தூண்டல் விளைவு +I

குளோரின் அணு புதிய தொகுதிகளை O,P இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும். ஏனெனில் +M விளைவு -I விளைவை விட அதிகம் என்றாலும், பென்சீனை விட குளோரோ பென்சீனில் எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் நடைபெறுவது கடினம். ஏனெனில் பென்சீனினல் -I தூண்டல் விளைவு இல்லை.

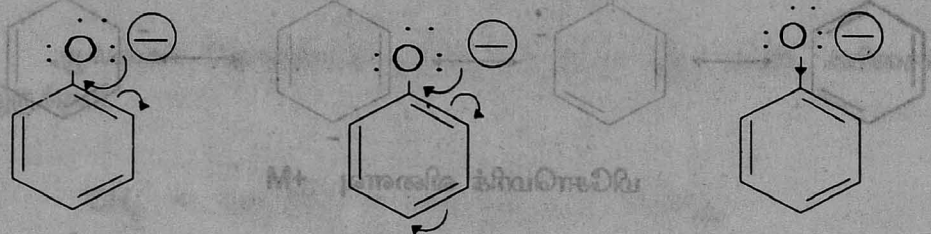
பீனாக்சைடின் விளைவு

பீனால் வலிமை மிகுந்த காரத்துடன் வினைப் படும் போது சோடியம் பீனேட்டைத் தருகிறது. சோடியம் பீனேட் அயனியாக மாறும் பொழுது

பீனாக்ஸைடைத் தருகிறது. பீனாக்ஸைடு அயனியில் (+E, +I, +M) தூண்டல், எலக்ட்ரோமெரிக், மீசோமெரிக் விளைவுகளினால் O,P இடங்களின் எலக்ட்ரான் அடர்வு அதிகரித்து O,P பதிலீட்டு வினை மிக எளிதாக நடைபெறுகிறது.



மீசோமெரிக் விளைவு +M

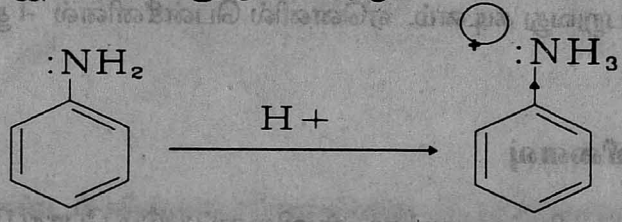


எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவு +E

தூண்டல் விளைவு +I

அனிலீனியம் அயனிமின் விளைவு

அனிலீன் நீர் கரைசலில் (+T) இயங்கு சமநிலை விளைவினால் புதிய தொகுதிகளை O,P இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும். ஆனால் வலிமையான அமிலத்தின் முன் ஏற்படும் மிகுந்த -I தூண்டல் விளைவினால் அனிலீனியம் அயனியில் உள்ள +ve மின்னேற்றம் பென்சீனின் O,P இடங்களிலிருந்து எலக்ட்ரானைக் கவர்ந்து அவ்விடங்களில் எலக்ட்ரான் அடாவைக் குறைத்து பென்சீன் வளையத்தை வீரியத் தன்மையற்றதாக மாற்றி புதிய தொகுதிகளை மெட்டா இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும்.



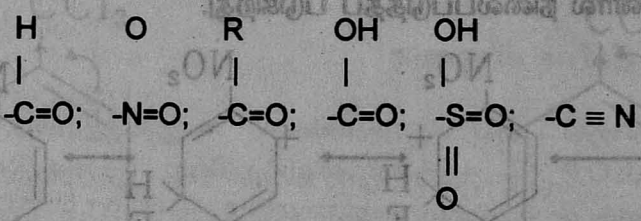
+T விளைவினால் O,P ஆற்றுப் படுத்தும்

வலிமையான -I தூண்டல் விளைவு -m ஆற்றுப் படுத்தும்.

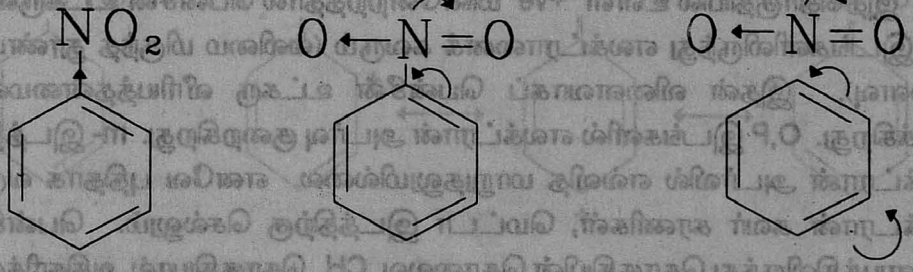
அனிலீனில் உள்ள இணை எலக்ட்ரான் அமிலத்தின் H+ அயனியுடன் சேர்ந்து அனிலீனியம் அயனியாக மாறும் பொழுது எலக்ட்ரோமெரிக், மீசோமெரிக் விளைவுகள் இல்லை. -I தூண்டல் விளைவு மட்டும் (NH_3) உண்டு. m-ஐசோமருடன் சிறிதளவு O,P ஐசோமரும் கிடைக்கும். ஏனெனில் அனிலீன் வலிமை குறைந்த காரமாக இருப்பதால் சிறிதளவு அனிலீன் O,P ஐசோமர்களைத் தரும்.

m- ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள்

m- ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகளில் +ve மின்னேற்றம் இருக்கும் அல்லது அதிக எதிர் மின்னேற்ற தன்மையுடைய அணு தொகுதியில் காணப்படும்.

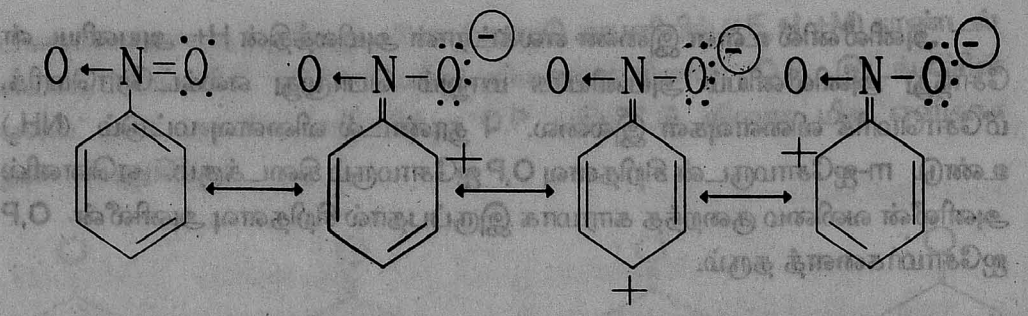


இத்தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்திலிருந்து (-E, -M, -I) மீசோமெரிக், எலக்ட்ரோமெரிக், தூண்டல் விளைவு இவற்றினால் எலக்ட்ரானைக் கவரும். அதன் விளைவால் O,P இடங்களின் எலக்ட்ரான் அடர்வு குறைந்து பென்சீன் கிளர்வற்றதாக மாறுகிறது. m- இடத்தின் எலக்ட்ரான் அடர்வில் மாற்றமில்லாததால் எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் m-இடத்தில் ஆற்றுப் படுத்தப் படுகின்றன.



-I தூண்டல் விளைவு

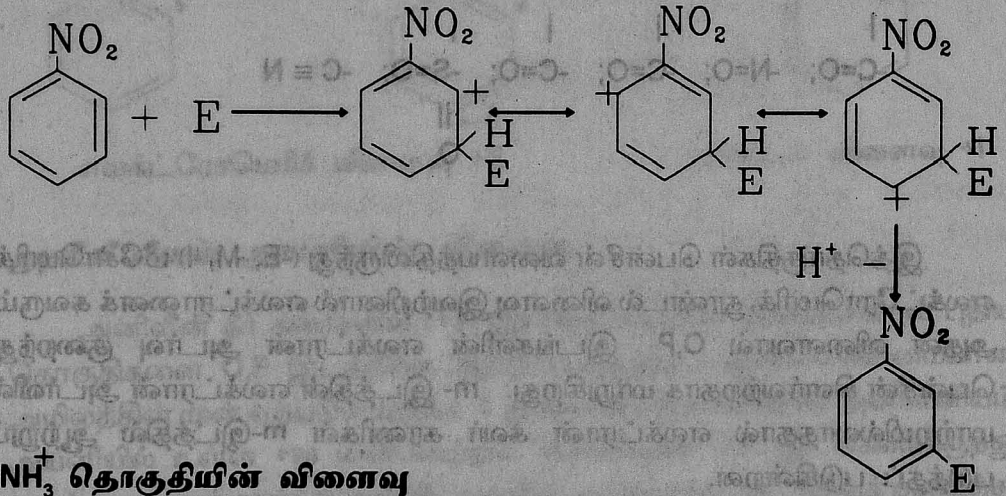
எலக்ட்ரோமெரிக் விளைவு -E



மீசோமெரிக் விளைவு +M

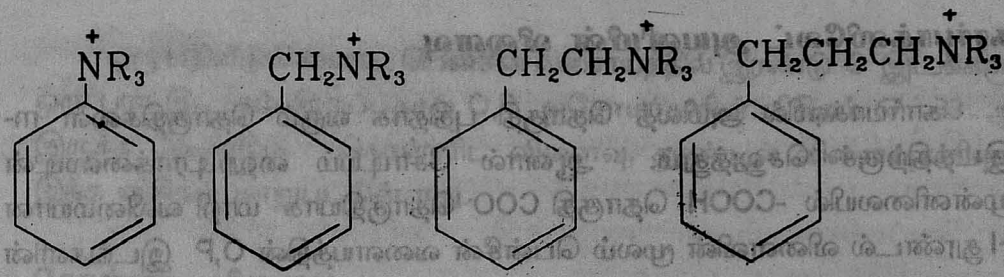
எல்லா m- ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகளுக்கும் மேற்கண்ட விளைவுகள் பொருந்தும்.

m- பதிலீட்டு வினையில் கிடைக்கும் இடைநிலை சேர்மம் அதிக உடன் இசைவு அமைப்பினால் நிலைப்படுத்தப் படுகிறது.



NH_3^+ தொகுதிமின் விளைவு

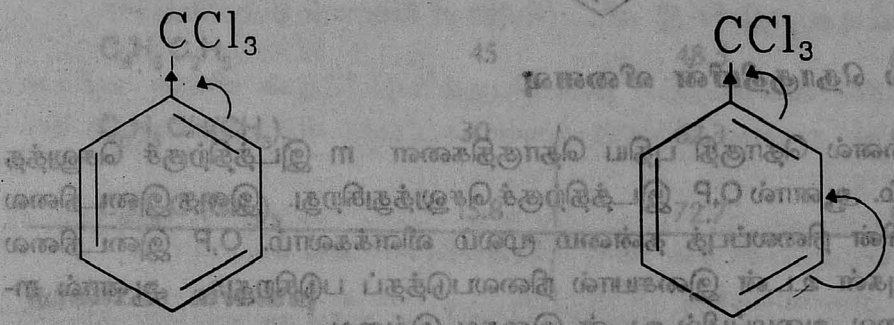
இத்தொகுதியில் உள்ள +ve மின்னேற்றத்தால் பென்சீன் உட்கருவின் O,P இடங்களிலிருந்து எலக்ட்ரானைக் கவரும் (வலிமை மிகுந்த தூண்டல் விளைவு). இதன் விளைவாகப் பென்சீன் உட்கரு வீரியத்தன்மையை இழக்கிறது. O,P இடங்களில் எலக்ட்ரான் அடர்வு குறைகிறது. m- இடத்தில் எலக்ட்ரான் அடர்வில் எவ்வித மாறுதலுமில்லை. எனவே புதிதாக வரும் எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள், மெட்டா இடத்திற்கு செல்லும். பென்சீன் வளையத்திலிருந்து தொகுதியின் தொலைவு CH_2 தொகுதியால் அதிகரிக்கும் பொழுது கிடைக்கும் m விளைபொருளின் அடர்வு குறைகிறது.



% of m			
100	88	19	5

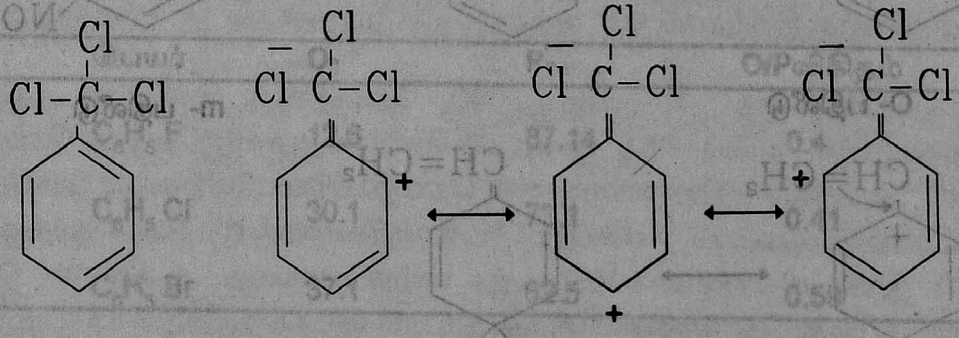
$-CCl_3$ தொகுதியின் விளைவு

$-CCl_3$ தொகுதி வலிமை மிகுந்த தூண்டல் விளைவினால் (-I) புதிதாக வரும் தொகுதிகளை m- இடத்திற்கு அனுப்புகிறது.



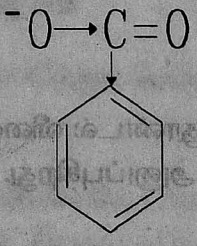
(-I தூண்டல் விளைவு)

பிணைப்பில்லா உடன் இசைவினாலும் $-CCl_3$ தொகுதி புதிய தொகுதியை m- இடத்திற்கு செலுத்தும்.



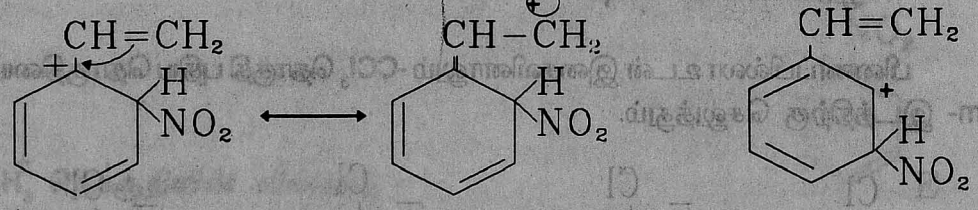
கார்பாக்ஸிலேட் அயனியின் விளைவு

கார்பாக்ஸில் அமிலத் தொகுதி புதிதாக வரும் தொகுதிகளை m-இடத்திற்குச் செலுத்தும். ஆனால் சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடின் முன்னிலையில் -COOH தொகுதி COO^- தொகுதியாக மாறி வலிமையான +I தூண்டல் விளைவின் மூலம் பென்சீன் வளையத்தின் O,P இடங்களின் எலக்ட்ரான் அடர்வை அதிகரித்து புதிய தொகுதியை O,P இடத்திற்குச் செலுத்துகிறது.

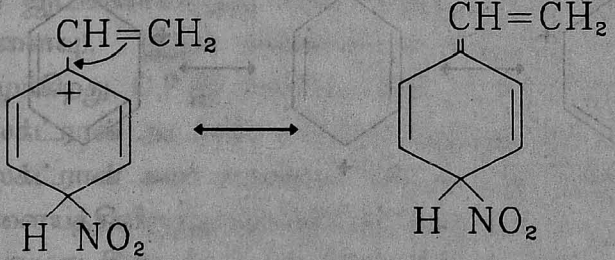


வினைல் தொகுதியின் விளைவு

வினைல் தொகுதி புதிய தொகுதிகளை m இடத்திற்குச் செலுத்த வேண்டும். ஆனால் O,P இடத்திற்குச் செலுத்துகிறது. இதை இடைநிலை அமைப்பின் நிலைப்புத் தன்மை மூலம் விளக்கலாம். O,P இடைநிலை அமைப்புகள் உடன் இசையால் நிலைபடுத்தப் படுகிறது. ஆனால் m-இடைநிலை அமைப்பில் உடன் இசைவு இல்லை.



O- பதிலீடு m- பதிலீடு



O,P ஐசோமர்களின் விகிதம்

ஒரு பதிலீடு கொண்ட பென்சீன் வளையத்தில் இரண்டு O இடங்களும் ஒரு பரா இடமும் இருப்பதால் O,P ஐசோமர்களின் விகிதம் 67 : 33 ஆக இருக்க வேண்டும். கொள்ளிட விளைவு, தூண்டல் விளைவுகளினால் இந்த விகிதம் மாறுபட்டுள்ளது.

கொள்ளிட விளைவு

பென்சீன் உட்கருவில் உள்ள தொகுதியின் அளவு அதிகரிக்கும் பொழுது O- ஐசோமரின் சதவீதம் குறைவாகக் கிடைக்கிறது.

சேர்மத்தின் பெயர்	O-சதவீதம்	P-சதவீதம்	O/P விகிதம்
$C_6H_5CH_3$	58.5	37.2	1.57
$C_6H_5C_2H_5$	45	48.5	0.93
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	30	62.3	0.48
$C_6H_5C(CH_3)_3$	15.8	72.7	0.22

தூண்டல் விளைவு

புளூரோ, குளோரோ, புரோமோ பென்சீன்கள் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யப் படும் பொழுது கீழ்க் கண்ட முடிவுகள் கிடைத்தன. இதிலிருந்து தூண்டல் விளைவும் பதிலீட்டு வினைகளில் பெரும் பங்கு வகிப்பது தெரிகிறது.

பெயர்	O-	P-	O/Pவிகிதம்
C_6H_5F	12.6	87.14	0.4
C_6H_5Cl	30.1	73.1	0.41
C_6H_5Br	37.1	62.5	0.59

கொள்ளிட விளைவு மட்டும் O/P விகிதத்தை நிர்ணயம் செய்யும் எனக் கொண்டால் ஹாலஜன்களின் பருமனளவு அதிகரிக்கும் பொழுது O/P

விகிதம் குறைந்து கொண்டே வரவேண்டும். இங்கு O/P விகிதம் அதிகரித்திருப்பது தூண்டல் விளைவினால் (-I) மட்டுமே ஆகும். O-இடத்திலிருந்து எலக்ட்ரான் ஹாலஜனால் கவரப் படுவதால் O- சதவிகிதம் குறைகிறது. எலக்ட்ரான் கவரும் தன்மையின் வரிசை F > Cl > Br. இது தவிர வெப்பநிலையும், கரைப்பானும் O,P சதவீதத்தை மாற்றுகிறது.

வெப்பநிலை	P- சதவீதம்	O-சதவீதம்	m-சதவீதம்	O/Pவிகிதம்
0° C	52.5	45	2.5	0.86
100° C	73	17	10	0.23

அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு விட (Rules of Aromatic Substitution)

பென்சீன் வளையத்தில் நடைபெறும் பதிலீட்டின் வினை வழியை விளக்கப் பல அனுபவ விதிகள் உருவாக்கப் பட்டன். அவைகளுள் சில பின்வருமாறு.

1) *க்ரம-பிரவ்ன்-கிப்சன் விதி* (Crum-Brown and Gibson rule)

பென்சீன் வளையத்தில் முன்பே இருக்கும் அணு அல்லது தொகுதியை X- எனக் கொண்டால். அதன் ஹைடிரஜன் சேர்மம் HX ஆகும். HXஐ ஒரே படியில் எளிதாக HXO என்ற சேர்மமாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்ய முடியுமானால் X என்ற தொகுதி அல்லது அணு m-ஆற்றுப் படுத்தும் தன்மை பெற்றதாக இருக்கும். எளிதாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்ய முடியாத தொகுதியாக இருந்தால் O,P ஆற்றுப் படுத்தும் தன்மை பெற்றிருக்கும்.

உதாரணமாக, X என்பது NO_2 தொகுதியாக இருந்தால் அதன் ஹைடிரஜன் சேர்மம் HNO_2 இதை மிக எளிதாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து HNO_3 அமிலமாக மாற்ற முடியும். NO_2 தொகுதி புதிய பதிலீடுகளை மெட்டா இடத்திற்கு அனுப்பும். Xஎன்பது OHதொகுதியானால் HX; நீரைக் குறிக்கும் H_2O இதை மிக எளிதாக H_2O_2 ஆக மாற்ற முடியாது. ஆகையால் OH தொகுதி புதிய தொகுதிகளை ஆர்த்தோ, பரா இடத்திற்கு அனுப்பும். இந்த விதிக்கு சில விலக்குகளும் உள்ளன. மேற்கோளாக CH_3 தொகுதியின் ஹைடிரஜன் சேர்மம் CH_4. இது மிக எளிதாக நேரடியாக CH_3OH ஆக

ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யலாம். CH_3 தொகுதி மெட்டா ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதியாக இருக்க வேண்டும். ஆனால் அது O,P ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதியாக உள்ளது.

தொகுதி	HX	HXO	ஆக்ஸிஜனேற்றம்	ஆற்றுப்படை
$-CH_3$	CH_4	CH_3OH	எளிதன்று	O+P
-OH	H_2O	H_2O_2	எளிதன்று	O+P
$-NO_2$	HNO_2	HNO_3	எளிது	m
$-NH_2$	NH_3	NH_2OH	எளிதன்று	O+P
-COOH	HCOOH	H_2CO_3	எளிது	m
$-SO_3H$	H_2SO_3	H_2SO_4	எளிது	m

2) ஹாமிக் - இல்லிங் ஒர்த் விதி (Hammnick-Illingworth rule)

முதலில் பதிலீடு செய்யப் பட்ட தொகுதி XY எனக் கொண்டால் C_6H_5-XY வாய்பாடுடைய பென்சீன் பெறுதியில் Xஐ விட Y என்பது தனிம வரிசை அட்டவணையில் அதிக தொகுதி எண்ணைப் பெற்றிருப்பின் (higher group) அல்லது இரண்டும் ஒரே தொகுதியில் இருந்தால் Xஐ விட Y குறைந்த அணு எடையைப் பெற்றிருப்பின் பதிலீட்டிற்காக வரும் இரண்டாவது தொகுதி பென்சீன் வளையத்தில் m- இடத்தில் பதிலீடு அடையும். XY ஒரு தனி அணுவாக இருந்தால் ஆற்றுப் படுத்தும் தன்மை O,P ஆக இருக்கும்.

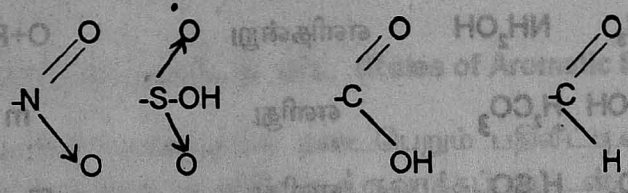
-XY	X- தனிம வரிசை அட்டவணையில் தொகுதி எண்	Y- தனிம வரிசை அட்டவணையில் தொகுதி எண்	ஆற்றுப் படுத்தும் தன்மை
$-CH_3$	C (IV)	H(I)	O,P
$-NO_2$	N(V)	d(VI)	m
-Cl	Cl(VII)	-	O,P

விதிவிலக்கு -NO நைட்ரோசோ தொகுதி புதிய தொகுதிகளை O,P இடத்திற்கு அனுப்பும்.

3) வோர்லாண்டர் விதி (Vorlander's rule)

இவ்விதிப் படி C_6H_5Xல் X என்ற தொகுதி நிறைவுறாத தொகுதியாக இருந்தால் புதிய தொகுதிகளை m-இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும். நிறைவுற்ற தொகுதியாக இருந்தால் **புதிதாக வரும் தொகுதிகள்** O,P இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும்.

m- ஆற்றுப் படுத்தும் **தொகுதிகள்**



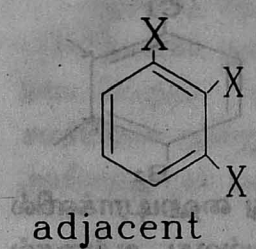
O,P ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள்

$-CH_3$, -OH, $-NH_2$, -Cl, -Br, -I, $-C_2H_5$, $-CH_2Br$, $-OCH_3$

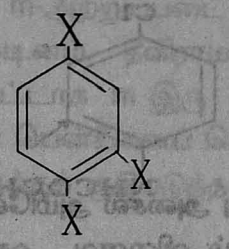
$-CCl_3$ நிறைவுற்ற தொகுதியாக இருந்த போதிலும் புதிய தொகுதிகளை மெட்டா இடத்திற்கு அனுப்பும். இந்த விதிக்கு விதிவிலக்கு இத்தொகுதி -CH=CHCOOH தொகுதி நிறைவுறாததாக இருந்தபோதிலும் புதிய தொகுதிகளை O,P இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும்.

வோர்லாண்டர் மற்றும் ஃபுலூர்சிம் (Flurscheim- 1902) சேர்ந்து மேற்கண்ட விதியை மாற்றி அமைத்தனர். X- தொகுதி நேர் மின்னேற்றத்தை பெற்றிருந்தால் புதிய தொகுதிகளை மெட்டா இடத்திற்கும் எதிர் மின்னேற்ற முடையதாக இருந்தால் வரும் தொகுதியை இடத்திற்கும் O,P ஆற்றுப் படுத்தும்.

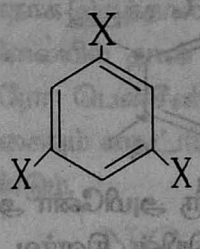
மூன்று பதிலீட்டுச் சேர்மங்களின் மூன்று ஐசோமர்கள் உள்ளது. அவையாவன. சமச்சீரான அமைப்பு, சமச்சீரற்ற அமைப்பு, மற்றும் அடுத்தடுத்த அமைப்பு.



அடுத்தடுத்து



சமச்சீரற்றது

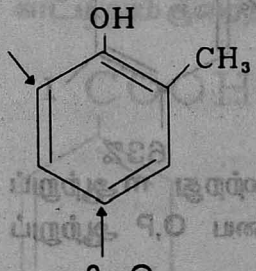


சமச்சீரானது

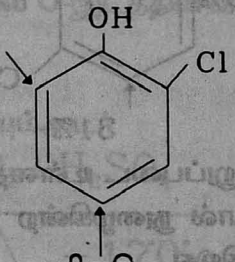
பென்சீன் வளைத்தில் இரண்டு இடத்தில் இணைந்திருக்கும் தொகுதியின் தன்மையையும் இடத்தையும் பொருத்து மூன்றாவது பதிலீடு நடைபெறும் இடத்தை அறியலாம். இரண்டு O,P ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள் ஒன்றுக்கொன்று O அல்லது P இடத்தில் இருப்பின் அத்தொகுதிகளின் ஆற்றுப் படை வலிமை வரிசை வருமாறு.

$O^- > NH_2 > OH > I > Br > Cl > F > CH_3$

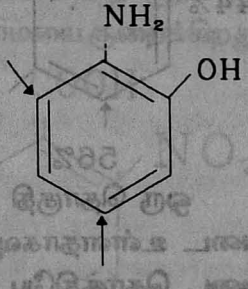
இவ் உறவை பின்வரும் எடுத்துக் காட்டிலிருந்து காணலாம். அம்புக்குறி அதிக பதிலீடு நடை பெறும் இடத்தை குறிக்கிறது.

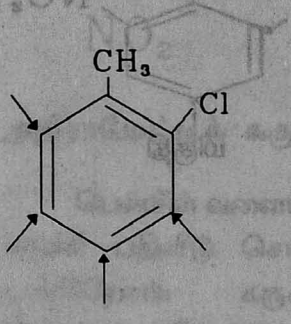


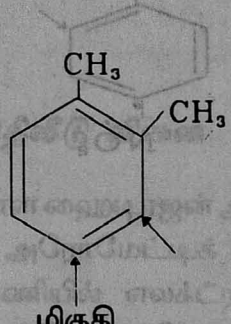
மிகுதி



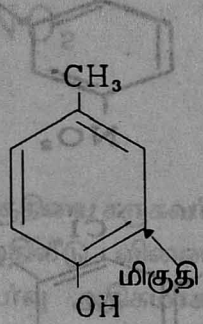
மிகுதி

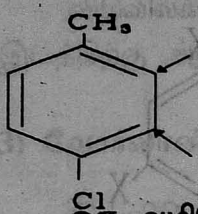


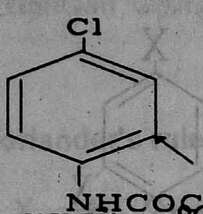


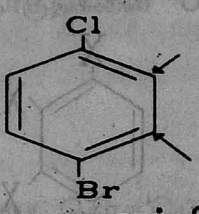


மிகுதி



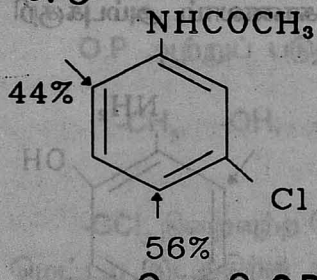


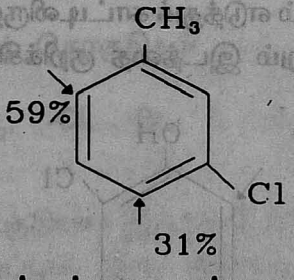


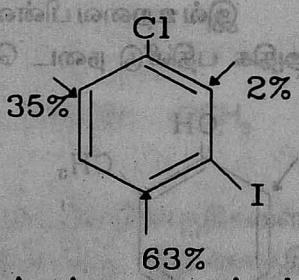


ஒரு அமினோ அல்லது அசைல் அமினோ அல்லது ஹைடிராக்ஸில் தொகுதியின் கிளர்வு ஏற்றும் விளைவு. ஹாலஜன் அல்லது ஆல்கைல் தொகுதியை காட்டிலும் மிக அதிகமாக இருப்பதால் அமினோ அல்லது ஹைடிராக்ஸில் தொகுதிகள் இருந்தால் அவைதான் இனி நுழையும் தொகுதிகளை ஆற்றுப் படுத்தும்.

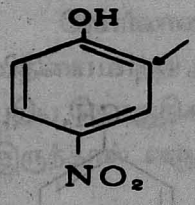
இரண்டு O,P ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள் ஒன்றுக் கொன்று m-இடத்தில் இருந்தால் புதிய பதிலீடு இரண்டு இடங்களில் நுழையும். அந்த இடங்கள் ஏற்கனவே இருக்கின்ற தொகுதி ஒன்றுக்கு O-இடத்திலும் மற்ற தொகுதிக்கு பரா இடத்திலும் அமையும். இரண்டு தொகுதிகளுக்கும் பொதுவான O-இடத்தில் பதிலீடு நுழைவதில்லை. இதைக் கீழ்கண்ட எடுத்துக் காட்டால் விளக்கலாம்.

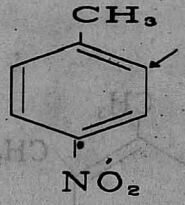


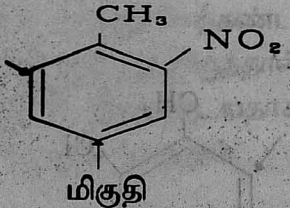


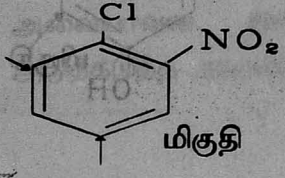


ஒரு தொகுதி O,P ஆற்றுப்படை உள்ளதாகவும் மற்றது m ஆற்றுப் படை உள்ளதாகவும் இருந்தால் நுழைகின்ற தொகுதியை O,P ஆற்றுப் படை தொகுதியே நிர்ணயிக்கிறது.

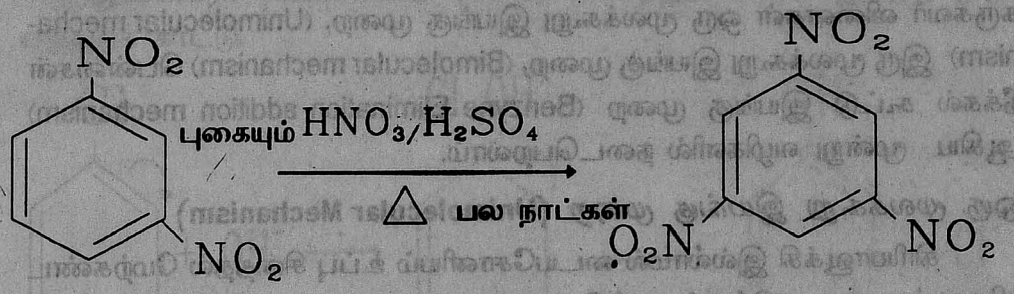




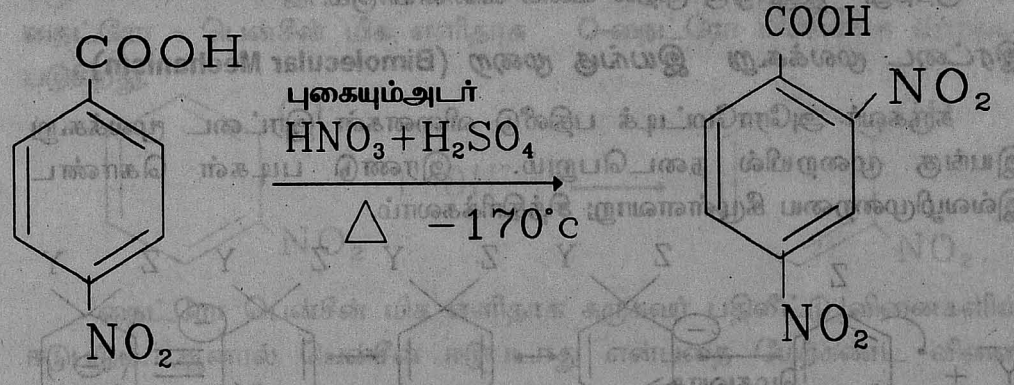




இரண்டு தொகுதிகளும் m-ஆற்றுப்படை உள்ளதாக இருந்தால் மேலும் பதிலீடுகளை நுழைப்பது கடினம். தீவிராமான நிலையில் தான் பதிலீடு நடைபெறும். எடுத்துக்காட்டாக m இரு நைட்ரோ பென்சீனிலிருந்து சமச்சீரான மூன்று நைட்ரோ பென்சீனைப் பெற புகையும் நைட்ரிக் கந்தக அமிலத்துடன் பல நாட்களுக்குச் சூடுபடுத்த வேண்டும்.



P-நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலத்தை 2, 4 டை- நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலமாக மாற்றப் புகையும் நைட்ரிக் அமிலமும் அடர் கந்தக அமிலமும் கலந்த கலவையுடன் பல மணி நேரம் 170° சூடுபடுத்த வேண்டும். புதிய $-NO_2$ தொகுதி -COOH தொகுதிக்கு O-இடத்தில் நுழையும். NO_2 தொகுதிக்கு O-இடத்தில் நுழையாது. இதற்கு காரணம் -COOH தொகுதி $-NO_2$ தொகுதியைக் காட்டிலும் குறைந்த அளவில் O-இடத்தின் வீரியத்தன்மையை குறைக்கிறது.



அரோமேட்டிக் கருகவர் பதிலீடு வினை

பென்சீன் வளையத்திலுள்ள ஹைடிரஜன் அல்லது தொகுதியை கருகவர் கரணி பதிலீடு செய்வதை அரோமேட்டிக் கருகவர் பதிலீடு வினை என்கிறோம். கருகவர் கரணியில் எலக்ட்ரானின் அடர்வு அதிகமாக இருக்கும். பென்சீன் வளையத்தில் கார்போ கேட்டயானைத் தாக்கும்.

பொதுவாக பென்சீனில் கருகவர் வினைகள் நடைபெறாது. ஏனெனில் பென்சீன் வளையத்தில் உள்ள Π– எலக்ட்ரான் மேகம் அதை ஒரு கருகவர் கரணியாகக் காட்டுகிறது.

எலக்ட்ரானை கவரக் கூடிய தொகுதிகளை கொண்ட பென்சீன் வளையம் அல்லது நாப்தலினில் கருகவர் பதிலீட்டு வினை நடைபெறும். கருகவர் வினைகள் ஒரு மூலக்கூறு இயங்கு முறை, (Unimolecular mechanism) இரு மூலக்கூறு இயங்கு முறை, (Bimolecular mechanism) பென்சைன் நீக்கல் கூட்டு இயங்கு முறை (Benzyne Elimination addition mechanism) ஆகிய மூன்று வழிகளில் நடைபெறலாம்.

ஒரு மூலக்கூறு இயங்கு முறை (Unimolecular Mechanism)

கிரியாவூக்கி இல்லாமல் டையசோனியம் உப்பு சிதைதல் மேற்கண்ட வினைக்கு ஒரு எடுத்துக் காட்டு.

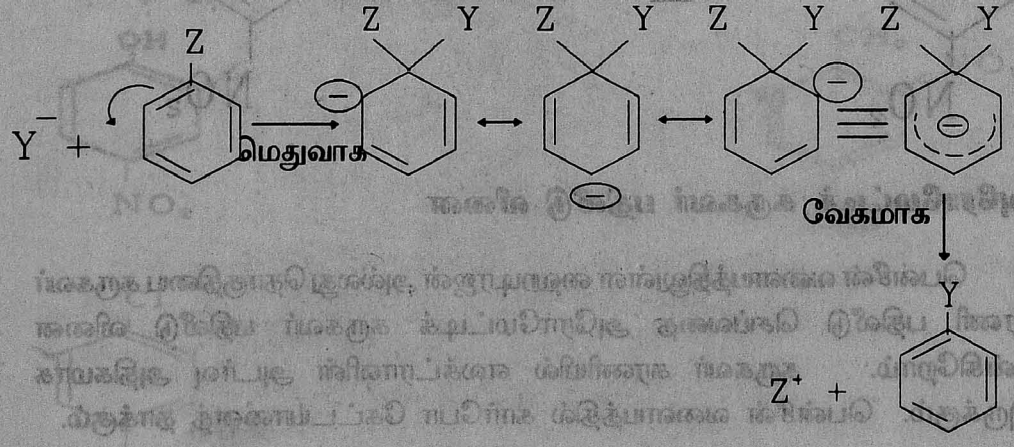
$$C_6H_5N_2^+ \xrightarrow[\text{மெதுவாக}]{} N_2 + C_6H_5^+ \xrightarrow[\text{வேகமாக}]{+X^-} C_6H_5X$$

X = OH^-, OR^-, Cl^-, I^-, CN^- தொகுதியாக இருக்கலாம்.

வினையின் வேகம் டையசோனியம் உப்பின் அடர்வை மட்டுமே பொருத்தது. இது ஒரு முதல் வகை வினையாகும்.

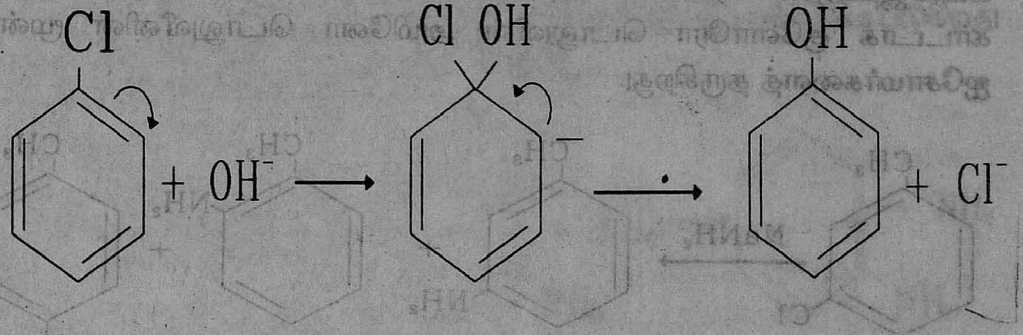
இரட்டை மூலக்கூறு இயங்கு முறை (Bimolecular Mechanism)

கருகவர் அரோமேட்டிக் பதிலீடு வினைகள் இரட்டை மூலக்கூறு இயங்கு முறையில் நடைபெறும். இரண்டு படிகள் கொண்ட இவ்வழிமுறையை கீழுள்ளவாறு சித்திரிக்கலாம்.

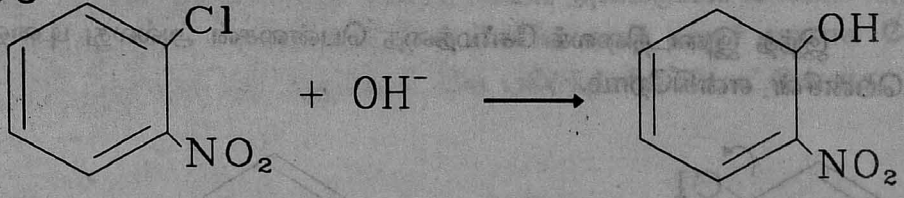


வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் முதல் படியில் வினை மெதுவாக நடைபெறுகிறது. இரண்டு மூலக்கூறுகளின் அடர்வை பொருத்து வினை வேகம் மாறுபடுவதால் இது இரு மூலக்கூறு இயங்கு முறை என அழைக்கப் படுகிறது. இது SN^2 இயங்கு முறைக்கு ஒப்பானது.

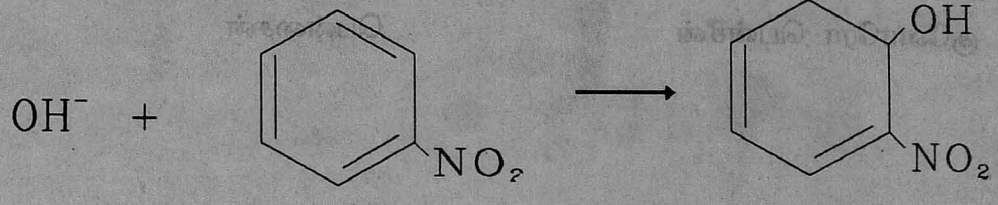
குளோரோ பென்சீனைப் பினாலாக மாற்றும் வினை இதற்கு ஒரு எடுத்துக் காட்டு.



பென்சீன் உட்கருவில் நைட்ரோ தொகுதிகள் இருந்தால் மேற்கண்ட வினை மிக எளிதாக நடைபெறும். நைட்ரோ தொகுதி ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களிலிருந்து எலக்ட்ரானைக் தன்னை நோக்கி இழுக்கும். அதன் விளைவாக இந்த இடங்களில் கார்போ கேட்டயான் அயனி தோன்றும். கருகவர் கரணிகள் இவ்விடங்களை மிக எளிதாக தாக்கும். O- குளோரோ நைட்ரோ - பென்சீன் மிக எளிதாக O-நைட்ரோ பினாலாக மாற்றப் படுகிறது.

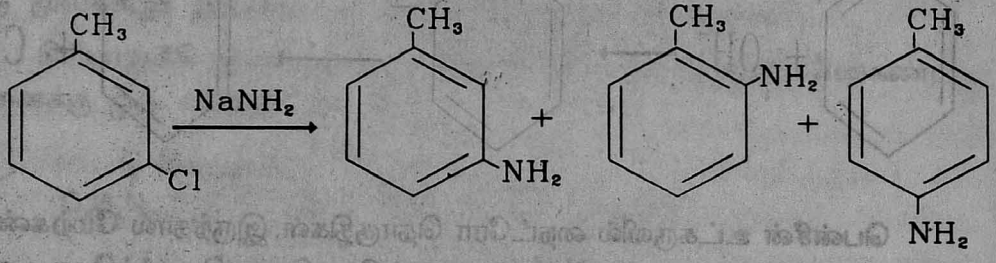


நைட்ரோ பென்சீன் மிக எளிதாக கருகவர் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடும். ஆனால் பென்சீன் ஈடுபடாது என்பதை மேற்கண்ட வினை எடுத்துக் காட்டுகிறது.



பென்சைன் நீக்கல் - கூட்டு இயங்கு முறை (Benzyne Elimination addition mechanism)

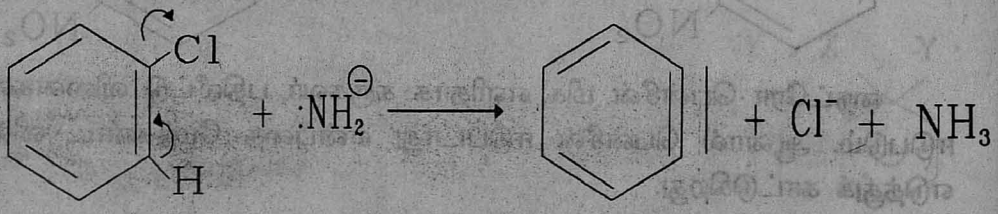
அரைல் ஹாலைடுகள் திரவ அமோனியாவில் கரைந்த வலிமை மிகுந்த காரமாகிய சோடா அமைடுடன் வினைப் படும் பொழுது, அமீனைத் தருகிறது. வந்து சேரும் $-NH_2$ அமீனோ தொகுதி குளோரோ தொகுதி நீக்கப் பட்ட இடத்தில் சேரவில்லை. அமீன்களின் கலவை கிடைக்கிறது. எடுத்துக் காட்டாக குளோரோ டொலுவீன் அமினோ டொலுவீனின் மூன்று ஐசோமர்களைத் தருகிறது.



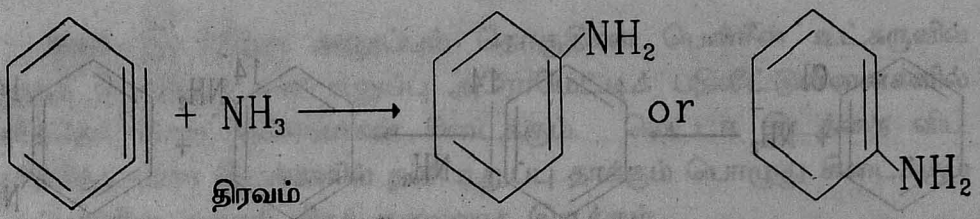
m, O, P அமீனோடொலுவீன்கள்

வினையின் இயங்கு முறையில் முதல் படியாக அரைல் ஹாலைடிலிருந்து ஒரு ஹைடிரஜன் குளோரைடு நீக்கப் பட்டு முப்பிணைப்பை உடைய அதிக வீரியமுள்ள இடைநிலைச் சேர்மம் கிடைக்கிறது.

இந்த இடைநிலைச் சேர்மத்தை பென்சைன் அல்லது டிஹைடிரோ பென்சீன் என்கிறோம்.



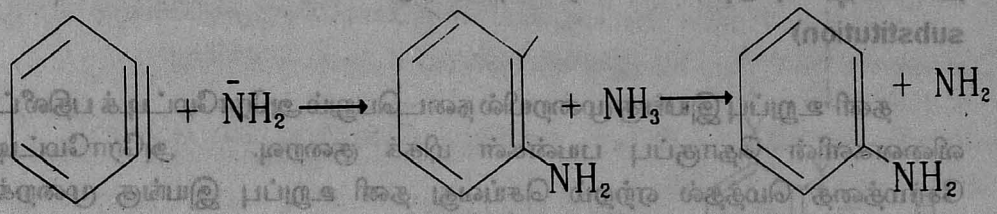
குளோரோ பென்சீன் பென்சைன்



திரவம்

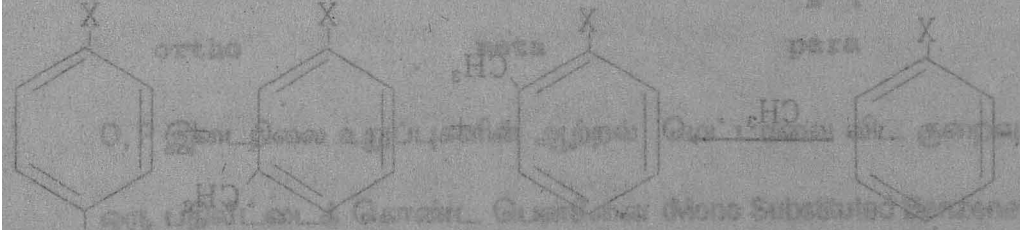
அனிலீன்

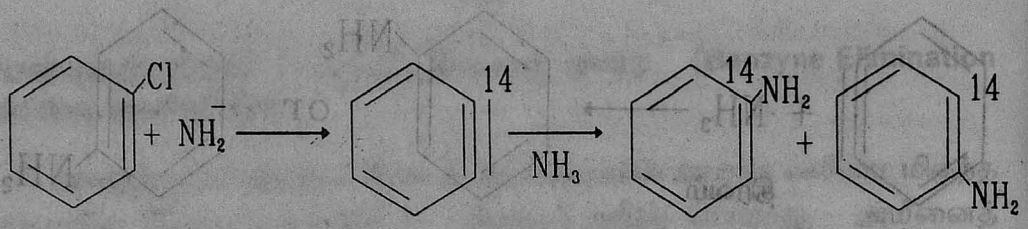
புரோட்டானும் ஹாலைடு அயனியும் இரண்டு படிகளில் நீக்க படுகிறது என்பது தற்பொழுது கண்டறியப் பட்டுள்ளது.



பென்சைன் இயங்கு முறைக்கான சான்றுகள்

பென்சைன் இடைநிலைச் சேர்மம் உருவாவதைப் பேராசிரியர் ராபர்ட்ஸ் (J.D. Robberts 1953)ல் கீழ்கண்டவாறு கண்டறிந்தார். C-14 லேபில் கொண்ட குளோரோ பென்சீன் பொட்டாசியம் அமைடுடன் வினைப் படும் பொழுது கிடைக்கும் அனிலீனில் C-14 லேபில் ஏறத் தாழச் சமமாக C-1, C-2 ஆகிய இரண்டு கார்பனுக்கிடையே பகிர்ந்தளிக்கப் பட்டுள்ளது.





அனிலீன் - 1 -C^{14} (48%)

அனிலீன் - 2-C^{14} 52%

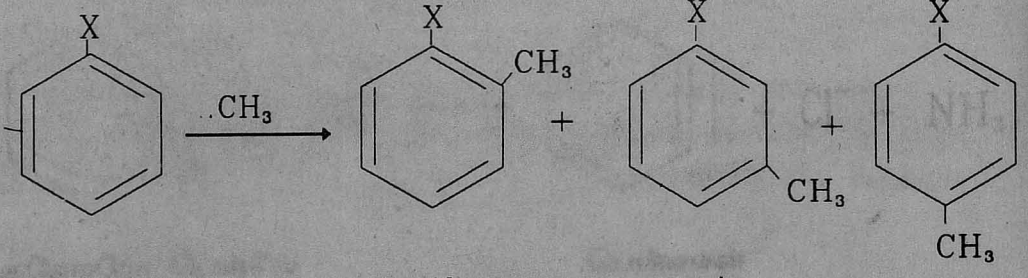
தனி உறுப்பு அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினை (Free radical aromatic substitution)

தனி உறுப்பு இயங்கு முறையில் நடைபெறும் அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகளின் தொகுப்பு பயன்கள் மிகக் குறைவு. அரோமேட்டிக் சேர்மத்தை மெத்தல் ஏற்றம் செய்வது தனி உறுப்பு இயங்கு முறைக்கு எடுத்துக் காட்டு. மூவிணைய புயூட்டைல் பெர் ஆக்ஸைடு பல வித இடைநிலைச் சேர்மங்களின் வழியாக மெத்தில் தனி உறுப்பைத் தருகிறது. மெத்தில் தனி உறுப்பு பென்சீன் வளையத்தில் O,m,P இடங்களில் பதிலீடு செய்யப் படுகிறது.

வெப்பம்

$(CH_3)_3$ C-O-O-C $(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3$ CO $\rightarrow CH_3 + (CH_3)_2$ CO $\rightarrow$ அசிட்டோன்

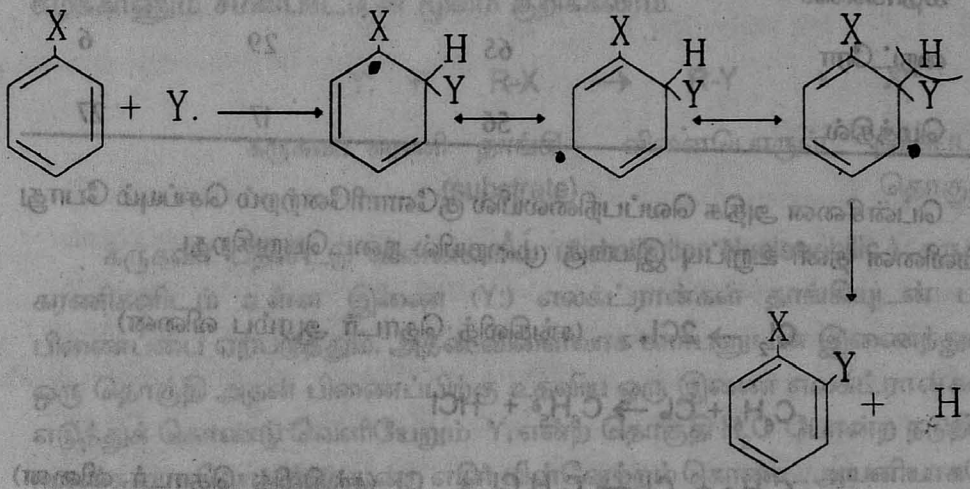
t-புயூட்டாக்ஸி தனி உறுப்பு — தனி உறுப்பு மெத்தில்



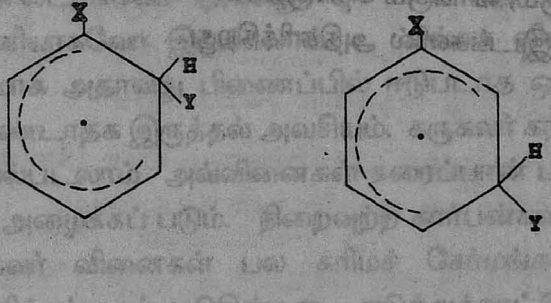
ortho meta para

(X=Cl, -OCH_3, -NO_2, CH_3)

meta இடத்திற்கு அனுப்பும் தொகுதிகள் பென்சீன் உட்கருவில் இருந்த போதிலும் தனி உறுப்பு அரோமேட்டிக் பதிலீட்டுவினைகளில் ஆர்த்தோ, பாரா ஐசோமர்கள் கிடைக்கும். மெட்டா இடத்தை விட ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களில் தனி உறுப்பு தாக்கும் பொழுது கிடைக்கும் உறுப்புகளின் ஆற்றல் மிகக் குறைவாக இருக்கும்.



O, m, P இடைநிலை உறுப்புக்களைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.



ortho meta para

O, P இடைநிலை உறுப்புகளின் ஆற்றல் மெட்டாவை விட குறைவு.

ஒரு பதிலீட்டைக் கொண்ட பென்சீனை (Mono Substituted Benzene) தனி உறுப்பு அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைக்கு உட்படுத்தும் பொழுது O-ஐசோமர் பெருமளவில் கிடைக்கிறது.

பென்சீன் வளையத்திலுள்ள தொகுதிகளின் தன்மை	O- ஐசோமரின் சதவிகிதம்	P- ஐசோமரின் சதவிகிதம்	m-ஐசோமரின் சதவிகிதம்
குளோரின்	64	11	25
மீதாக்ஸில்	74	11	15
நைட்ரோ	65	29	6
மெத்தில்	56	17	27

பென்சீனை அதிக வெப்பநிலையில் குளோரினேற்றம் செய்யும் போது அவ்வினை தனி உறுப்பு இயங்கு முறையில் நடைபெறுகிறது.

$Cl_2 \rightarrow 2Cl\bullet$ (சங்கிலித் தொடர் ஆரம்ப வினை)

$C_6H_6 + Cl\bullet \rightarrow C_6H_5\bullet + HCl$

$C_6H_5\bullet + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + Cl$ (சங்கிலித் தொடர் வினை)

எலக்ட்ரானை வழங்கும், வாங்கும் தொகுதிகள் பென்சீன் உட்கருவின் வீரியத்தன்மையை O,P இடங்களில் அதிகரிக்கிறது.

8. அலிபாட்டிக் ஹாலைடுகள்

கருகவர் பதிலீட்டு வினைகள்

நிறைவற்ற கார்பன்களிடையே நிகழும் கருகவர் பதலீட்டு வினைகளை கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டின் மூலம் குறிக்கலாம்.

$$Y: + \quad R\text{-}X \quad \rightarrow \quad R\text{-}Y \quad + \quad X^-$$

கருகவர் கரணி தாங்கி விளைபொருள் நீக்கப்படும் தொகுதி
(substrate)

கருகவர் பதிலீட்டு வினைகளில் (Substitution Nucleophilic) கருகவர் கரணிகளிடம் உள்ள இணை (Y:) எலக்ட்ரான்கள் தாங்கியுடன் புதிய பிணைப்பை ஏற்படுத்தும். அதன் விளைவாக கார்பனுடன் இணைந்துள்ள ஒரு தொகுதி அதன் பிணைப்பிற்கு உதவிய ஒரு இணை எலக்ட்ரான்களை எடுத்துக் கொண்டு வெளியேறும் Y. என்ற தொகுதி H_2O போன்ற நடுநிலை மூலக்கூறாகவோ, OH^-ப்பான்ற எதிர் மின்னேற்றம் கொண்ட அயனியாகவோ இருக்கலாம். வினைப்படும் பொருள் (தாங்கி) நடுநிலையிலுள்ள ஆல்கைல் ஹாலைடாகவோ அல்லது R_4N^+ போன்ற நேர்மின்னேற்றம் கொண்ட அயனியாகவோ இருக்கலாம். எல்லா விளைகளிலும் Y ஒரு லூயிஸ் காரமாக அதாவது பிணைப்பில் ஈடுபடாத ஒரு இணை எலக்ட்ரான்ளை கொண்டாதக இருத்தல் அவசியம். கருகவர் கரணிகளே கரைப்பானாகவும், செயல்படலாம். அவ்வினைகள் கரைப்பான் பகுப்பு (Solvolysis) வினைகள் என அழைக்கப் படும். நிறைவுற்ற கார்பன்களிடையே நடைபெறும் இந்த கருகவர் வினைகள் பல கரிமச் சேர்மங்களை தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கப்பயன் படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டுகள்-

ஆல்கைல் ஹாலைடுகளை நீராற்பகுத்தல்

$$RX \quad + \quad OH \quad \rightarrow \quad R\text{-}OH \quad + \quad X^-$$

ஆல்கைல் ஹாலைடிலிருந்து ஈத்தர் தயாரித்தல்

$$RX \quad + \quad {}^-OC_2H_5 \quad \rightarrow \quad R\text{-}O\text{-}C_6H_5 \quad + \quad X^-$$

டெட்ரா ஆல்கைல் அம்மோனியம் உப்பு தயாரித்தல்

$$RX + :NR_3 \rightarrow R\text{-}N^+\text{-}R_3 + X^-$$

ஓரிணைய அமீன் தயாரித்தல்

$$RX + :NH_3 \rightarrow RNH_2 + HX$$

வினைவழி முறை

ஆல்கைல் ஹாலைடுகளைச் கொண்டு வினைகளை ஆராய்ந்ததாலேயே கருகவர் பதிலீட்டு வினைகளின் வினை வழி முறையைப் பற்றி பெரும்பாலான விவரங்கள் முதன்முதலில் கிடைக்கப் பெற்றன. சி.கே. இன்கோல்டு, இ.டி. ஹக்ஸ் (C.K. Ingold and E.D.HugheS) போன்ற வேதியியல் வல்லுனர்கள் தான் இவ்வகை ஆய்வுகளின் முன்னோடிகள் ஆவார். கருகவர் பதிலீட்டு வினைகளில் பழைய பிணைப்பு பிளத்தல், புதிய பிணைப்பு உருவாதலும் எவ்வகையில் நிகழ்கின்றன என்பதன் அடிப்படையில் அவற்றை SN1, SN2 , SNi என்ற மூன்று வகையாகப் பிரிக்கலாம்.

1) SN1 வினைகளில் முதலில் பழைய பிணைப்பு பிளந்து இடை நிலைப்பொருள் கிடைக்கிறது. பின் அதனுடன் புதிய பிணைப்பு உருவாகிறது. எனவே இரண்டு படிகளில் நடைபெறும்.

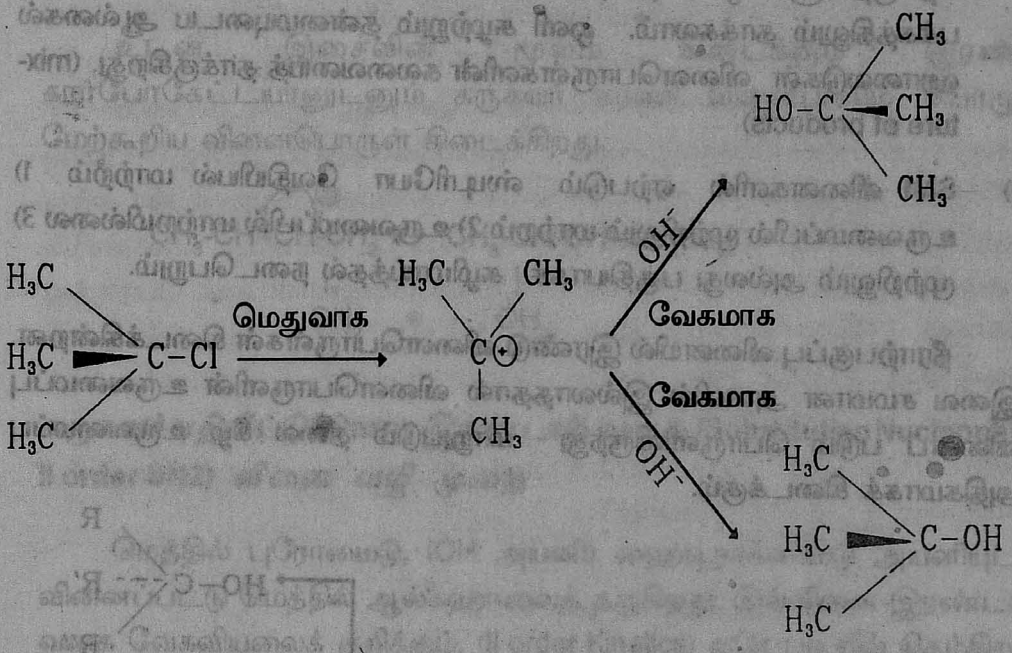
2) SN2 வினைகளில் பழைய பிணைப்பு பிளத்தலும், புதிய பிணைப்பு உருவாதலும் ஒரே நேரத்தில் ஒரு படியில் நடைபெறுகிறது.

3) SNi வினைகளில் வினைப்படும் பொருளுடன் கருகவர் கரணியும் சேர்ந்து காணப்படுகிறது.

SN_1 வினை வழி முறை

இது ஒரு மூலக்கூறு கருகவர் பதிலீட்டு வினை. இரண்டு படிகளில் நிகழ்கிறது. மூவினைய பியூட்டைல் குளோரைடு நீராற் பகுக்கப் படும் வினையின் வேகம் = K [ஆல்கைல் ஹாலைடு]. வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியில் OH^- அயனி பங்கு பெறாததால் வினையின் வேகம் OH^- அயனியின் அடர்வை பொருத்ததல்ல. முதல் படியில் ஆல்கைல் ஹாலைடு மிக மெதுவாக அயனியாகி ஒரு சமதள கார்போ கேட்டயானைத்

தருகிறது. இரண்டாவது படி வேகமான படி. இதில் OH^- அயனி கார்போ கேட்டயானை விரைவாகத் தாக்குகிறது. பிணைப்பு பிளப்பதற்குத் தேவையான ஆற்றல் பிணைப்பு உருவாகும் போது பெறப்படுகிறது. இந்த சமதள இடைநிலைப் பொருளில் கார்போ கேட்டயானும், மூன்று மெத்தில் தொகுதிகளும் எவ்வளவு தூரம் விலகியிருக்க இயலுமோ அவ்வளவு விலகியிருக்கும். OH^- அயனி கார்போ கேட்டயானை மேற்புறத்திலிருந்தோ அல்லது கீழ்ப்புறத்திலிருந்தோ தாக்கலாம்.



மூவினைய பியூட்டைல் புரோமைடின் நீராற் பகுப்பும் SN_1 வினை வழி முறையிலேயே நடைபெறுகிறது. மெதுவான வேகம் நிர்ணயிக்கும் படியில் கிடைக்கும் கார்போ கேட்டயான் தட்டையாக இருப்பதால் OH^- அயனி எப்பக்கத்தில் (மேல், கீழ்) வேண்டுமாயினும் சம வாய்ப்புடன் தாக்கலாம். எடுத்துக் கொண்ட ஆல்கைல் ஹாலைடு ஒளிசுழற்றும் பண்பைப் பெற்றிருப்பின் அதை யொத்த உருவமைப்பையும் மற்றும் அதன் ஆடி பிம்பத்தையும் 50 : 50 என்ற விகிதத்தில் பெறலாம். அதாவது சுழிமாய்த்தல் நிகழும். எனவே ஒளிசுழற்றும் பண்பற்ற விளைபொருளே கிடைக்கும். அதாவது சுழிமாய்க் கலவை (racemic mixtuer) கிடைக்கும்.

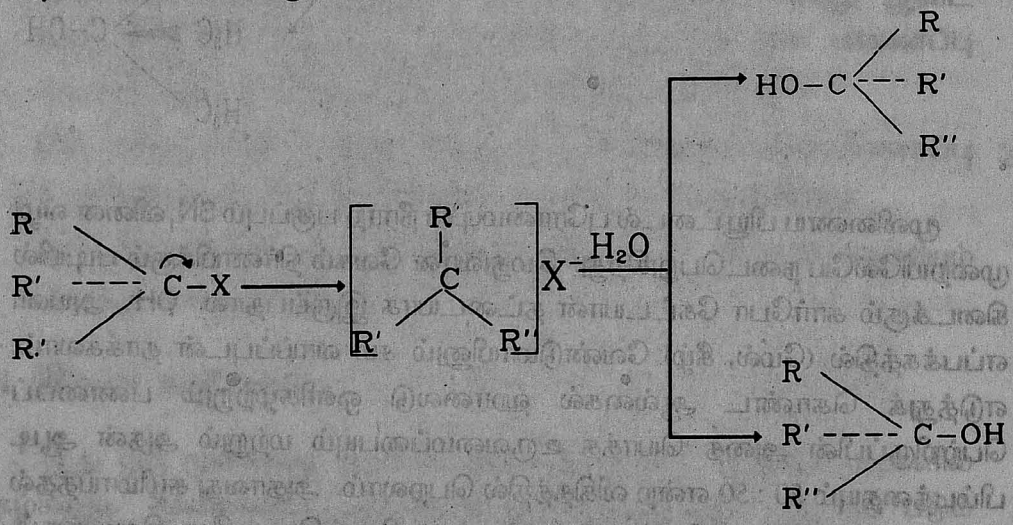
SN1 வினை வழி முறைமின் தன்மை

1) கார்போ கேட்டயானை நிலைப்படுத்தும் தொகுதிகளால் இவ்வினை ஊக்குவிக்கப் படுகிறது. (+I, +M) தூண்டல் மீசோமெரிக் விளைவை கொண்ட தொகுதிகள் எடுத்துக் காட்டு $(-OCH_3 -NH)_2$

பதிலீட்டு வினை நடைபெறும் கார்பன் அணு அதன் வடிவமைப்பை மாற்றிக் கொள்கிறது. கார்போ கேட்டயானில் உள்ள மூன்று தொகுதிகளும் ஒரே தளத்தில் உள்ளதால் தாக்கும் கரணி எந்தப் பக்கத்திலும் தாக்கலாம். ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய ஆல்கைல் ஹாலைடுகள் விளைபொருள்களின் கலவையைத் தாக்குகிறது. (mixture of products)

3) SN1 வினைகளில் ஏற்படும் ஸ்டிரியோ வேதியியல் மாற்றம் 1) உருவமைப்பில் முற்றிலும் மாற்றம் 2) உருவமைப்பில் மாற்றமில்லை 3) முற்றிலும் அல்லது பகுதியாகச் சுழிமாய்த்தல் நடைபெறும்.

நீராற்பகுப்பு வினையில் இரண்டு விளைபொருள்கள் கிடைக்கின்றன. இவை சமமான அளவில் இல்லாததால் விளைபொருளின் உருவமைப்பு வினைப் படும் பொருளிலிருந்து மாறுபடும் தலை கீழ் உருவமைப்பு அதிகமாகக் கிடைக்கும்.



இரட்டைப் பிணைப்பினை உடைய சேர்மங்களில் SN1 வினை நடைபெறாது. எடுத்துக் காட்டு எத்திலீனிக், அசிட்டிலீனிக், அரோமேட்டிக் ஹாலைடுகள், அல்லைலிக் சேர்மங்கள் இரண்டு விளைபொருளைத் தருகிறது. குரோட்டைல் குளோரைடு நீர் கலந்த அசிட்டோன் முன் நீராற்

பகுப்படையும் போது குரோட்டைல் ஆல்கஹாலும், 2- மெத்தில் அல்லைல் ஆல்கஹாலும் கிடைக்கும்.

CH_3-CH=CH.CH_2Cl CH_3-CH=CH.CH_2OH + CH_3.CH.CH=CH_2

குரோட்டைல் ஆல்கஹால் |
OH

2- மெத்தில் அல்லைல் ஆல்கஹால்

உடன் இசைவின் மூலம் கிடைக்கும் இரண்டு கார்போகேட்டயானுடனும் கருகவர் கரணி வினைப்படும் பொழுது மேற்கூறிய வினைபொருள் கிடைக்கிறது.

CH_3-CH=CH-CH_2 ↔ CH_3-CH-CH=CH_2
| |
OH_2 OH_2

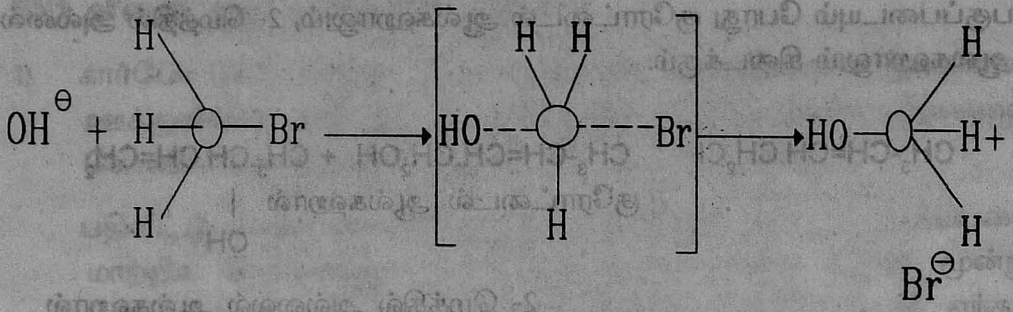
கருகவர் பதிலீட்டு வினை இரண்டாம் வகை (Substitution Nucleophilic II order SN2) வினை வழி முறை

மெத்தில் புரோமைடு, (OH^- அயனி) ஹைடிராக்ஸைடு அயனியுடன் வினைப்பட்டு மெத்தில் ஆல்கஹாலைத் தருகிறது. இவ்வினை இரண்டாம் வகை வேகவியலைக் குறிக்கும். (II order Kinetics) ஒரே படியில் நிகழ்கிறது.

$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$

வினையின் வேகம் = $K[CH_3Br][OH^-]$

வினையின் வேகம் மெத்தில் புரோமைடு, காரம் (OH^-) இவற்றின் அடர்வைப் பொருத்தது. இவ்வினையில் மெத்தில் புரோமைடு, ஹைடிராக்ஸைடு அயனியுடன் மோதுகிறது. இத்தகைய மோதலில் OH^- அயனி மெத்தில் புரோமைடு மூலக்கூறைப் பின் புறத்திலிருந்து தான் தாக்க வேண்டும். அப்பொழுது தான் ஹைடிராக்ஸைடும் புரொமினும் எவ்வளவு தள்ளி இருக்க முடியுமோ அவ்வளவு தள்ளி இருக்க இயலும். இந்த மோதலுக்குத் தேவையான கிளர்வு கொள் ஆற்றல் இருந்தால் புதிய -C-OH பிணைப்பு உருவாகி, -C-Br பிணைப்பு பிளந்து புரோமைடு அயனி வெளியேறும்.



மேற்கண்ட வினை வழி முறையில் இடைநிலையில் (transition state) மைய கார்பன் அணு OH^- தொகுதி புரோமின் அணு இவற்றுடன் ஒரே நேர்கோட்டில் பகுதிப் பிணைப்பில் ஈடுபட்டுள்ளது. இடைநிலையில் OH^- தொகுதி முற்றிலும் இணையாமலும் புரோமின் அணு முற்றிலும் பிளவு படாமலும் இருக்கும். இடைநிலையில். கார்பன் அணுவுடன் ஐந்து அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் இணைக்கப் பட்டுள்ளன. வினையின் வேகம் இடைநிலை எவ்வளவு எளிதில் உருவாகிறது என்பதை பொருத்து அமையும். விளைபொருள் கிடைக்கும் போது மழைக் காற்றில் தலை கீழாகத் திருப்பப் பட்ட குடையினைப் போன்ற உருவமைப்பு தலைகீழாக்கம் அடையும். தாக்கப்படும் கார்பன் அணு ஒரு சமச்சீரற்ற கார்பனாக இருந்தால் கிடைக்கும் ஆல்கஹால் உருவமைப்பு மாற்ற முற்ற ஒளிச்சுழற்சித் தன்மையை இழக்காத ஒன்றாகவே இருக்கும்.

SN2 வினை வழி முறையின் தன்மை

1) தாக்கும் கருகவர் கரணி வெளியேறும் தொகுதிக்க எதிர்பக்கத்தில் தாக்கும் பொழுது அமைப்பு தலைகீழ் மாற்றமடைகிறது.

2) தாக்கும் கருகவர் கரணி வெளியேறும் தொகுதி இருக்கும் திசையில் தாக்கும் பொழுது வடிவமைப்பில் மாறுதல் இல்லை.

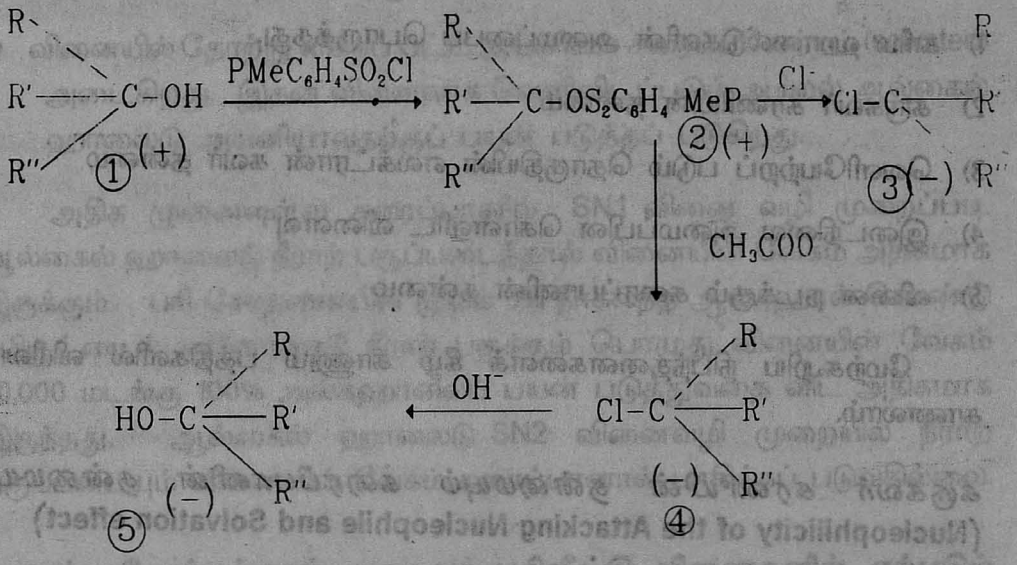
3) வெளியேறும் தொகுதி அது இணைந்திருக்கும் பக்கத்தை முற்றிலும் மறைக்காது. இத்தன்மையைப் பொருத்துதான் விளைபொருள் கிடைக்கும்.

4) வெளியேறும் தொகுதி கார்பன் அணுவை முற்றிலும் மறைக்காத பொழுது. கருகவர் கரணி எத்திசையிலும் கார்பன் அணுவைத் தாக்கி. உருவமைப்பு மாறாதிருப்பதும் தலைகீழ் மாற்றமடைவதும் சமமாக நடைபெற்று சுழிமாய் கலவை கிடைக்கும்.

ஒப்பு உருவமைப்பை கண்டறிதல் (Determination of Relative Configuration)

சமச்சீரற்ற கார்பனுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள தொகுதி பிளப்படைந்து அந்த கார்பன் தலைகீழ் உருவமைப்பைப் பெறுகிறது. சமச்சீரற்ற கார்பனுடன் இணைக்கப் படாத தொகுதி பிளக்கும் போது உருவமைப்பில் மாறுதல் இல்லை.

எடுத்துக் காட்டு



படி 1 லிருந்து 2-C-O பிணைப்பு பிளக்காததால் 2 - வின் உருவமைப்பு 1 ன் உருவமைப்பை ஒத்துள்ளது.

2 லிருந்து 4 வது படி டொஸைல்லேட் அசிட்டேட் அயனியுடன இடப்பெயர்ச்சி வினையில் ஈடுபட்டு -C-O பிணைப்பு பிளக்கப் பட்டு CH_3COO தொகுதி சேர்க்கப் பட்டுள்ளது. அதன் வினைவாக உருவமைப்பால் தலைகீழ் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. அசிட்டேட்டை நீராற் பகுக்கும் பொழுது - C-O பிணைப்பு பிளக்காததால் கிடைக்கும் ஆல்கஹால் 4 ன் அமைப்பை பெற்றுள்ளது. இது (1) ன் அமைப்பிலிருந்து மாறுபட்டுள்ளது. டொஸைல்லேட் Cl^- கருகவர் கரணியுடன் வினைப்படுவதும் உருவமைப்பில் தலைகீழ் மாற்றத்தைத் தோற்றுவிக்கும்.

2 → 3 . SN2 வினை வழியில் வடிவமைப்பில் தலை கீழ் மாற்றத்தை தோற்றுவைத்து வினைப் படு பொருள் விளைபொருள இவற்றின் வடிவமைப்புக்களை அறிய முடியும்.

கருகவர் பதிலீட்டு வினை நடைபெறத் தேவையான நிலமை

கருகவர் பதிலீட்டு வினைகள், SN1, SN2 வினை வழி முறைகளில் எந்த நிபந்தனையின் மூலம் விளைபொருளைத் தருகிறது என்பதைக் கீழ்கண்டவற்றின் மூலம் அறியலாம்.

1) கரிம ஹாலைடுகளின் அமைப்பைப் பொருத்தது.

2) கருகவர் கரணியின் தன்மை

3) வெளியேற்றப் படும் தொகுதியின் எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை

4) இடைநிலை அமைப்பின கொள்ளிட விளைவு

5) வினை நடக்கும் கரைப்பானின் தன்மை

மேற்கூறிய நிபந்தனைகளைக் கீழ் காணும் பத்திகளில் விரிவாக காணலாம்.

கருகவர் கரணியின் தன்மையும் கரைப்பானின் தன்மையும் (Nucleophilicity of the Attacking Nucleophile and Solvation effect)

தாக்கும் கருகவர் கரணி, வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியில் SN1 வினைகளில் பங்கேற்காததால், SN1 வினை வழி முறையில் தாக்கும் தொகுதி எவ்விளைவையும் ஏற்படுத்தாது. ஆனால் வலிமை மிகுந்த கருகவர் கரணி SN2 வினை வழி முறையில் வினை வேகமாக நடைபெறத் துணைபுரியும். தாக்கும் வலிமையான கருகவர் கரணியின் அடர்வு வினை வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியில் SN2 வினைகளில் பங்கு பெறும். ஆல்கைல் ஹாலைடை கீழ்க்கண்ட வரிசையில் கரணிகளால், இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் பொழுது, (H_2O^-, CH_3COOO^-, PHO^-, OH^-, $C_2H_5O^-$) (மேற்கண்ட கரணிகளின் காரத்தன்மை அதே வரிசையில் அதிகரிக்கிறது) அவ்வினையின் வினை வழி முறை நீரில் SN1 லிருந்து $C_2H_5O^-$ ஈத்தாக்ஸைடில் SN2 ஆக மாறுகிறது.

கரைப்பானின் தன்மையும் ஒரு வினையின் வினைவழி முறையில் மாறுத் தோற்றுவிக்கும். ஆல்கைல் ஹாலைடை நீராற் பகுக்கும் வினைகளில் அதிக முனைவுள்ள கரைப்பானைப் பயன் படுத்தும் போது வினை SN1 வினை வழி முறையில் நடைபெறுகிறது. பதிலீட்டு வினை வழி முறையில் முனைவுள்ள கரைப்பான் ஏற்படுத்தும் விளைவை இருவகையாகப் பிரிக்கலாம்.

1) ஆல்கைல் ஹாலைடு, அதிக முனைவுள்ள கரைப்பானால் எளிதில் அயனியாக்கம் அடைகிறது.

2) வினையில் தோற்று விக்கப் பட்ட அயனிகள் கரைப்பனேற்றம் (solvated) அடைகிறது. இதன் விளைவாக வெளிவிடப்படும் ஆற்றல் ஆல்கைல் ஹாலைடு அயனியாவதற்குப் பயன் படுத்தப் படுகிறது.

அதிக முனைவுள்ள கரைப்பானில் SN1 வினை வழி முறைப்படி ஆல்கைல் ஹாலைடு நீராற் பகுப்படைந்தால் வினையின் வேகம் அதிகமாக இருக்கும். பரி சோதனையின் மூலம் 5% நீர்கலந்த ஆல்கஹால் கொண்டு t-பியூட்டைல் குளோரைடு நீராற் பகுக்கும் பொழுது வினையின் வேகம் 30,000 மடங்கு 100% அல்கஹாலைப் பயன் படுத்துவதை விட அதிகமாக இருந்தது. ஆல்கைல் ஹாலைடு SN2 வினைவழி முறையில் நீராற் பகுப்படையும் வினையின் வேகம் கரைப்பானால் பாதிக்கப் படுவதில்லை.

கரைப்பானேற்றத்தால் கருகவர் பதிலீட்டு வினைகளில் ஏற்படும் விளைவு (Solvation effects)

கரைப்பானே ஆல்கைல் ஹாலைடை தாக்கும் கருகவர் கரணியாக அமையும் போது பல வேதிவினைகள் SN1 வினை வழி முறை மூலம் நடைபெறும். வினை கார்போ கேட்டயான் இடைநிலை அயனி(intermediate ion) மூலம ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட படிகளில் நடைகிறது.

$$R : X + : S \qquad R : S + X^-$$

1) கரைப்பான் மூலக்கூறுகள், எதிர்மின் அயனி. கார்போ கேட்டயான் இடைநிலைத் தன்மை (transition state) இவற்றுடன் அயனி இருமுனை (ion - dipole) பிணைப்பை ஏற்படுத்தி பின் சமச்சீரற்ற முறையில் பிளக்கலாம்.

2) ஒரு கரைப்பான் மூலக்கூறு கருகவர் கரணியாக செயல்பட்டு வெளியேறும் தொகுதி எளிதில் வெளியேற உதவலாம். கரைப்பானின் அடர்வு, வேகவியல் கணக்கீட்டின் பொழுது எடுத்துக் கொள்ளப்படாததால் மேற்கண்டவற்றை இதன் மூலம் அறிய இயலாது.

நீர், பார்மிக் அமிலம் கொண்டு ஆல்கைல் ஹாலைடை நீராற் பகுப்பு செய்யும் வினையின் வேகவியல் மாறுபட்டிருக்கும். ஏனெனில் நீர், ஆல்கஹால் வலிமை மிகுந்த கருகவர் கரைப்பான. அசிட்டிக், பார்மிக் வலிமை குறைந்த கருகவர் கரைப்பான். 1) மூவிணைய கார்போ கேட்டயான் உருவாக கரைப்பானின் கருகவர் உதவி (Nuleophilic assistance) தேவையில்லை.

3) கரைப்பானின் முனைவுறும் தன்மையை (Polarity) மட்டும் பொருத்தது. கரைப்பானின் கருகவர் உதவியும், முனைவுறும் தன்மையைப் பொருத்து ஈரிணைய கார்போ கேட்டயான் உருவாகும்.

4) கரைப்பான் கருகவர் கரணியாக ஓரிணைய வினைப்படும் பொருளுடன் SN2 வினை வழி முறையில் நடைபெறும்.

கருகவர் உதவியினை ஈரிணைய ஆல்ஹைல் ஹாலைடின் மூலம் விளக்கலாம். இவ்வினை வழி முறை SN2 விலிருந்து மாறுபட்டுள்ளது. இடைநிலை கார்போ கேட்டயானின் பின்புறம் ஒரு கரைப்பான் மூலக்கூறு தாக்கி வெளியேறும் தொகுதி முன்பக்கம் மூலம் எளிதில் வெளியேற உதவுகிறது. அயனி இணை (ion-pair) கவர்ச்சி விசையின் மூலம் தாக்கும் தொகுதியும், வெளியேறும் தொகுதியும் கார்போ கேட்டயானுடன் பிணைக்கப் பட்டுள்ளது. இந்த அமைப்பு, இடைநிலை தன்மையின் (transition state) வடிவமைப்பை ஒத்துள்ளது. இடைநிலை சேர்மம் சிதைந்து விளை பொருளைத் தரும். கரைப்பானேற்றம் மூலம் கிடைக்கும் விளைபொருள் முற்றிலும் தலைகீழ் மாற்றமடைந்ததாக இருக்கலாம். அல்லது தலைகீழ் மாற்றமடைந்த விளைபொருளும் வேறுபட்ட அளவில் சுழிமாய் கலவையும் கிடைக்கும்.

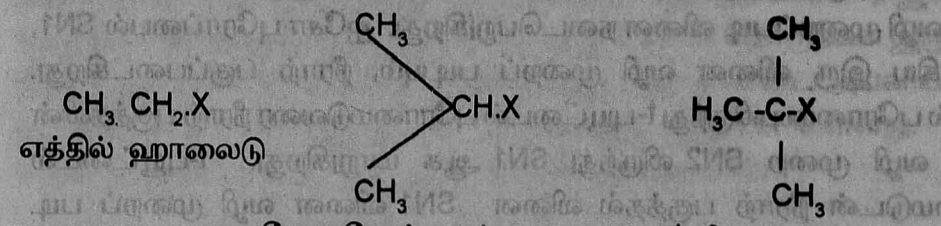
வெளியேறும் தொகுதியின் விளைவு Effect of the Leaving Group

சிறந்த வெளியேறும் தொகுதியாக இருக்க -C-X- பிணைப்பு வலுவற்றதாக இருக்கவேண்டும். கருகவர் பதிலீட்டுவினைகளில் வெளியேறும் தொகுதி பொதுவாக காரமாக வெளியேறும். OH^- அயனி ஒரு வீரியகாரமாகவும், அதே சமயம் கருகவர் கரணியாகவும் செயல்படுகிறது. I^- அயனி ஒரு வீரிய மற்ற காரம். ஆனால் சிறந்த கருகவர் கரணி. வீரியமற்ற காரமாக உள்ள தொகுதிகளை வெளியேற்றுவது எளிது. எடுத்துக் காட்டாக ஆல்கஹால்கள் OH தொகுதி வீரிய காரமாகவும், எளிதில் வெளியேறாத் தன்மையுடையது. ஆனால் அமிலங்கள் முன்னிலையில் இத்தொகுதி $^+OH_2$ ஆக மாறுவதால் காரத்தன்மையின் வீரியம் குறைந்து எளிதில் வெளியேறும்.

வினைப்படும் பொருளின் தன்மையின் விளைவு Effect and nature of the Substrate

கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள தொகுதிகளின் தன்மையைப் பொருத்து அதை இருவகையாகப் பிரிக்கலாம். 1) முனைவு விளைவுகள் 2) கொள்ளிட விளைவுகள்.

முனைவு விளைவுகள்



எத்தில் ஹாலைடு ஐசோபுரோப்பைல் ஹாலைடு t-பியூட்டைல் ஹாலைடு

t-பியூட்டைல் ஹாலைடில் மூன்று மெத்தில் தொகுதியின் தூண்டல் (+I) விளைவின் காரணமாக -C-X தொகுதியை கொண்ட கார்பன் அணுவில் எலக்ட்ரான் அடர்வு அதிகமாக இருக்கும். எதிர் மின்னேற்றத்தைக் கொண்ட கருகவர் கரணி நடுநிலை கருகவர் கரணி இக்கார்பானையானைத் தாக்காது. SN2 வினை வழி முறையில் வினை நடப்பது குறைக்கப் பட்டு வினை SN1 வழி முறையில் நடைபெறும். வினையின் வேகம் ஆல்கைல் ஹாலைடின் அயனியாகும் தன்மையை பொருத்தது. (+I) - தூண்டல் விளைவின் காரணமாக

t-பியூட்டைல் ஹாலைடில் அயனி ஆக்கம் மிக வேகமாக நடைபெறுகிறது. பரிசோதனையின் மூலம் Hughes (ஹக்ஸ்). இதை விளக்கினார். காரநீர் எத்தில் ஆல்கஹால் கரைசலில் ஆல்கைல் புரோமைடு நீராற் பகுத்தலின் வினை வேகம் 55°C ல்.

வினை வேகவியல்	MeBr	Et.Br	$(CH_3)_2$.CH.Br	t-But.Br
10^5 X 2 வகை வேகவியல் வினை வேக மாறிலி	2140	170	4.7	
10^5 X 1 வகை வேகவியல் வினை வேக மாறிலி			0.24	1010

SN2விலிருந்து SN2 வினை வழி முறைக்கு மாற கார்போ கேட்டயானின் நிலைப்புத் தன்மையை பிணைப்பில்லா உடன் இசைவின் மூலம் குறிக்கலாம். கார்போ கேட்டயான் நிலைப்புத் தன்மை

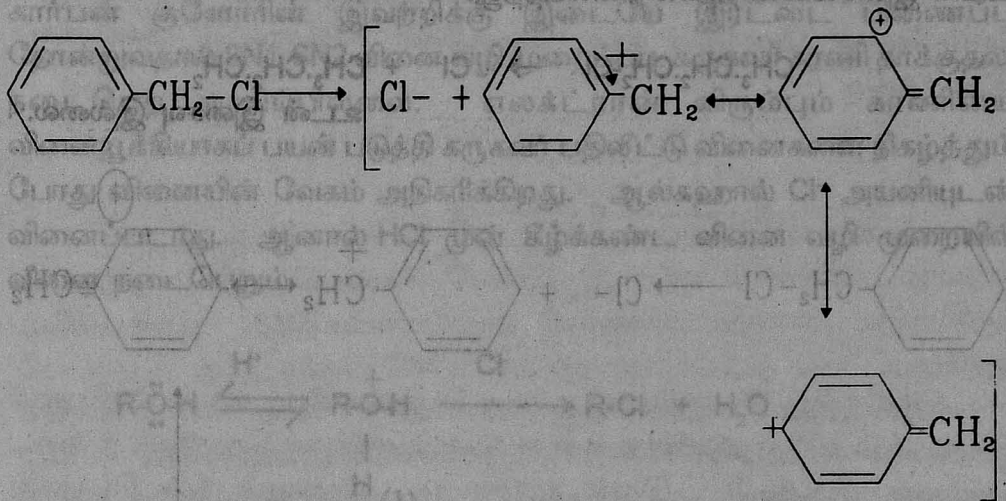
$$C^+H_3 < C^+H_2.CH_3 < H\overset{+}{C}(CH_3)_2 < (CH_3)_3.C^+.$$

மெத்தில், எத்தில் புரோமைடுகள் SN2 வினை வழி முறைப் படி நீராற் பகுப்படைகிறது. t-புயூட்டைல் புரோமைடு எளிதில் அயனியாவதால் SN1 வினை வழி முறைப்படி வினை நடைபெறுகிறது. ஐசோ புரோப்பைல் SN1, SN2 ஆகிய இரு வினை வழி முறைப் படியும், நீராற் பகுப்படைகிறது. மெத்தில் புரோமைடிலிருந்து t-புயூட்டைல் புரோமைடுவரை நீராற் பகுத்தலின் வினை வழி முறை SN2 லிருந்து SN1 ஆக மாறுகிறது. t-புயூட்டைல் புரோமைடுடன் நீராற் பகுத்தல் வினை SN1 வினை வழி முறைப் படி நிகழ்வதால் OH^- அடர்வால் பாதிக்கப் படுவதில்லை. இது பரிசோதனை மூலம் நிருபிக்கப் பட்டது. SN2 விலிருந்து SN1 வினை வழி முறையில் ஏற்படும் மாறுதல் ஆல்கைல் ஹாலைடு தொடரில் கீழ்க்கண்டவற்றை பொருத்தும் மாறுபடும்.

1) வினைப் படும் பொருளின் அடர்வு 2) கருகவர் கரணியின் தன்மை 3) கரைப்பானின் தன்மை

மெத்தில் குளோரைடில் ஒரு ஹைடிரஜனுக்குப் பதில் டீனால் தொகுதியை பதிலீடு செய்யும் பொழுது SN2 வினை வழி முறை SN1 ஆக

மாறுகிறது. ஏன்னெனில் வினையில் தோன்றும் கார்போ கேட்டயான் உடன் இசைவால் நடுநிலையாக்கப் படுகிறது.

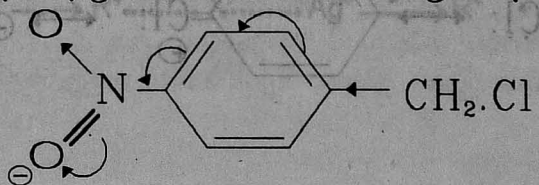


பென்சைல் கார்போனியம் அயனி

மெத்தில் தொகுதியில் உள்ள ஹைடிரஜன் அணுக்களை பீனைல் தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் பொழுது SN1 வினை வழி முறைப்படி நீராற் பகுப்பு மிக வேகமாக நடைபெறும். பீனால் தொகுதியின் p-இடத்திலுள்ள தொகுதியின் தன்மையைப் பொருத்து வினையின் வேகம் அதிகரிக்கும் அல்லது குறையும். பீனைல் தொகுதியின் p-இடத்தில் மெத்தில், எத்தில், ஐசோ புரோப்பைல், ற்-பியூட்டைல் தொகுதிகள் இருந்தால் நீராற் பகுப்பு வினை வேகமாக நடைபெறும். ஹாலைடை அயனியாக்கும் தன்மை (+I.E) +ve தூண்டல் விளைவிற்கு மாறாக உள்ளது. இதை பிணைப்பில்லா உடன் இசைவின் மூலம் விளக்கலாம்.

Me > Et > i.Pr > t.Bu.

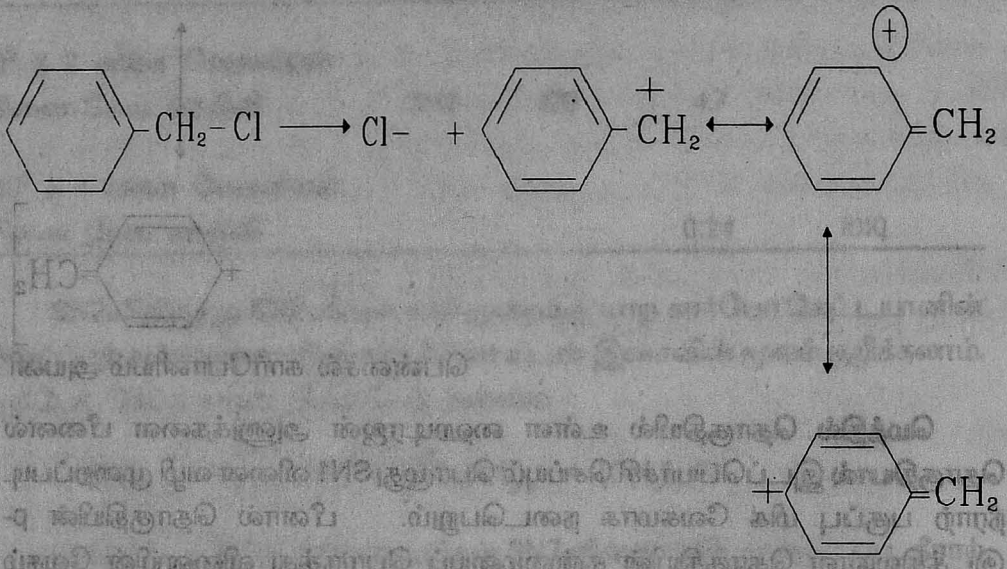
எலக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிகள் பீனைல் உட்கருவின் p- இடத்தில் இருந்தால் அது பதிலீடு செய்யப் பட்ட ஹாலைடின் அயனியாக்கும் தனமையை குறைக்கும். NO_2 தொகுதி நடு கார்பன் அணுவின் +ve மின்னேற்றத்தை அதிகரித்து Cl, Cl^- அயனியாக மாறுவதைக் குறைக்கிறது.



ஆல்கைல் ஹாலைடும் பென்சைல் ஹாலைடு போன்று வீரியமானது. ஆனால் ஆல்கைல் ஹாலைடிலிருந்து பெறப்படும் கார்போகேட்டயான் உடன் இசைவில்லாததால் நிலையற்றது.

$$CH_3.CH_2.CH_2\text{-}Cl \rightarrow Cl^- + CH_3.CH_2.CH_2$$

உடன் இசைவு இல்லை.

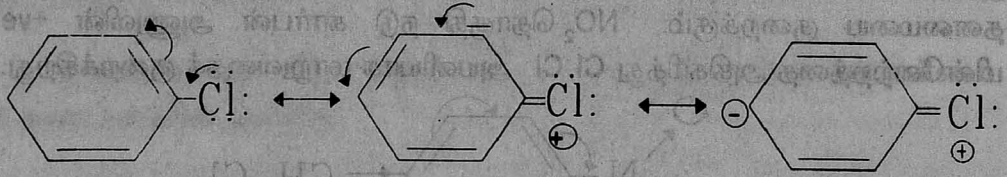


வினைல் ஹாலைடின் வினையுறும் தன்மை குறைவு.

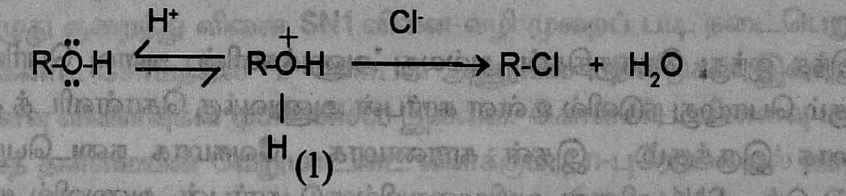
1) ஹாலஜனில் இருக்கும் பிணையுறா இணை எலக்ட்ரானகளால் -C-Cl பிணைப்பிற்கு இரட்டைப் பிணைப்புத் தன்மை தோன்றுகிறது.
2) வினைல் ஹாலைடு அயனியாகும் பொழுது கிடைக்கும் கார்போ கேட்டயான் உடன் இசைவால் நிலைப்படுத்தப் படவில்லை.

$$CH_2 = CH - \ddot{Cl}: \leftrightarrow {}^{-}CH_2 - CH = \overset{+}{Cl}:$$

இதே விளக்கத்தை குளோரோ பென்சீனுக்கும் தரலாம்.

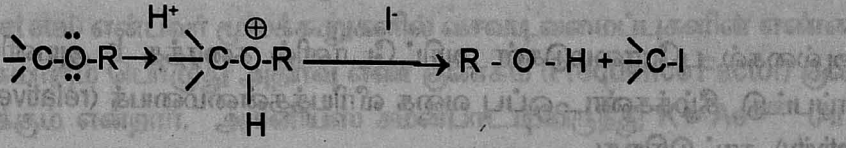


இங்கு குளோரின் கார்பன் அணுவை எதித் மின்னேற்றத் முள்ள அயனியாக மாற்றி அது கருகவர் கரணியுடன் வினைப்படுவதைத் தடுக்கிறது. கார்பன் குளோரின் இவற்றிக்கு இடையே இரட்டை பிணைப்பு தோன்றுவதால் SN1, SN2 வினை வழி முறைப்படி கருகவர் கரணி தாக்குதல், நடைபெற வாய்ப்பில்லை. எலக்ட்ரான் விரும்பும் கரணியை வினையூக்கியாகப் பயன் படுத்தி கருகவர் பதிலீட்டு வினைகளை நிகழ்த்தும் போது வினையின் வேகம் அதிகரிக்கிறது. ஆல்கஹால் Cl^- அயனியுடன் வினைப்படாது. ஆனால் HCl முன் கீழ்க்கண்ட வினை வழி முறையில் வினை நடைபெறும்.

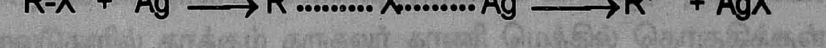


(1)

H^+ ஆல்கஹால் உள்ள ஆக்ஸிஜனுடன் இணைந்து ஆக்ஸோனியம் அயனியைத் தருகிறது. 1) ஆக்ஸோனியம் அயனி Cl^- அயனியுடன் வினைப்பட்டு கருகவர் கரணியாகிய H_2O மூலக்கூறை வெளியேற்றுகிறது. ஈதர், HI யுடன் வினைப்படுவது இவ்வழிமுறையில் தான்,

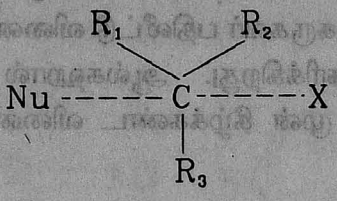


HIபிணைப்பு வினைகளில் பயன் படுத்தப் படுகிறது. I^- ஏன்னெனில் அயனி ஹாலைடுகளுக்குள் வலிமை மிகுந்த கருகவர் கரணி. ஹாலைடு அயனிகள் லூயிஸ் அமிலங்கள், Ag^+, Hg^{2+} அயனி இவற்றுடன் வலிமையான பிணைப்பில் ஈடுபட்டு ஆல்கைல் ஹாலைடுகளை எளிதில் அயனி ஆக்குவதால் வினையின் வேகம் அதிகரித்து ஆல்கைல் ஹாலைடுகளின் வீரியத் தன்மையும் அதிகரிக்கும்.



ஆல்கைல் தொகுதிகளின் கொள்ளிட விளைவுகள்

SN2 வினைவழி முறையில் கிடைக்கும் இடைநிலையில் வெளியேறும் தொகுதியுடன் மொத்தம் ஐந்து தொகுதிகள் கார்பனுடன் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும்.



இந்த ஐந்து தொகுதிகள் அல்லது அணுக்களின் அளவு பெரியதாக இருக்கும் பொழுது நடுவில் உள்ள கார்பன் அணுவுக்கு கொள்ளிடத் தடை அதிகமாக இருக்கும். இதன் காரணமாக வேகமாக நடைபெறுவது தடைப்படும். SN1 வினை வழிமுறையில் நடு கார்பன் அணுவில் மூன்று தொகுதிகள் மட்டும் இணைக்கப் பட்டிருப்பதால் அவை கொள்ளிட விளைவினால் பாதிக்கப் படுவதில்லை. கொள்ளிடத் தடை SN1 வினை வழி முறையில் கார்போ கேட்டயான் உருவாகும் படியில் நீக்கப் படுவதால் SN1 வினை நடைபெற துணைபுரியும். SN_1 வினை வழி முறையில் கொள்ளிட விளைவு வினையின் வேகத்தை அதிகரிக்கும்.

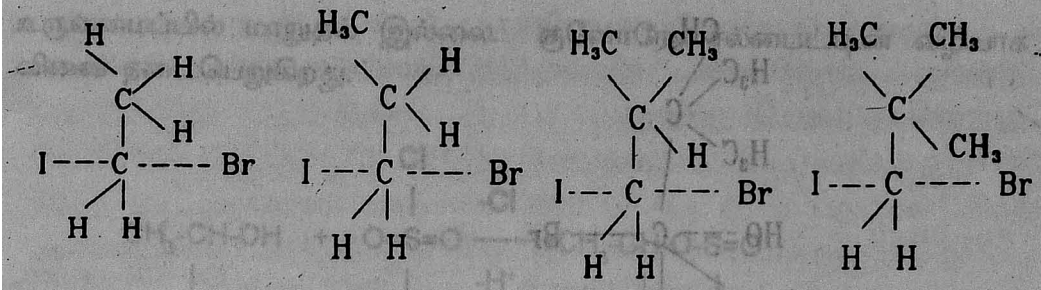
ஆல்கைல் புரோமைடுகள் அசிட்டோனில் கரைத்த I^- அயனியுடன் வினைப்பட்டு கீழ்க்கண்ட ஒப்பு வகை வீரியத்தன்மையைக் (relative order of reactivity) காட்டுகிறது.

$CH_3.CH_2.Br$	$CH_3.CH_2.CH_2.Br$	$(CH_3)_2.CH.CH_2Br.$
1.0	0.8	4×10^{-2}

$(CH_3)_3.C.CH_2Br$

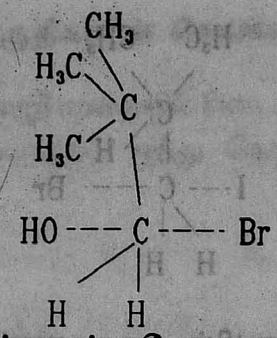
10^{-5}

வீனைகளின் இடைநிலை கீழ்க் கண்டவாறு குறிக்கப் படுகிறது.



இடைநிலை β கார்பன் அணுவின் ஹைடிரஜன்களை மெத்தில் தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் பொழுது கொள்ளிட விளைவு அதிகமாகிறது. SN2 வினைவேகம் கொள்ளிட விளைவு அதிகரிக்கும் பொழுது குறைந்து வினை SN1 வினை வழி முறைப் படி நடைபெறுகிறது. மேற்கண்ட சேர்மத்தில் 2 - கார்பன் அணுவில் பதிலீடுகள் இல்லாததால் முனைவு விளைவுகள் (polar effect) இல்லை. கொள்ளிட விளைவு மட்டுமே வீரியத் தன்மையின் வேறுபாட்டை விளக்கும். n-புரோப்பைல் ஹாலைடு கொள்ளிட விளைவை காட்டவில்லை ஏன்னெனில் சேர்க்கப் பட்ட மெத்தில் தொகுதி இடைநிலையின் தளத்திற்கு அருகில் உள்ளது. n-புரோப்பைல் ஹாலைடு எத்தில் ஹாலைடை விட வீரியத் தன்மை குறைந்தவை. வசவடிவமைப்பு பகுப்பின் மூலம் (conformational Analysis) இதை விளக்கலாம். எத்தில் குளோரைடிற்கு மூன்று வசவடிவமைப்புகள் உண்டு. ஆனால் n-புரோப்பைல் ஹாலைடிற்கு ஒரு வசவடிவமைப்பு மட்டும் உண்டு. மாகேட் (Maget etal) என்பவர் மூலக்கூறுகளில் வசவடிவமைப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாகும் பொழுது அதிர்வு எண் குணகம் (Frequence Factor) குறைவாக இருக்கும் என்றார். அரினியஸ் சமன்பாட்டிலிருந்து $K = Ae^{-E/RT}$ (Arrhenius equation) அதிர்வு எண் குணகத்தைக் கணக்கிடலாம். E என்பது அமைப்பின் உள்ளுறை ஆற்றல் K என்பது வினைவேக மாறிலியைக் குறைக்கும்.

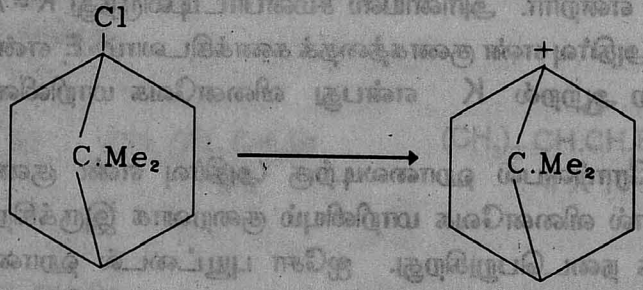
n-புரோப்பைல் ஹாலைடிற்கு (அதிர்வு எண் குணகம்) குறைவாக இருப்பதால் வினைவேக மாறிலியும் குறைவாக இருக்கிறது. வினையும் மெதுவாக நடைபெறுகிறது. ஐசோ புயூட்டைல் ஹாலைடில் மெத்தில் தொகுதி, தாக்கும் கருகவர் கரணிக்கும், விலகும் தொகுதிக்கும் அருகில் இருப்பதால் கொள்ளிட விளைவு அதிகமாக உள்ளது. நியே பெண்டைல் ஹாலைடுகளில் தாக்கும் கருகவர் கரணி மெத்தில் தொகுதிக்குள் செல்ல வேண்டியுள்ளது.



நியோ பெண்டைல் புரோமைடின் இடைநிலையில் மூன்று மெத்தில் தொகுதிகளை விட்டு HO – C – Br விலகி உள்ளது. விலகிய இடைநிலை அதிக அழுத்த ஆற்றலில் இருப்பதால் நேரான இடைநிலை தோன்ற வாய்ப்பில்லை. SN2 வினை கீழ்க்கண்ட வரிசையில் குறையும்.

$$CH_3.CH_2X > (CH_3)_2CH.CH_2X > (CH_3)_3.C.CH_2X$$

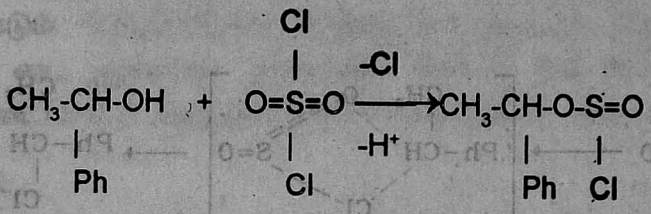
சில சமயங்களில் இடப்பெயர்ச்சி செய்ய பயன் படும் கரணி சேர்மத்துடன் SN1 , SN2 வினை வழி முறையில் வினைப்படாது. 1 - குளோரோ காம்ப்பேன் (மூவிணைய ஹாலைடு) நீர் ஆல்கஹால் கலந்த பொட்டாசியம் ஹைடிராக்ஸைடால் நீராற் பகுப்படையாது. t- புயூட்டைல் குளோரைடு SN1 வினைவழி முறைப்படி நீராற் பகுப்படையும். 1 - குளோரோ காம்ப்பேன், குளோரைடு அயனியை நீக்கித் தரும் கார்போ கேட்டயான் கொள்ளிட விளைவினாலும் உடன் இசைவு இல்லாததாலும் தள அமைப்பிற்கு (Planar Structure) மாற இயலாது. அதனால் நீராற் பகுப்பு நடைபெறாது.



SN_i வினை வழி முறை

வினைப் படும் பொருளுடன் கருகவர் கரணியும் சேர்ந்து காணப்படும். எடுத்துக்காட்டு. தயோனில் குளோரைடு 2 - பீனைல் எத்தனாலுடன் வினைப் பட்டு 2- குளோரோ எத்தில் பென்சீனைத் தருகிறது. இவ்வினையின்

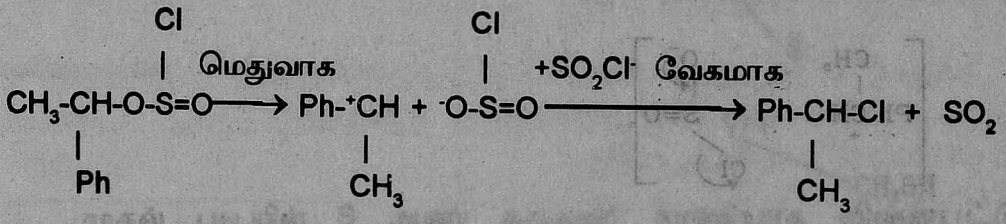
உருவமைப்பில் மாறுதல் இல்லை. குளோரோ சல்பைட்டின் வழியாக வினை நடைபெறுகிறது.



குளோரோ சல்பைட்

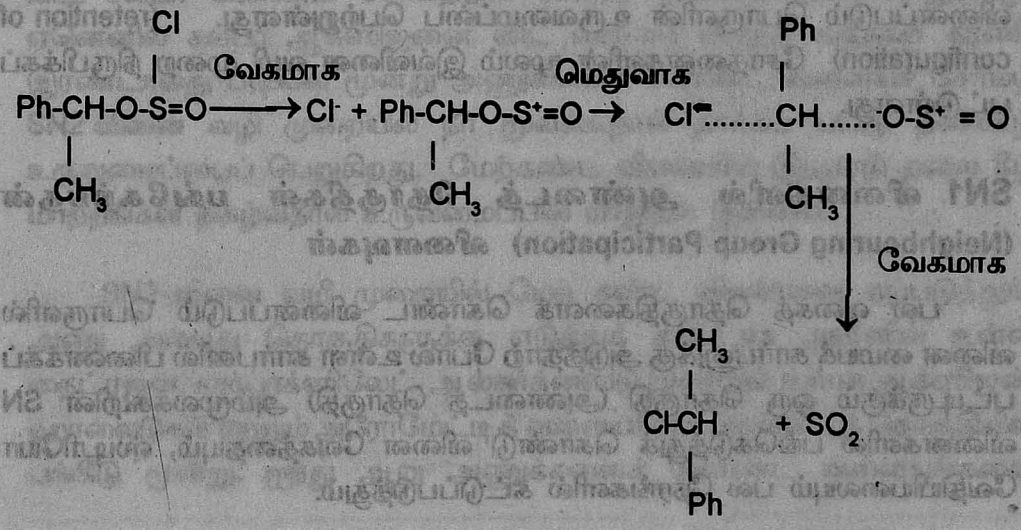
உருவமைப்பில் மாறுதல் ஏற்படவில்லை. ஏனெனில் சமச் சீரற்ற கார்பனுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள பிணைப்பு பிளக்க வில்லை. இரண்டாவது படி SN1 , SN2 வினை வழி முறைப்படி நிகழும்.

SN1

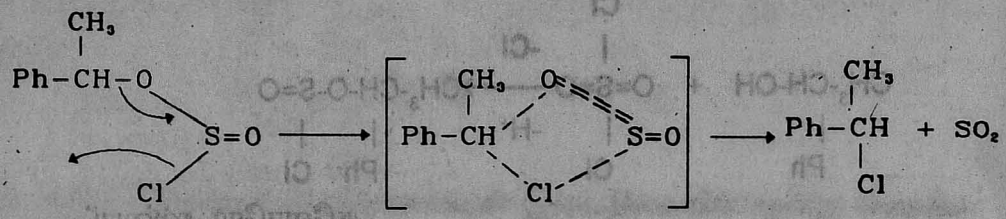


சுழிமாய் கலவை கிடைக்கும்.

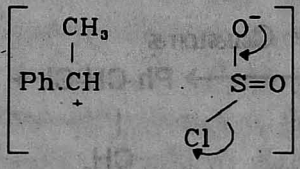
SN2



வடிவமைப்பு தலைகீழாக மாறியிருக்க வேண்டும். ஆனால் வடிவமைப்பு முற்றிலும் மாறவில்லை. வினை SN1 (Substitution nucleophilic internal) முறைப்படி நடைபெறுகிறது.



இரண்டாவது நிலையில் அயனி இணை மூலம் பிணைப்புகளை பிளக்கலாம். சிறிது SN1 தன்மையும் உண்டு.

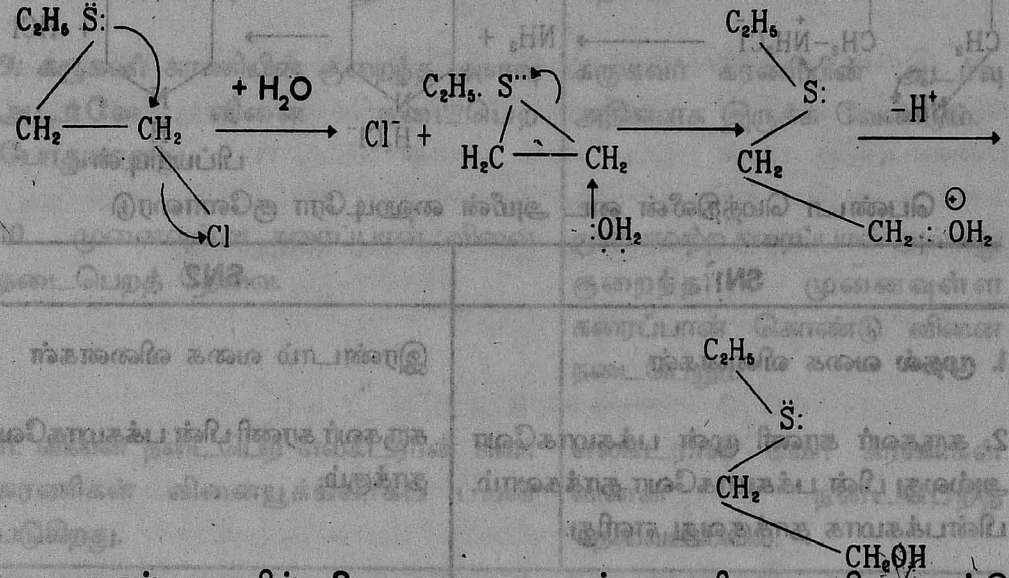


குளோரோ சல்பைட் அயனி இணை பிளந்து SO_2 , Cl^- ஆக மாறுகிறது. கார்போ கேட்டயான் தள அமைப்பிற்கு மாறி Cl^- அயனியுடன் இணைந்து வினைப்படும் பொருளின் உருவமைப்பை பெற்றுள்ளது. (retention of configuration) சோதனைகளின் மூலம் இவ்வினை வழி முறை நிருபிக்கப் பட்டுள்ளது.

SN1 வினைகளில் அண்டைத் தொகுதிகள் பங்கேற்பதன் (Neighbouring Group Participation) விளைவுகள்

பல் வகைத் தொகுதிகளைக் கொண்ட வினைப்படும் பொருளில் வினை மையக் கார்பனுக்கு அடுத்தாற் போல் உள்ள கார்பனில் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும் ஒரு தொகுதி (அண்டைத் தொகுதி) அம்மூலக்கூறின் SN வினைகளில் பங்கெடுத்துக் கொண்டு வினை வேகத்தையும், ஸ்டிரியோ வேதியியலையும் பல நேரங்களில் கட்டுப்படுத்தும்.

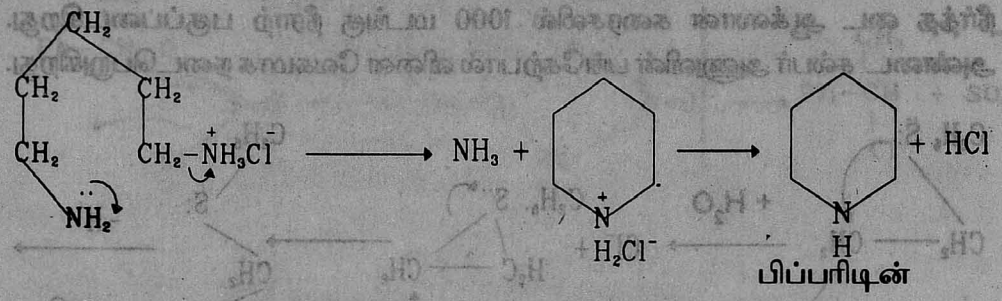
அண்டைத் தொகுதி இடப்பெயர்ச்சி நடைபெறும் கார்பனுடன் ஸ்டிரியோ வேதியியலின் படி வினைப்பட தோதாக இருக்க வேண்டும். வெளியேறும் தொகுதிக்கு மறுபக்க வடிவமைப்பைப் கொண்டிருக்க வேண்டும். $C_2H_5OCH_2.CH_2.Cl$ இந்த சேர்மத்தைவிட β குளோரோ சல்பைட் நீர்த்த டை ஆக்ஸான் கரைசலில் 1000 மடங்கு நீராற் பகுப்படைகிறது. அண்டை சல்பர் அணுவின் பங்கேற்பால் வினை வேகமாக நடைபெறுகிறது.



முதல் படியில் S அணு கருகவர் கரணியாக வினைபட்டு மறுபக்கத்திலிருந்து தாக்கி Cl^- அயனியை வெளியேற்றுகிறது. உருவமைப்பு உள்ளூற தலைகீழ் மாற்றமடைகிறது. ஆக்ஸிஜன் கொண்ட சேர்மத்தை விட சல்பர் கொண்ட சேர்மத்தின் வினை வேகமாக நடைபெறுகிறது. ஏனெனில் சல்பர் ஆக்ஸிஜனை விட வலிமை மிகுந்த கருகவர் கரணி. இரண்டாவது படியில் மூன்று அணுக்களை கொண்ட வளையச் சேர்மம் SN2 வினை வழி முறையில் நீர் மூலக்கூறால் தாக்கப் பட்டு தலைகீழ் உருவமைப்பைப் பெறுகிறது. மேற்கண்ட வினையில் இரண்டு தலை கீழ் மாற்றங்கள் நிகழ்வதால் உருவமைப்பில் மாறுதல் இல்லை.

SN2 வினை வழி முறையில் மேற் கண்ட விளைவை ஏற்படுத்தும். அணு அல்லது தொகுதிகளுக்கு எடுத்துக் காட்டாக அமீனில் உள்ள நைட்ரஜன். கார்பாக்ஸிலேட், ஆல்காக்ஸைடு இவற்றில் உள்ள ஆக்ஸிஜன், ஹாலைடுகள் மற்றும் அரோமேட்டிக் வளையங்கள். அண்டைத் தொகுதியின் பங்கீடு மூன்று, ஐந்து ஆறு அணுக்களைக் கொண்ட வளையங்களை

ஏற்படுத்தும் பொழுது நன்கு செயல் திறன் காட்டுகிறது. அமீன்களில் உள்ள நைட்ரஜன் வளைய சேர்மங்களை உருவாக்குவதில் ஈடுகிறது. எடுத்துக்காட்டு பெண்டா மெத்திலீன் டை அமீன் ஹைடிரோ குளோரைடு சூடுபடுத்தும் பொழுது பிப்பரிடினைத் தருகிறது.



பிப்பரிடின்

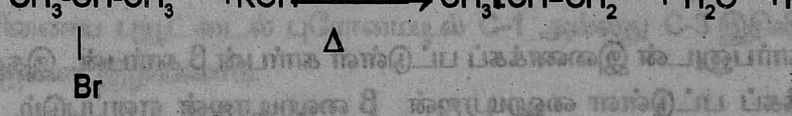
பெண்டா மெத்திலீன் டை அமீன் ஹைடிரோ குளோரைடு

SN1	SN2
1. **முதல்** வகை வினைகள்	இரண்டாம் வகை வினைகள்
2. கருகவர் கரணி முன் பக்கமாகவோ அல்லது பின் பக்கமாகவோ தாக்கலாம். பின்பக்கமாக தாக்குவது எளிது.	கருகவர் கரணி பின் பக்கமாகவே தாக்கும்.
3. ஒளி சூழற்றும் தன்மை கொண்ட ஆல்கைல் ஹாநைலடுகள் சூழிமாய் கலவையைத் தரும்	வால்டன் தலைகீழ் மாற்றம் நடைபெறும்.
4. வினையின் வேகம் எலக்ட்ரானிக் விளைவைப் பொருத்தது.	வினையின் வேகம் கொள்ளிட விளைவைப் பொருத்தது.
5. ஆல்கைல் ஹாலைடுகளின் வினைப் படும் தன்மை.	வினையுறும் தன்மையின் வரிசை
$C_6H_5CH_2$ > allyl > 3° > 2° > 1° > CH_3X	CH_3X > 1° > 2° > 3° ஹாலைடுகள்
6. ஆல்கைல் ஹாலைடில் பெரிய தொகுதிகள் இருந்தால் வினை நன்கு நடைபெறும்.	சிறிய (R) ஆல்கைல் தொகுதி இருந்தால் வினை நன்கு நடைபெறும்.

7. கிடைக்கும் கார்போ கேட்டயான் இடமாற்றம் அடைந்து நிலையான கார்போ கேட்டயான் அயனியைத் தருகிறது.	இடமாற்றம் நடை பெற வாய்ப்பு இல்லை.
8. குறைந்த வலிமையுள்ள கருகவர் கரணியால் கூட நடைபெறும்.	வலிமை மிகுந்த கருகவர் கரணி தேவை
9. கருகவர் கரணியின் குறைந்த அளவு அடர்வே வினை நடைபெற போதுமானது.	கருகவர் கரணியின் அடர்வு அதிகமாக இருக்க வேண்டும்.
10. முனைவுள்ள கரைப்பான் வினை நடைபெறத் தேவை.	முனைவற்ற கரைப்பான் அல்லது குறைந்த முனைவுள்ள கரைப்பான் கொண்டு வினை நடைபெறும்.
11. வினை நடைபெற எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் வினையூக்கியாகப் பயன் படுகிறது.	எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் வினை நடைபெறத் தேவையில்லை.

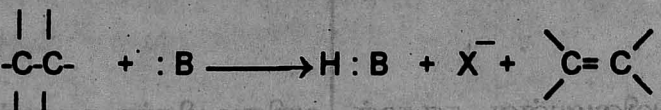
நீக்கம் வினைகள் [Elimination Reations]

ஐசோ புரோபைல் புரோமைடு சூடான அடர் ஆல்கஹால் கலந்த பொட்டாசியம் ஹைடிராக்ஸைடுடன் வினைப் பட்டு புரோப்பிலீன், பொட்டாசியம் புரோமைடு நீர் இவற்றைத் தருகிறது.

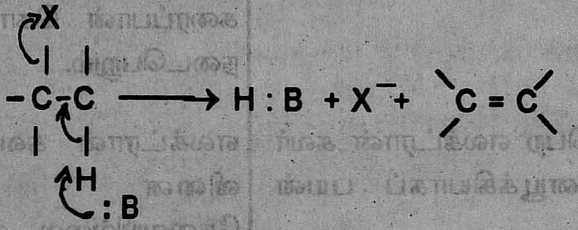


இது ஆல்கைல் ஹாலைடிலிருந்து 1, 2 ஹைடிரஜன் ஹாலைடு நீக்கத்தை குறிக்கும். இவ்வினையில் அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுவிலிருந்து ஹைடிரஜன், ஹாலஜன் நீக்கப் படுகிறது.

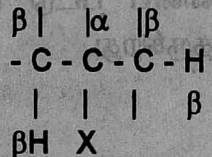
இவ்வினைக்கு காரம் தேவை. அது ஹைடிரஜன் அணுவை H^+ ஆக நீக்குகிறது.



இவ்வினையின் வழி முறையில் ஹாலஜன் எலக்ட்ரானை எடுத்துக்கொண்டு X^- அயனியாக வெளியேறுகிறது. ஹைடிரஜன் அணு பிணைப்பிற்கு பயன் படும். எலக்ட்ரானை விட்டு H^+ அயனியாக மாறி காரத்துடன் இணைகிறது. இந்த இணை எலக்ட்ரான்கள் Π பிணைப்பை இரண்டு கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையே ஏற்படுத்துகிறது.



இரட்டை பிணைப்பு ஏற்பட தேவையான ஹைடிரஜன் எந்த கார்பன் அணுவுடன் ஹாலஜன் இணைந்துள்ளதோ அதற்கு அடுத்த கார்பனில் இருக்க வேண்டும். ஹாலஜன் உள்ள கார்பன் α -C எனப்படும்.



α கார்பனுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள கார்பன் β கார்பன். இதனுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள ஹைடிரஜன் β ஹைடிரஜன் எனப்படும். இந்த நீக்கம் வினை α ஹாலஜன் β ஹைடிரஜன் இழப்பை குறிக்கும்

$$CH_3.CH_2CH_3.Br \xrightarrow[\text{ஆல்கஹால்}]{KOH} CH_3..CH=CH_2 \xleftarrow[\text{ஆல்கஹால்}]{KOH} CH_3.CH.CH_3 \quad (Br)$$

n-புரோபைல் புரோமைடு

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2Br \xrightarrow{KOH} CH_3CH_2.CH=CH_2$$

n-புயூட்டைல் புரோமைடு ஆல்கஹாலில் 1-புயூட்டின்

அல்லது ஆல்கீன்களின் கலவை கிடைக்கும்.

$$CH_3.CH_2.CH(Br)-CH_3 \xrightarrow[KOH]{\text{ஆல்கஹால்}} CH_3.CH=CH-CH_3 + CH_3.CH_2.CH=CH_2$$

2 - புயூட்டின் 81 % 1 - புயூட்டின்

ஆல்கைல் ஹாலைடின் தன்மையை பொருத்து என்ன விளைபொருள் கிடைக்கும் என்பதை நிர்ணயம் செய்யலாம்.

$$CH_3.CH_2-C(H)-CH_2(Br) \xrightarrow[\text{கரைந்த KOH}]{\text{ஆல்கஹாலில்}} CH_3.CH_2.CH=CH_2$$

1 - புயூட்டின்

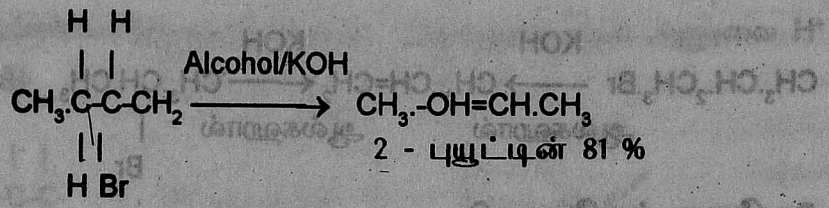
n-புயூட்டைல் புரோமைடு

ஈரிணைய புயூட்டைல் புரோமைடில் C-1 அல்லது C-3 இதிலிருந்து ஹைடிரஜனை இழக்கலாம்.

$$CH_3.CH_2.CH(Br)-C(H)-CH_3 \xrightarrow[\text{கரைந்த KOH}]{\text{ஆல்கஹாலில்}} CH_3.CH_2.CH=CH_2$$

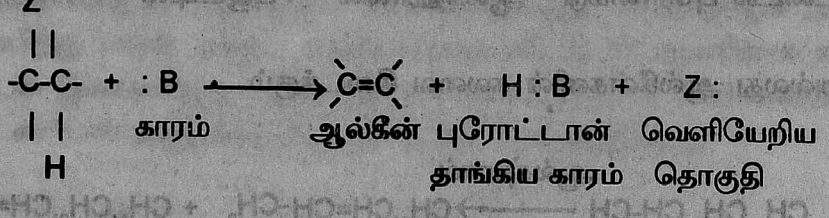
1 - புயூட்டின் 19%

secondary புயூட்டைல் புரோமைடு



இடமாற்றம் ஏதும் ஏற்படவில்லை என்று கருத்தில் கொண்டு HX நீக்கம் செய்யப் பட்டது.

1 2 நீக்கம்



ஆல்கைல் ஹாலைடு நீக்க வினையின் குறிப்பிடத்தக்க பண்புகள்

1) வினைப்படும் பொருளில் (Substrate) வெளியேறும் தொகுதி அல்லது அணு மூலக்கூறுலிருந்து எலக்ட்ரானை எடுத்துக் கொண்டு வெளியேற வேண்டும்.

2) ஆல்கைல் ஹாலைடிலிருந்து வெளியேறிய தொகுதிக்கு β - இடத்திலிருந்து H அணு காரத்தால் நீக்கப்படும் பொழுது அதன் பிணைப்புக்கு உதவும் எலக்ட்ரான்களை ஆல்கைல் ஹா[illegible]டுட[illegible]ட்டுச் செல்லும். இவ்வினை காரத்தின் முன் நடைபெறுகிறது. காரம் வலிமை மிகுந்த OH^- அயனியாகவோ அல்லது ஆல்காக்ஸைடாகவோ இருக்கலாம். எடுத்துக் காட்டு ஈத்தாக்ஸைடு $C_2H_5O^-$ மூவினைய புயூட்டாக்ஸைடு $(CH_3)_3CO^-$ (ter.butaoxide) வலிமை குறைந்த காரமாக நடுநிலை ஆல்கஹால் அல்லது நீரைப் பயன் படுத்தலாம்.

நீக்கம் வினையில் வெளியேறும் தொகுதி வலிம குறைந்த கார எதிர் அயனி (Cl^-)

HX நீக்கத்தின் வினை வழிமுறை

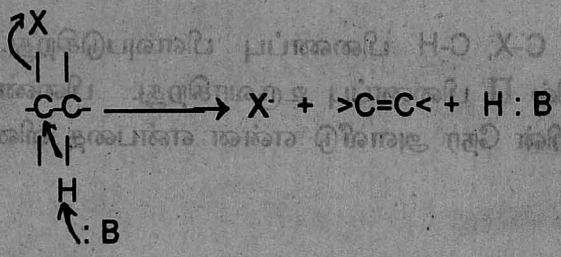
வினையில் C-X, C-H பிணைப்பு பிளவுபடுகிறது. இவ்விரு கார்பணுக்கிடையில் Π பிணைப்பு உருவாகிறது. பிணைப்பு பிளத்தல், உருவாதல் இவற்றின் நேர அளவீடு என்ன என்பதை வினை வேகத்தின் மூலம் அறியலாம்.

HX நீக்கல் வினையின் வேகம் - இருவித வழி முறை (Duality of mechanism)

குயூஜ், இன்கோல்ட் (Hughes and Ingold) ஆகியோர் நீக்கம் வினையின் வேகத்தைக் கீழ் கண்டவாறு விளக்கினர். அடர் கார கரைசலில் HX நீக்கல் வினை இரண்டாம் வகை வினையாக உள்ளது. (Second order) ஏனெனில் ஆல்கீன் உருவாதலின் வேகம் ஆல்கைல் ஹாலைடு, காரத்தின அடர்வை பொருத்தது. வினையின் வேகம் = K[RX][B:] ஆல்கைல் ஹைலைடின் தன்மையை மாற்றி (1° to 2° : 2° to 3°) காரத்தின் அடர்வை குறைக்கும் பொழுது இரண்டாம் வகை முதல் வகையாக மாறுகிறது. வினையின் வேகம் = K[RX] முதல் வகை வினை, ஈரிணைய, மூவிணைய ஆல்கைல் ஹாலைடுகளிலும். காரத்தின் வலிமை குறைவாக இருக்கும் பொழுது நடைபெறும். இந்த நீக்கம் வினையின் வினை வழி முறையை E_2E_1 எனக் குறிக்கலாம்.

இரு மூலக்கூறு வினைக்கு E_2 குயூஜ், இன்கோல்ட் (Hughes and Ingold) வினை வழி முறையை வகுத்தனர். ஒரே படியில் வினை நடைபெறுகிறது. காரம் புரோட்டானை பெற்றுக் கொள்ளும் போதே ஹாலைடு அயனி நீக்கப் பட்டு இரட்டைப் பிணைப்பு உருவாகிறது. ஹாலஜன் இணை எலக்ட்ரான்களை தன்னுடன் எடுத்துச் சென்றும் ஹைடிரஜன் இணை எலக்ட்ரான்களை விட்டுச் செல்வதாலும் இரட்டை பிணைப்பு ஏற்படுகிறது. மேற்கண்ட எல்லா வினைகளும் ஒரே படியில் ஒரே இடைநிலையைக் கொண்டு ஒரே சமயத்தில் நடைபெறுகிறது எனக் கண்டறிந்தனர்.

E_2 வினை வழி முறை



இடைநிலையில் C-X; C-H பிணைப்பு பிளப்பதற்கு தேவையான ஆற்றல், காரம் H^+ அயனியுடன் இணைந்து உருவாகும் பிணைப்பு, π பிணைப்பு இவற்றின் மூலம் கிடைக்கிறது. காரம் H^+ அயனியைக் கவர்ந்து செல்லும் பொழுது விட்டுச் செல்லும் இணை எலக்ட்ரான்கள் கார்பனுடன் πபிணைப்பை ஏற்படுத்தும். இந்த π பிணைப்பு ஏற்படும் பொழுது கிடைக்கும் ஆற்றல் C-X பிணைப்பை பிளக்க உதவுகிறது. E_2 நீக்கம் ஒரு படியில் நிகழ்கிறது. இது ஒரு இரண்டாம் வகைவினை. வினையின் வேகம் = K [RX] [B:]

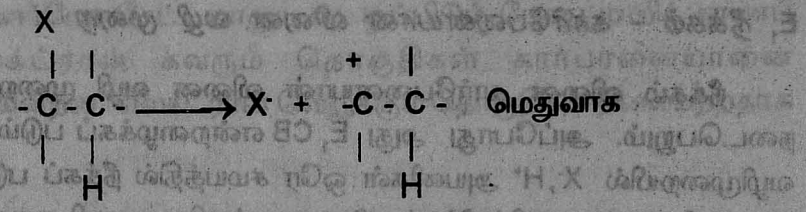
இவ்வினை வழி முறை E_2 எனப்படும். (Elimination Bimolecular) வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியில் இரண்டு மூலக்கூறுகளுக்கிடையே சகபிணைப்பு மாற்றம் ஏற்படுகிறது.

E_1 வினை வழி முறை
(first order kinetics)

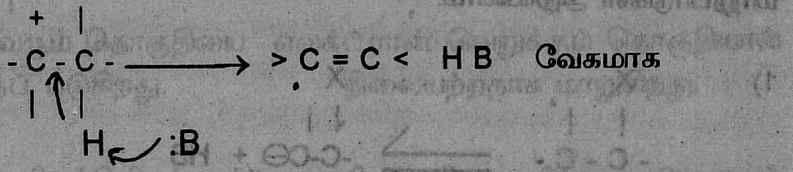
இங்கு வினை வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியில் ஒரு மூலக்கூறே இடம் பெறுகிறது. (Unimolecular) எனவே இதனை E_1 நீக்கம் என்கிறோம். இவ்வினை முதல் வகை வேகவியலைக் கொண்டுள்ளது. மேற்கண்ட வழி முறையில் காணப் பட்ட பிணைப்பு பிளத்தல், உருவாதல் இவை ஒரே சமயத்தில் நிகழாது. ஆனால் இரண்டு படிகளில் நடைபெறும் (E_2 - ஒரு படியில் நடைபெறும்) முதல் படியில் ஆல்கைல் ஹாலைடு சமச் சீரற்ற முறையில் பிளந்து X^- அயனியையும் கார்போ கேட்டயானையும் தருகிறது. இரண்டாவது படியில் கார்போ கேட்டயான் வேகமாக புரோட்டானை காரத்திடம் இழந்து ஆல்கீனைத் தரும்.

E_1 வினை வழி முறை

1)



2)



1 - ஆம் படி SN1 வினை வழி முறையை ஒத்துள்ளது. SN1 வினைவழி முறையில் கர்போ கேட்டயான் கருகவர் கரணியுடன் வினைப் பட்டு பதிலீட்டு விளைப் பொருளைத் தரும். ஆனால் E_1 - வினை வழி முறையில் கார்போ கேட்டயான் காரத்துடன் வினைப் பட்டு நீக்கம் விளைபொருளைத் தரும்.

பொதுவாக கார்போ கேட்டயான் கீழ் காணும் ஏதாவது ஒரு வினையில் ஈடுபடும் தன்மையது.

1) கருகவர் கரணியுடன் வினைப் படும்

2) இடமாற்றம் அடைந்து நிலையான கார்போ கேட்டயானைத் தரும்.

3) புரோட்டானை இழந்து ஆல்கீனைத் தரும்.

E_1 வினை முதல் வகை வேகவியலைக் குறிக்கும். வினையின் வேகம் ஆல்கைல் ஹாலைடின் அடர்வை மட்டும் பொருத்தது.

வினையின் வேகம் = K [RX]

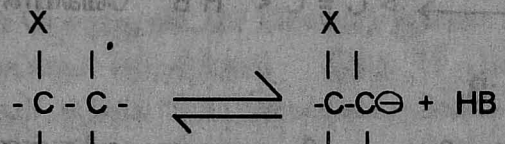
இவ்வினை வழி முறையை E_1 நீக்கம் ஒரு மூலக்கூறு வினை என்கிறோம். வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியில் ஆல்கைல் ஹாலைடு சக பிணைப்பு மாற்றம் அடைகிறது.

E_1 CB வினை வழி முறை

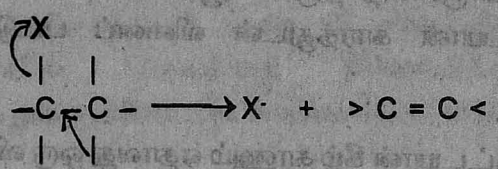
E_1 நீக்கம் – கார்பேனையான வினை வழி முறை

நீக்கம் வினை கார்பேனையான் வினை வழி முறை மூலமாகவும், நடைபெறும். அப்போது அது E_1 CB என்றழைக்கப் படும். E_2 வினை வழிமுறையில் X^-, H^+ அயனிகள் ஒரே சமயத்தில் நீக்கப் படுவதையும், E_1 X அயனி முதல் படியில் நீக்கப் படுதலையும் வினை வழி முறையில் H^- அயனி முதலில் நீக்கப் படுதலையும் கொண்டு இவற்றிக்கிடையே உள்ள மாறுபாடுகள் அறியலாம்.

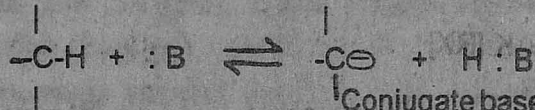
1)



2)

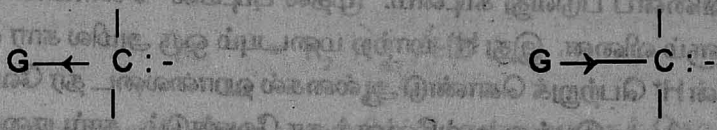


இவ்வினை வழி முறை இரண்டு படிகளில் நடைபெறுகிறது. முதல் படியில் காரம் H^+ அயனியுடன் இணைந்து கார்பனையானைத் தருகிறது. இரண்டாவது படியில் இக்கார்பானையான் X^- இழந்து ஆல்கீனைத் தருகிறது. முதல் படி ஒரு அமில கார வினை. ஆல்கைல் ஹாலைடு ஒரு அமிலம். அதனுடன் அமில புரோட்டான் இணைக்கப் பட்டுள்ளது. இக் கார்போ அமிலம் வலிமை குறைந்த ஒரு அமிலம். கார்பானையான் கார்போ அமிலத்தின் இணை காரம். (Conjugate base).



கார்போ கேட்டயான் போல் கார்பேனையானும் மின்னேற்றத்தை பெற்றுள்ளது. இம்மின்னேற்றம் உடன் இசைவால் நிலைப்படுத்தப் படுகிறது.

கார்பானையான் எதிர் மின்னேற்றத்தை பெற்றிருப்பதால் முனைவு விளைவுகள் கார்போ கேட்டயானுடன் ஒப்பிடும் போது மாறிக் காணப் படும். எலக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிகள் கார்பானையானை நிலைப்படுத்துகின்றன. எலக்ட்ரான் வெறுக்கும் தொகுதிகள் நிலையற்றதாக ஆக்குகின்றன.

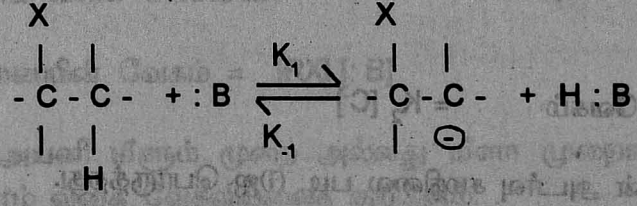


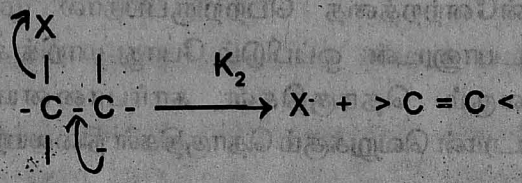
எலக்ட்ரான் கவரும் தொகுதியை எலக்ட்ரான் வெறுக்கும் தொகுதியால் நிலைப் படுத்தப் படுகிறது. நிலையற்றதாக மாறுகிறது.

கார்பன் அமிலத்திலிருந்து H^+ அயனி பகுதியாக நீக்கப் படுவதாகக் கொள்வோம். இடைநிலையில் -C-H பாதியாக பிளக்கப் பட்டு கார்பன் அணுவிற்குப் பகுதி -ve மின்னேற்றம் உருவாகும். எலக்ட்ரான் கவரும் தொகுதிகள் இந்த -ve மின்னேற்றத்தைக் கலைப்பதற்கு உதவும். இதன் விளைவால் கிளர்வு கொள் ஆற்றல் குறைந்து வினை வேகமாக நடைபெறும். நிலையான கார்பானையான் கிடைத்து ஹாலஜன்களின் எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை கீழ்க்காணும் வரிசையில் குறைகிறது. F > Cl > Br > ஆல்கைல் புளூரைடு மிக வேகமாக நிலையான கார்பானையானைத் தோற்றுவிக்கும். இது ஹாலஜன்களின் தூண்டல் விளைவால் நிகழ்வதாகும்.

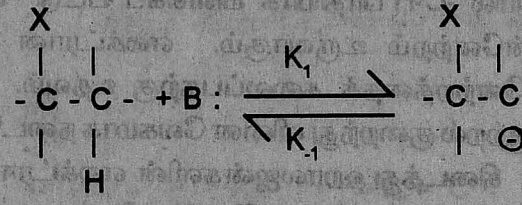
கார்பானையான் வினை வழி முறையில் HX நீக்கம் அடைவதற்கு என்ன வேகவியல் பொருத்தமாக இருக்கும் என்பதை கீழ்காணும் வினை வழிகளின் படிகள் மூலம் அறியலாம்.

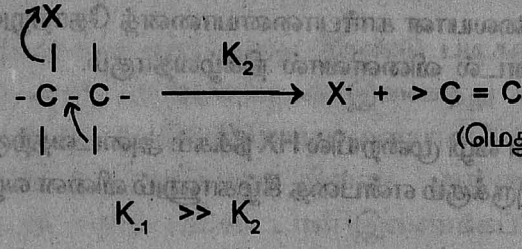
1)



2) 

இரண்டாவது படி மீளா வினை (irreversible) ஆல்கீன்கள் X^- அயனியுடன் வினைப் படுவது கடினம். முதல் படியில் C^- கார்பானையான் உருவாவது மீளும் வினை. இது H^+ மாற்ற மடையும் ஒரு அமில கார வினை. கார்பானையான் H^+ பெற்றுக் கொண்டு ஆல்கைல் ஹாலைடை தர வேண்டும். அல்லது X^- அயனியை இழந்து ஆல்கீனைத் தர வேண்டும். கார்பானையான் மீளும் முறைப் படி கிடைத்ததாகக் கொள்வோம். K_{-1} மதிப்பு K_2 வை விட அதிகம் கார்பானையான் காரம் ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் சம நிலையில் உள்ளது.

1) 

2) 

வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் மெதுவான படி இரண்டாவது படி.

வினையின் வேகம் $= K_2 [C^-]$

C^- அயனியின் அடர்வு சமநிலை படி (1)ஐ பொருத்தது.

$$K_{eq} = [C^-]\ [H : B] / [RX]\ [B :]$$

$$[C^-] = K_{eq}\ [RX]\ [: B] / [H : B]$$

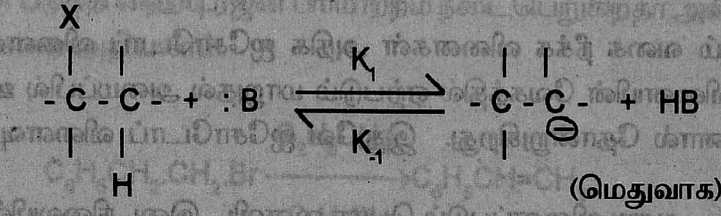
கார்பானையானின் அடர்வு அதை தோற்றுவிக்கும் RX, B இவற்றின் அர்வைப் பொருத்தது. HB கரைப்பானாக இருந்தால் அதன் அடர்வு மாறாமல் இருக்கும் போது மீளும் வினைப் படி கார்பானையான் தோன்றுதல் இரண்டாம் வகை வேகவியலைக் குறிக்கும்.

வினையின் வேகம் = $K [RX] [: B]$

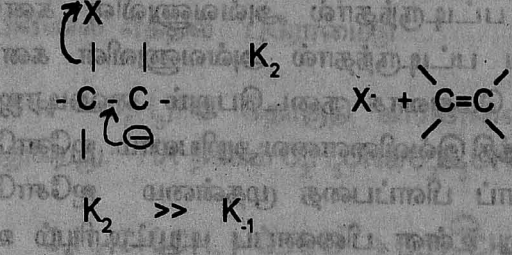
$$K = K_2 K_{eq} / HB$$

கார்பானையான் மீளா முறையில் தோன்றுவதாகக் கொள்வோம். K_2, K_{-1} ஐ விடப் பெரியது. RX மெதுவாக H^+ இழந்து C^- அயனியைத் தரும். C^- அயனி வேகமாக X^- அயனி இழந்து ஆல்கீன் தரும்.

1)



2)



மெதுவாக நடைபெறும் முதல் படி வினையின் வேகத்தைக் குறிக்கும். இரண்டாம் வகை வேகவியல்

வினையின் வேகம் = $[RX] [: B]$

C^- அயனி மீளும் முறை அல்லது மீளா முறையில் கிடைத்தாலம் இரண்டாம் வகை வேகவியலைக் குறிக்கும்.

E_2 நீக்கம் வினை வழி முறை

HX நீக்கம் அடர் ஆல்கஹால் கலந்த வலிமையான காரத்தின் முன் இரண்டாம் வகை வேகவியலைக் காட்டுகிறது.

1) இடமாற்றம் நடைபெற வில்லை

2) ஐசோடோப் விளைவைக் காட்டுகிறது.

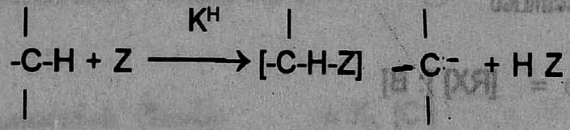
3) ஹைடிரஜன் பரிமாற்றம் நடைபெறவில்லை.

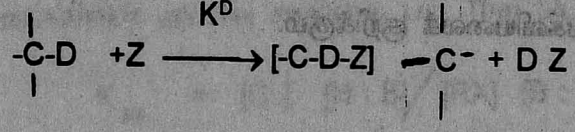
ஒரே படியில் வினை நடைபெறுவதால் இடமாற்றம் நடைபெற வாய்ப்பில்லை.

E_2 நீக்கத்திற்கு சான்று ஐசோடோப் விளைவு

இரண்டாம் வகை நீக்க வினைகள் அதிக ஐசோடோப் விளைவைக் காட்டுகிறது. வினையின் வேகத்தில் ஏற்படும் மாறுதல் அமைப்பில் உள்ள ஐசோடோப்பினால் தோன்றுகிறது. இதுவே ஐசோடோப் விளைவு

குறிப்பிட்ட அணு வினைப்படும் பொருளைவிட இடைநிலையில் மிக வலிமையற்று பிணைக்கப் பட்டிருந்தால் அவ்வணுவின் கனமான மிகவலிமையற்று பிணைக்கப் பட்டிருந்தால் அவ்வணுவின் கனமான ஐசோடோப்பினால் வினை மெதுவாக நடைபெறும் ஹைடிரஜனின் ஐசோடோப்புகளை பயன் படுத்தி இவ்விளைவை அறியலாம். ஐசோடோப் விளைவின் மூலம் ஐசோடோப் பிளப்பதை முதன்மை ஐசோடோப் விளைவு என்கிறோம். H அணு உள்ள பிணைப்பு டியூட்டிரியம் உள்ள பிணைப்பை விட மிக வேகமாகப் பிளப்பு அடையும்.

1)


2)


ஹைடிரஜன் அணு +ve அல்லது -ve அயனியாக நீக்கப் படுகிறது. ஐசோடோப் விளைவு = K^H/K^D மிக அதிகம் 5 முதல் 8 வரை அதாவது டியூட்ரியம் பயன் படுத்தும் போது வினை 5 - 8 மடங்கு குறைந்த வேகத்தில் நடைபெறும். வினைவின் வேகத்தில் உள்ள மாறுபாடு மாறுபட்ட வழிகளில் அளவிடப் படுகிறது.

மேற்கண்ட வினையின் வேகத்தை நேரடியாக அளவிட்டு K^H, K^D வேகமாறிலிகளை ஒப்பிடலாம்.

E_2 நீக்கத்திற்கு சான்றுகள்

இரண்டாம் வகை நீக்க வினைகளில் ஹைடிரஜன் பரிமாற்றம் இல்லை. கார்பேனையான் சோதனைகளில் முத்திரையிடப் பட்ட டியூட்டிரியத்தைப் பயன் படுத்தி ஹைடிரஜன் பரிமாற்றம் நடைபெறுகிறதா அல்லது இல்லையா என்பதை அறியலாம்.

$$C_6H_5CH_2.CH_2.Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} C_6H_5CH=CH_2.$$

2- பினைல் எத்தில் புரோமைடு

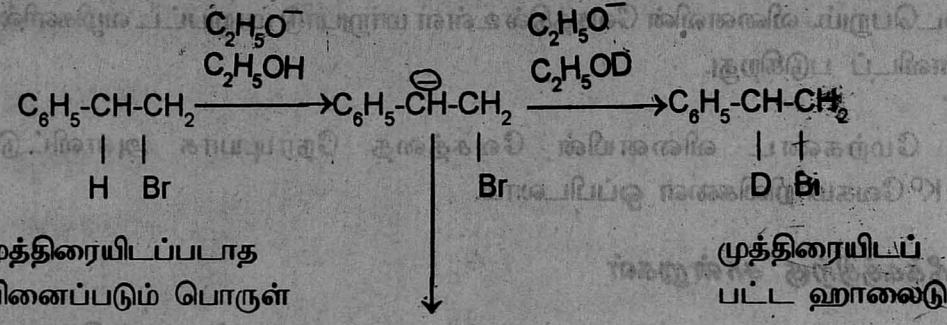
(Ph = C_6H_5)Ph தொகுதி கார்பானையான் உருவாதலை நிலைப் படுத்துகிறது. HX நீக்கம் C_2H_5ONa/C_2H_5OH முன் நடைபெறுகிறது.

$$C_6H_5\text{-}\underset{|}{\overset{H}{C}}\text{-}\underset{|}{\overset{Br}{C}}H_2 + C_2H_5O^- \rightarrow C_6H_5\text{-}\overset{\ominus}{C}H\text{-}CH_2\text{-} + C_2H_5OH$$

2-phenyl ethyl promide — அமிலம் — காரம் — காரம் — அமிலம்

கார்பானையான் உருவாகும் போது $C_5H_5O^-$ என்ற காரம் C_2H_5OH என்ற இணை அமிலமாக மாறுகிறது. இது ஒரு கரைப்பான். 2- பீனைல் புரோமைடில் எந்த ஹைடிரஜனும் முத்திரையிடப் படவில்லை. ஆனால் கரைப்பானுள்ள ஹைடிரஜன் முத்திரையிடப் பட்டுள்ளது. C_2H_5OD மீளும் முறைப்படி கார்பானையான் உருவாவதாகக் கொண்டால் கார்பானையான்

ஹாலைடை இழந்து ஆல்கீனை தருவதற்கு முன்னால் முத்திரையிடப் பட்ட ஹைடிரஜனை அதாவது ட்யூட்டிரியத்தை பெற்றுக் கொண்டு RX ஆக மாறுகிறது.



$C_6H_5-CH=CH_2 + .Br^-$

நீக்கம் செய்யப் பட்ட விளை பொருள்

இச்சோதனைக் கலவை முடிவில் கரைப்பானின் எல்லா மூலக்கூறுகளும் C_2H_5OD ஆக இருக்கும். 2 - பீனைல் எத்தில் புரோமைடில் டியூட்டிரியம் இல்லை என நிறை நிறமாலை (mass spectrum) மூலம் தெரிகிறது.

HX நீக்கத்தின் ஆற்றுப் படையும் வினையுன் வீரியத் தன்மையும் (orientation and reactivity) இவ்வினையில் HX நீக்கத்தின் போது ஐசோமெரிக் ஆல்கீன்கள் கிடைக்கிறது. மூலக்கூறு அமைப்பின் படி நீக்கம் வினை ஆற்றுப் படையை அறிந்து எந்த ஐசோமர் அதிக அளவில் கிடைக்கும் என கணக்கிடலாம்.

எடுத்துக் காட்டாக

$$CH_3.CH_2.CHBr.CH_3 \xrightarrow{KOH} CH_3.CH=CH.CH_3$$

ஆல்கஹால் 81% 2 - புயூட்டின் அதிக அளவில் கிடைக்கும்.

$CH_3.CH_2CH= CH_2$

1 - புயூட்டின் 19%

$$CH_3CH_2.CH_2.CHBr.CH_3 \xrightarrow[\text{ஆல்கஹால்}]{KOH} CH_3.CH_2.CH=CH.CH_3 \quad 71\% \quad 2 \text{ - பெண்டின்}$$

$$+ \; CH_3.CH_2.CH_2.CH=CH_2 \quad 29\% \quad 1 \text{ - பெண்டின்}$$

$$CH_3.CH_2.\underset{\underset{Br}{|}}{C}(CH_3) \xrightarrow[\text{ஆல்கஹால்}]{KOH} CH_3.CH=C(CH_3) \; (71\%) \; + \; CH_3.CH_2.C(=CH_2).CH_3 \; (29\%)$$

வினையில் நீக்கம் பெறும் ஹைடிரஜனை தவிர்த்து வினைபொருளை கவனிக்கும் பொழுது 2 - புயூட்டினில் இரட்டை பிணைப்பின் இருபுறமும் மெத்தில் தொகுதி உள்ளது. இரண்டு பதிலீட்டு ஆல்கீன்கள் கிடைக்கும். (2 - புயூட்டின்) ஆனால் 1 - புயூட்டின் ஒரு பதிலீட்டு ஆல்கீன். அதிக பதிலீட்டுத் தொகுதிகளை இரட்டைப் பிணைப்பின் இரு புறமும் கொண்ட ஆல்கீனைகள் ஒரு பதிலீட்டு ஆல்கீன்களை விட அதிக அளவு நிலைப்புத் தன்மையுடையதால் மிக அதிக அளவில் கிடைக்கும். அலெக்சாண்டர் சேஸ்டவ் (alexxander Saytzelf) என்ற ரஷ்ய விஞ்ஞானி இதனைக் கண்டறிந்து விதியாக வகுத்தார். அதன் படி HX நீக்கம் வினையில் கிடைக்கும் எந்த ஒரு ஆல்கீன் கார்பன் அணுவில் மிக அதிக அளவில் ஆல்கைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்யப் பட்டிருக்கிறதோ அந்த விளைபொருள் தான் மிகுதியாகக் கிடைக்கும். HX நீக்கம் ஒரு மீளா வினை. எனவே தான் மேற்கண்ட வினையில் 2- புயூட்டின் 1- புயூட்டினை விட அதிக அளவிலும் மிக வேகமாகவும் கிடைக்கிறது. பொதுவாக நீக்கம் வினைகளில் சேஸ்டவ் விதிப் படி கீழ்கண்ட வரிசையில் ஆல்கீன்கள் கிடைக்கும்.

$$R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > R_2C=CH_2 > RCH=CHR > RCH=CH_2$$

ஆல்கீன்களின் நிலைப்புத் தன்மையின் வரிசையும் இதுவே.

வினையில் உருவாகும் நிலையான ஐசோமரே சேஸ்டவ் ஆற்றுப்படை. E_2 நீக்கம் வினைகளில் கிடைக்கும் இடைநிலையில் ஆல்கீன் தன்மை தோன்றுகிறது. ஆல்கீனை நிலைப்படுத்தும் R-தொகுதி இருந்தால் இடைநிலையில் இடைநிலையின் கிளர்வு கொள் ஆற்றல் குறைந்து ஆல்கீன்

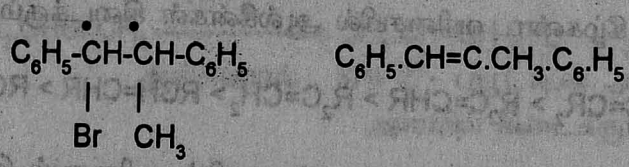
வேகமாக உருவாகும். இடைநிலை அமைப்பிலிருந்து என்ன விளைபொருள் கிடைக்கும், அதன் நிலைப்புத் தன்மை என்ன? வினையின் வேகம் என்ன என்பதையும் ஆல்கைல் ஹாலைடின் வினையுறும் தன்மையையும் அறியலாம்.

வினைப் படும் பொருள் substrate	விளைபொருள் product	ஒப்பு வினை வேகம்	ஒப்பு வினை வேகம்மணி
$CH_3.CH_2..Br$	$CH_2=CH_2$	1.0	1.0
$CH_3.CH_2.CH_2.Br$	$CH_3CH=CH_2$	3.0	5.0
$CH_3.CHBr.CH_3$	$CH_3.CH=CH_2$	9.4	4.7
$(CH_3)_3.C.Br$	$(CH_3)_2.C=CH_2$	120	40

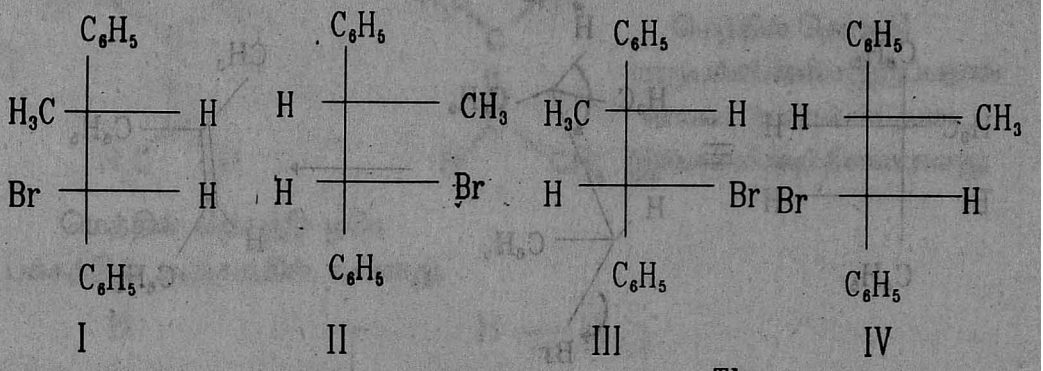
ஆல்கைல் தொகுதியின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும் பொழுது நீக்கம் வினைக்குத் தேவையான β.H அதிக அளவில் கிடைப்பதாலும் வினை வேகமாக நடைபெறும். கிடைக்கும் ஆல்கீன்களில் ஆல்கைல் தொகுதிகள் இருப்பதால் மிக நிலையான ஆல்கீனாகவும், இருக்கும். இடைநிலையில் கிளர்வு கொள் ஆற்றல் குறைவாக இருக்கும். HX நீக்க வினையில் RX வினையுறும் தன்மை கீழ்க் கண்டவாறு இருக்கும். 3° > 2° > 1°.

E_2 ஸ்டிரியோ வேதியியல் ஒரு பக்க மாறு பக்க நீக்கங்கள் (SYN and anti Eliminations).

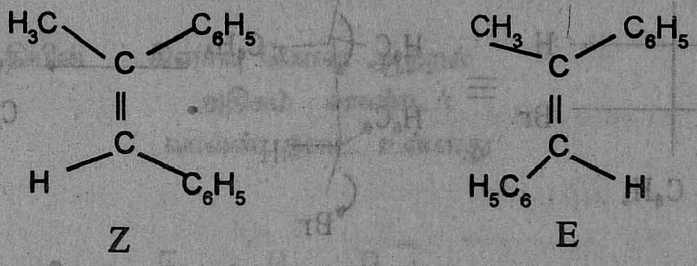
எடுத்துக் காட்டாக 1- புரோமோ, 1, 2 டை பீனைல் புரோப்பேனை HX நீக்க வினைக்கு எடுத்துக் கொள்வோம்.



இச்சேர்மம் இரண்டு இணை எதிர் வடிவங்களாக இருக்கலாம். அதாவது I, II erythro III, IV threo ஒவ்வொரு இணையும் மூலக்கூறும் மற்ற இணையாமலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கு டயாஸ்டிரியோ ஐசோமரா இருக்கும்.

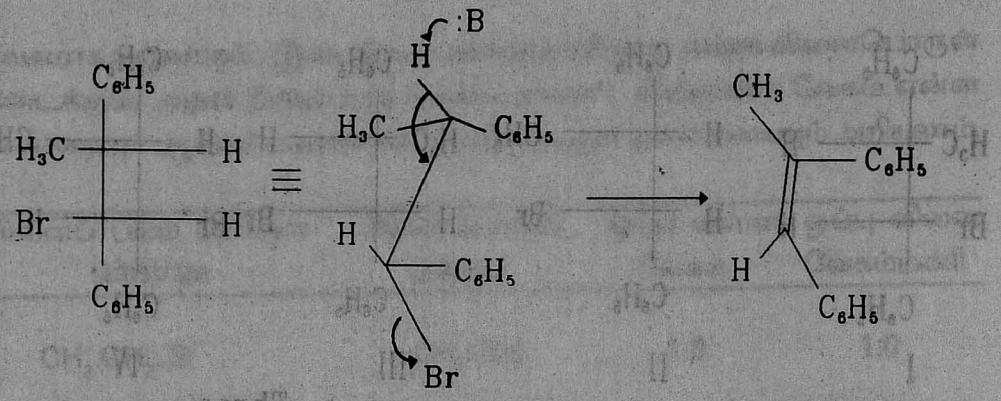


விளைபொருளிளல் இரண்டு ஸ்டிரியோ ஐசோமர்கள் உண்டு. இணை வடிவ ஐசோமர்கள் Z,E.

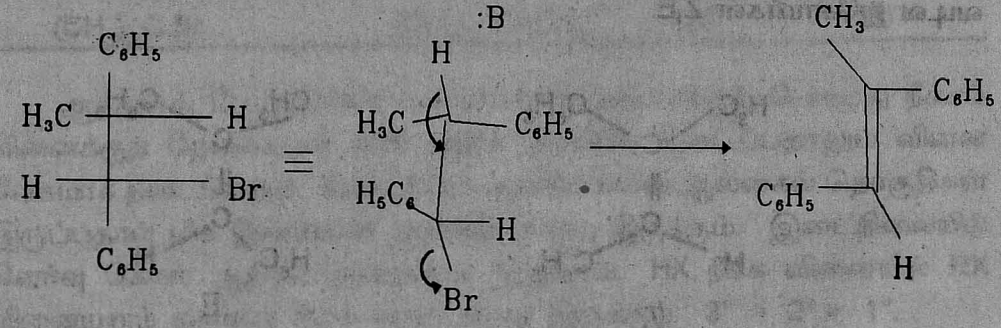


ஒரு பக்க ஹாலைடிலிருந்து (Erythro halide)Z அல்கீன் கிடைக்கும். இரண்டு ஐசோமர்களில் ஒன்றே கிடைப்பதால் அது ஸ்டிரியோ தேர்வுதிறம் (Stereo selective) கொண்ட வினையாகும்.

இரு மூலக்கூறு வினையில் ஆல்கைல் ஹாலைடு மாறு பக்க (anti) நீக்கம் நடைபெறுகிறது. இடைநிலையில் ஹைடிரஜனும் வெளியேறும் தொகுதியும் மிக தள்ளி காணப் படுகிறது.



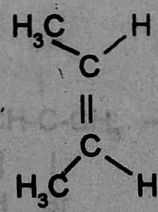
ஒரு பக்க (Cis) 1, 2 டை பீனைல் புரோப்பீன்

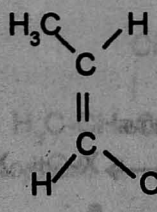


மாறுபக்க (trans) 1, 2 டை பீனைல் புரோப்பீன்

E_2 நீக்கம் - ஸ்டிரியோ தேர்வு திறம், குறிப்பிட்ட ஸ்டிரியோ ஐசோமர் (Meso, dl, Exythro, Threo)

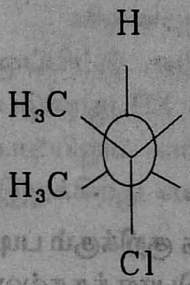
ஆல்கைல் ஹாலைடில் மாறுபக்க நீக்கம் முன்னுரிமை பெறுகிறது. ஈரிணைய புயூட்டைல் ஹாலைடை HX நீக்கம் செய்யும் பொழுது கிடைப்பவை 1- புயூட்டின் 2 - புயூட்டின். வடிவ ஐசோமரிகளில் மாறுபக்க ஐசோமர் (Trans) Cis (ஒரு பக்க ஐசோமரை விட) மிக வேகமாக கிடைக்கிறது.



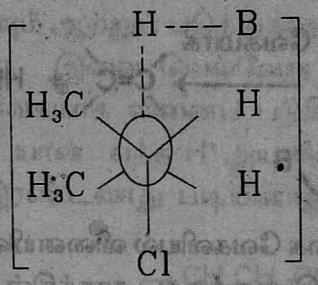


மெத்தில் தொகுதி மாறுபக்கங்களில் இருப்பதால் வாண்டர் வால்ஸ் தடை இல்லைமிகவும்நிலையானது.

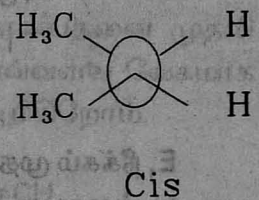
மெத்தில் தொகுதி ஒரே பக்கத்தில் அருகருகில் உள்ளது.



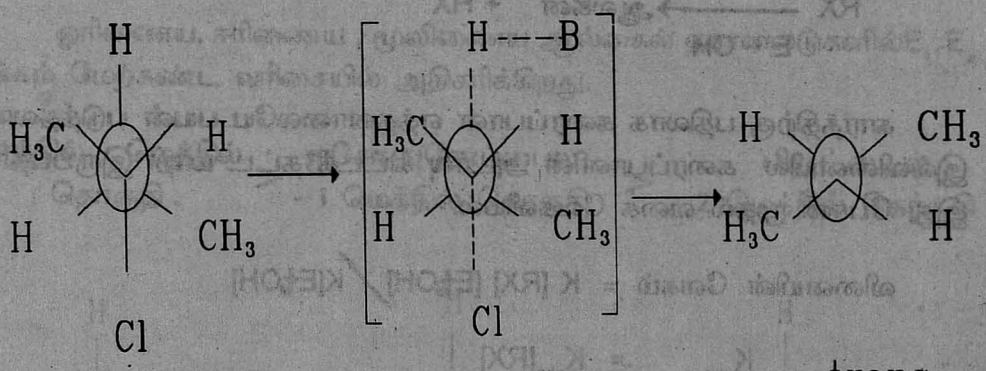
மெத்தில் தொகுதியின் இட நெருக்கடி



கிளர்வு கொள் ஆற்றல் அதிகம் வாண்டர் வால்ஸ் தடை உள்ளது



Cis

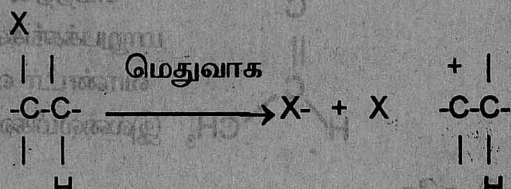


trans

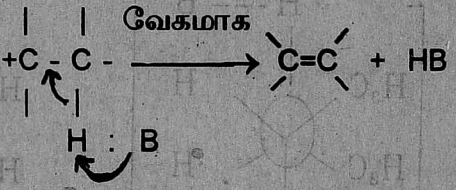
E_1 வினை வழி முறைக்கு சான்று

ஹீஜ், இன்கோல்ட் (Hughes and Ingold) ஹைடிரஜன் ஹாலைடு நீக்கம் இரண்டு படியில் நடைபெறுகிறது. முதல் படியில் ஆல்கைல் ஹாலைடு சமச்சீரற்ற முறையில் பிளந்து கார்போகேட்டயானைத் தரும். பின்னர் அது H^+ அயனியைக் காரத்திற்கு இழற்து ஆல்கீனைத் தரும்.

1)

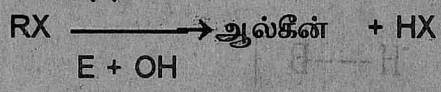


2)



E_1 நீக்கம் முதல் வகை வேகவியல் வினையின் வேகத்தை குறிக்கும் படி தல அடர்வை மட்டுமே பொருத்தது. காரத்தின் அடர்வை பொருத்ததல்ல. இரண்டாவது படி வேகமாக படி

வினையின் வேகம் = K [RX]

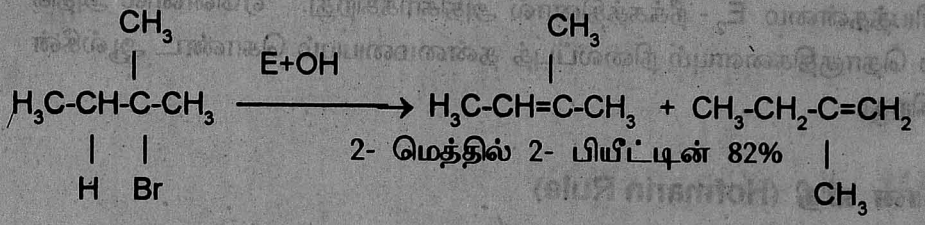


காரத்திற்கு பதிலாக கரைப்பான் எத்தனாலையே பயன் படுத்தலாம். இவ்வினையில் கரைப்பானின் அடர்வு கிட்டத் தட்ட மாறி இருப்பதால் இது போலி முதல் வகை வேகவியல்.

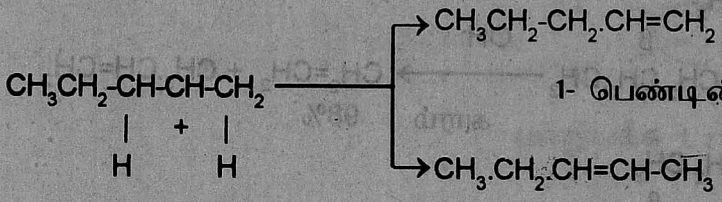
வினையின் வேகம் = $K [RX] [E_tOH] / K[E_tOH]$

$K_{obs} = K_{obs}[RX]$

E^1 நீக்கம் சேஸ்ட்வ் ஆற்றப்படையை காட்டுகிறது. அதாவது அதிக பதிலீடுகள் உள்ள அதிக நிலைப்புத் தன்மையுள்ள ஆல்கீன் கிடைக்கிறது.

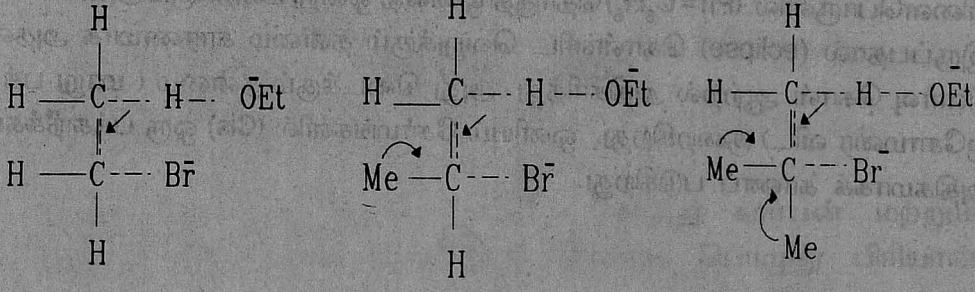


வினையுறும் தன்மையும் ஆற்றுப் படுத்துதலும் வினையின் வேகத்தை ஒப்பிட்டு அறியப்படுகிறது. இவை வெவ்வேறு படிகளில் நிர்ணயிக்கப் படுகிறது. RX எவ்வளவு வேகமாக வினைப் படுகிறது என்பதனை முதலி படி'யிலும் கார்போ கேட்டயான் எந்த H^+ அயனியை எவ்வளவு வேகமாக இழக்கிறது என்பதனை இரண்டவாது படியினாலும் அறிகிறோம்.



ஓரிணைய, ஈரிணைய , மூவிணைய ஆல்கைல் ஹாலைடுகளில் E_1, E_2 நீக்கம் மேற்கண்ட வரிசையில் அதிகரிக்கிறது.

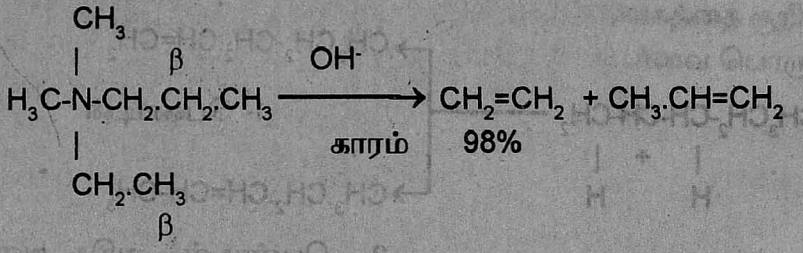
எத்தில் - மெத்தில் தொகுதி > ஐசோ புரோப்பைல - 1 மெத்தில் தொகுதி > பியூட்டைல் - 2 மெத்தில் தொகுதி



வீரியத்தன்மை E_2 - நீக்கத்தினால் அதிகரிக்கிறது. ஏனெனில் அதிக மெத்தில் தொகுதிகளையும் நிலைப்புத் தன்மையையும் கொண்ட ஆல்கீன் கிடைக்கிறது.

ஹாப்மான் விதி (Hofmann Rule)

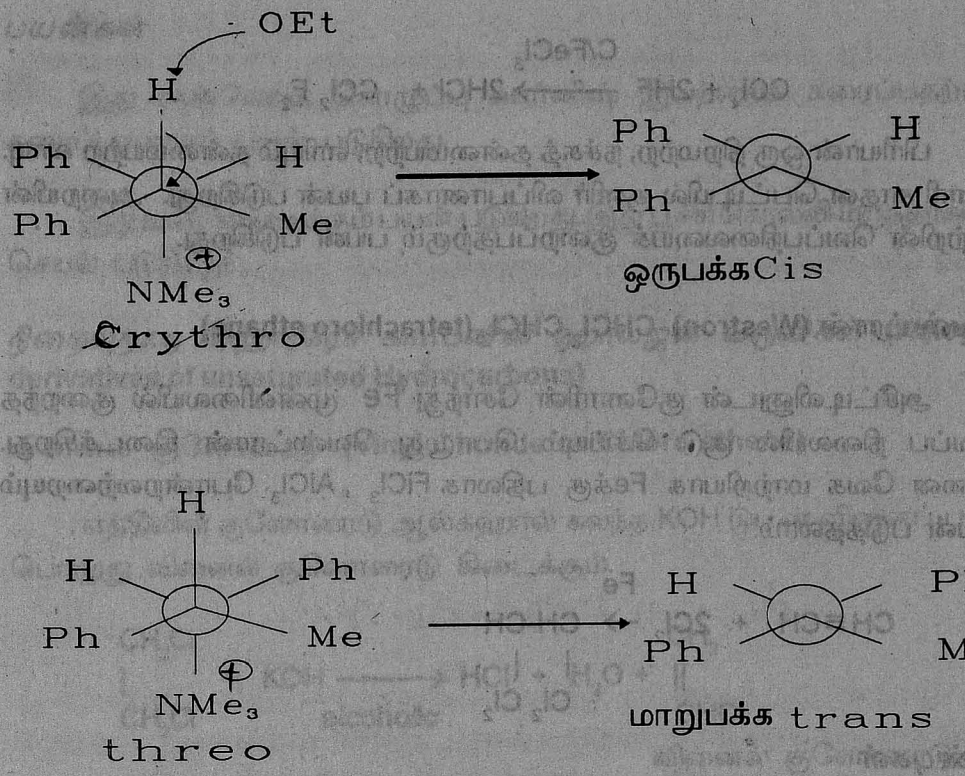
சிதையும் ஓனியம் ஹைடிராக்ஸைடில் எத்தில் தொகுதி இருந்தால் கிடைக்கும் ஓலிபின் எத்திலீனாக இருக்கும். எல்லா ஓனியம் ஹைடிராக்ஸைடும் சூடுபடுத்தும் பொழுது ஆல்கீனைத் தருகிறது என்பதிலிருந்து ஹாப்மான் விதி கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கப் பட்டது. அதாவது அதிக ஹைடிரஜனை கொண்ட β கார்பன் அணுவிலிருந்து ஹைடிரஜன் நீக்கப் படுகிறது.



குறைந்த பதிலீடுகளைக் கொண்ட ஆல்கீன் முக்கியவிளை பொருளாக கிடைக்கிறது என்பது ஹாப்மான் விதியின் மற்றொரு அமைப்பு.

$$PhCHMeCHPhN^+Me_3I + E+O^- \rightarrow PhMeC=CHPh + Me_3N + EtOH$$

மேற்கண்ட வினையில் ஒருபக்க (Erythro) நீக்கலைவிட மாறுபக்க நீக்க வினை (Three) 50 மடங்கு வேகமாக நடைபெறுகிறது. ஒருபக்க (Cis) விளைபொருளில் ($Ph = C_6H_5$) தொகுதி ஒன்றை ஒன்று மறைக்கும் அமைப்பில் இருப்பதால் (eclipse) கொள்ளிட வெறுக்கும் தன்மை காரணமாக அதன் கிளர்வு கொள் ஆற்றல் அதிகரித்து அது கிடைக்கும் தன்மை (மாறு பக்க ஐசோமரை விட) குறைகிறது. ஓனியம் சேர்மங்களில் (Cis) ஒரு பக்க நீக்கம் அதிகமாகக் காணப் படுகிறது.



பாலி ஹாலஜன் வருவிகள்

ப்ரீயான் (Freon)

மீதேனினல் உள்ள ஹைடிரஜனை குளோரின், புளூரின் இவற்றால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யத பின் கிடைக்கும் சேர்மத்தை ப்ரியான் என்கிறோம். டைகுளோரோ டை புளூரோ மீதேன் ப்ரியான் எனப்படும். ஆண்டிமனி பென்டா குளோரைடு வினையூக்கியின் முன் ஆண்டிமனி புளூரைடு கார்ப்ன டெட்ரா குளோரைடுடன் வினைப் பட்டு ப்ரியான் கிடைக்கிறது.

$$3CCl_4 + 2SbF_3 \xrightarrow[\text{வினையூக்கி}]{SbCl_5} CCl_2F_2 + 2SbCl_3$$

ஹைடிரஜன் புளூரைடை CCl_4 சேர்த்து கார்பன் மற்றும் பெரிக்குளோரைடு கலவையுடன் சூடு செய்யும் பொழுது பிரியான் கிடைக்கிறது.

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{C/FeCl_3} 2HCl + CCl_2F_2$$

பிரியான் ஒரு நிறமற்ற, நச்சுத் தன்மையற்ற, எரியும் தன்மையற்ற வாயு. குளரி சாதன பெட்டியில் குளிர் விப்பானாகப் பயன் படுகிறது. அறையின் காற்றின் வெப்பநிலையைக் குறைப்பதற்கும் பயன் படுகிறது.

வெஸ்ட்ரான் (Westron) $CHCl_2.CHCl_2$ (tetrachloro ethane)

அசீட்டிலினுடன் குளோரின் சேர்ந்து Fe முன்னிலையில் குறைந்த வெப்ப நிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது வெஸ்ட்ரான் கிடைக்கிறது. வினை வேக மாற்றியாக Feக்கு பதிலாக $FiCl_3$, $AlCl_3$ போன்றவற்றையும் ப்யன் படுத்தலாம்.

$$CH \equiv CH + 2Cl_2 \xrightarrow{Fe} \underset{\quad | \quad | \quad}{CH\text{-}CH}$$
$$Cl_2 \; Cl_2$$

பண்புகள்

நிறமற்ற, எளிதில் தீபிடிக்காத திரவம். குளோரோபார்ம் மண முடையது. நச்சுத் தன்மை வாய்ந்தது. நீரில் கரையாது. ஆல்கஹாலில் கரையும் இச்சேர்மத்தைக் குளோரினேற்றம் செய்யும் பொழுது ஹெக்சாகுளோரோ ஈதேன் கிடைக்கிறது.

$$\underset{\quad | \quad}{CH\text{-}CHCl_2} + 2Cl_2 \longrightarrow CCl_3.CCl_3 + 2HCl$$
$$Cl_2$$

ஹெக்சாகுளோரோ ஈத்தேன்

வெஸ்ட்ரால் (Trichloro ethylene) $CHCl = CHCl_2$

சூடான் பேரியம் குளோரைடு முன்னிலையில் வெஸ்ட்ரான் வினைப் படும் பொழுது வெஸ்ட்ரால் கிடைக்கிறது.

$$CHCl_2\text{-}CHCl_2 \xrightarrow{BaCl_2} CHCl{=}CCl_2 + HCl$$

வெஸ்ட்ரான் வெஸ்ட்ரால்

பயன்கள்

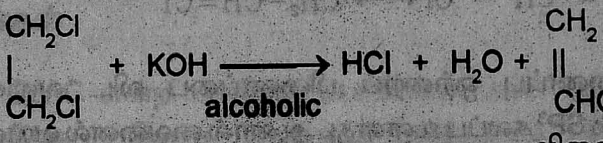
இது எண்ணெய், கொழுப்பு வார்னிஷ் இவற்றைக் கரைப்பதற்குக் கரைப்பானாகப் பயன் படுகிறது.

இது உலர் கலவைக்கும் பயன் படுகிறது. இது பூச்சி கொல்லி மருந்தாகவும் செயல் படுகிறது.

***நிறைவுறாத ஹைடிரோ கார்பனின் ஹாலஜன் வருவிகள்* (Halogen derivatives of unsaturated Hydrocarbons)**

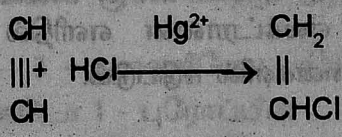
வினைல் குளோரைடு **(Vinyl Choride or Chloro ethene)**

எத்திலின் குளோரைடு ஆல்கஹால் கலந்த KOH டுடன் வினைப் படும் பொழுது வினைல் குளோரைடு கிடைக்கும்.

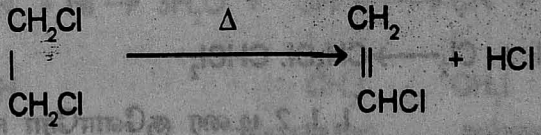


வினைல் குளோரைடு

அசீட்டிலின் Hg^{2+} Aயனி வினைவூக்கியின் முன் நீர்த்த HClத்துடன் 340°K சூடுபடுத்தும் பொழுது வினைல் குளோரைடு கிடைக்கிறது.

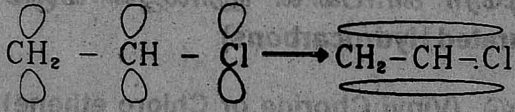


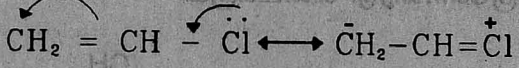
இம்முறையியே வினைல் குளோரைடு பெருமளவில் தயாரிக்கப் பயன் படும் முறையாகும். எத்திலின் குளோரைடு 870 - 920°K வெப்பநிலையில் வெப்பச் சிதைத்தலுக்கு உட்படுத்தும் பொழுதும் வினைல் குளோரைடு கிடைக்கிறது.



நிறமற்ற வாயு. ஆல்கஹாலில் அதிக அளவு கரையும் வைனைல் குளோரைடில் உள்ள ஹாலஜன் அணு வீரியத்தன்மை அற்றது.

ஆகையால் ஆல்கைல் ஹாலைடு ஈடுபடும் இரட்டைச் சிதைவு வினைகளில் வினைல் ஹாலைடு ஈடுபடாது. வினைல் குளோரைடில் உடன் இசைவு இருப்பதால் C அணுவிற்கும் Cl அணுவிற்கும் இடையே இரட்டைப் பிணைப்பு ஏற்படுகிறது.





இரட்டைப் பிணைப்பு ஒற்றைப் பிணைப்பை விட வலுவானது. ஆல்கைல் ஹாலைடில் SP^3 கலப்பு உள்ளது. ஆனால் வைனைல் ஹாலைடில் SP^2 கலப்பு உள்ளது. SP^2 கலப்பினால் C-Br பிணைப்பு சிறியதாகவும், வலுவானதாகவும், நிலையானதாகவும் மாறுகிறது. ஆல்கைல் புரோமைடின் C-Br பிணைப்பு நீளம் 1.92°A. வினைல் புரோமைடின் C-Br பிணைப்பு நீளம் 1.86° SP^2 கலப்படைந்த கார்பன் அதிக எதிர் மின்னேற்றத் தன்மை உடையதாக இருக்கும். Cl அணுவிற்கு e^- எலக்ட்ரானை எளிதில் தராது. இரட்டைப் பிணைப்பிற்குரிய கூட்டு வினைகளில் ஈடுபடும்.

$$CH_2{=}CH\text{-}Cl + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_2.CH_2\text{-}Cl$$

எத்தில் குளோரைடு

ஹைடிரஜனுடன் Ni வினைவூக்கியின் முன் வினைப் பட்டு எத்தில் குளோரைடு தருகிறது.

$$CH_2{=}CH\text{-}Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl.\ CHCl_2$$

1, 1, 2 டிரை குளோரோ ஈத்தேன்

வினைல் குளோரைடு வீரிய மற்றதாக இருப்பதால் வீரியமான நிலைகளில் HCl மூலக்கூறை இழந்து அசீட்டிலினாக மாறுகிறது.

$$CH_2{=}CHCl \xrightarrow{NaNH_2} CH{\equiv}CH$$

பாலிமராக்கல் வினை

பாலிமாராக்கல் வினையில் ஈடுபட்டு பாலி வைனைல் குளோரைடைத் தருகிறது.

பாலிமராக்கல் வினை

$$n\ CH_2{=}CH{-}Cl \longrightarrow \left[CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-} \right]_n$$

P . V . C .

பயன்கள்

P.V.C என்ற பாலிமர் தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது. ரப்பர், தோல் இவற்றிக்குப் பதிலாக p.v.cபயன் படுத்தலாம். கிராம போன் ரெக்காடு. ரெயின் கோட் தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது. செயற்கை ரயான் மற்றும் பிளாஸ்டிக் தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.

அல்லைல் குளோரைடு, அல்லைல் அயோடைடு

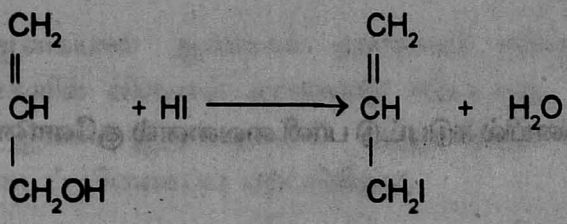
3 - ஹாலஜீனோ புரோப்பின். $CH_2{=}CH{-}CH_2I$ அல்லது 3 - அயோடோ 1 - புரோப்பீன்

கிளிசரால் ஹைடிரஜன் அயோடைடுடன் சூடு செய்யும் பொழுது அல்லைல் அயோடைடு கிடைக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HI \rightarrow 3H_2O + \begin{array}{l} CH_2I \\ | \\ CHI \\ | \\ CH_2I \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2I \end{array} + I_2$$

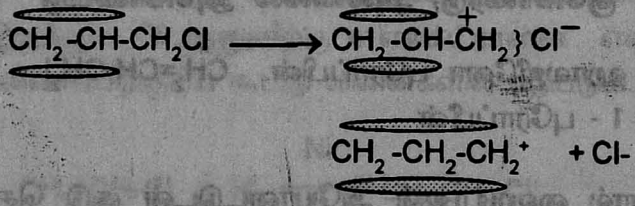
நிலையற்ற டிரைஅயோடைடு — அல்லைல் அயோடைடு

அல்லைல் ஆல்கஹால் ஹைடிரோ அயோடிக் அமிலத்துடன் கூடு செய்யும் பொழுது அல்லைல் அயோடைடு கிடைக்கிறது.



நிறமற்ற திரவம் பூண்டின் மண முடையது. அல்லைல் ஹாலைடில் உள்ள ஹாலஜன் அணு வீரியத்தன்மை உடையது. அதனால் இடப்பெயர்ச்சி வினைகளில் ஈடுபடும். அல்லை ஹாலைடின் வீரியத்தன்மையைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம்.

குளோரின் Cl^- அயனியாக மாறும் பொழுது அது இணைக்கப் பட்டுள்ள கார்பன் கார்போ கேட்டயானாக மாறி 6 எலக்ட்ரான்களை பெற்றிருக்கும். உடன் இசைவால் எலக்ட்ரான்கள் இடம்பெயரும். மூன்று கார்பன் அணுவின் மேல் உள்ள அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றின் மீது ஒன்று பொருந்தி மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலைத் தரும். Cl^- அயனியாக மாறும் போது உடன் இசைவால் மூன்று கார்பன் அணுக்களும் (allyl Carbocation) நிலைப்படுத்துப் படும்.



இணைதிறன் பிணைப்பு கொள்கைப் படி னின் வினைப்படும் தன்மை. அயனி ஆக்கல் கார்போகேட்டயான் உடன் இசைவால் நிலைப்படுவதால் அதிகரிக்கிறது.



அல்லைல் குளோரைடு ஹாலஜன் அமிலங்களுடன் வினைப் படும் போது 1, 2 1, 3 டை ஹாலைடை தருகிறது.

$CH_2=CH-CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_2Br-CH_2-CH_2Br$ +

1, 3, டை புரோமைடு

$CH_3-CHBr.CH_2Br$

1, 2 டை புரோமைடு

பெர் ஆக்ஸைடின் முன்னிலையில் 1, 3 டை புரோமைடு 90 % m பெர் ஆக்ஸைடு இல்லாத போது 1, 2 டை புரோமைடு 90 % m கிடைக்கிறது. 1, 3 டை புரோமைடு தனி உறுப்பு வினை வழி முறையிலும் 1, 2 டை புரோமைடு அயனி வினை வழி முறையிலும் நடைபெறுகிறது. அல்லைல் அயோடைடு Ni வினைவூக்கியின் முன் ஹைடிரஜனுடன் வினைப்பட்டு 1, அயோடோ புரோப்பேனைத் தருகிறது.

$$CH_2=CH.CH_2I + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3.CH_2.CH_2I$$

1. அயோடோ புரோப்பேன்

மார்கோனிகாஃப் விதிப்படி HCl கூட்டுவினையில் ஈடுபடும் போது 1, அயோடோ 2, குளோரோ புரோப்பேன் கிடைக்கிறது. பெர் ஆக்ஸைடின் முன்னிலையல் 1, குளோரோ 3 - அயோடோ புரோப்பேன் கிடைக்கிறது.

மார்கோனிகாஃப் விதிப்படி

$CH_2=CH-CH_2I + HCl \longrightarrow CH_3.CHCl.CH_2I$

1 - அயோடோ 2 - குளோரோ புரோப்பேன்

$CH_2=CH-CH_2I \xrightarrow{H_2O_2} CH_3.CH_2.CH_2I$

1 - குளோரோ 3 - அயோடோபுரோப்பேன்

அல்லைல் அயோடைடு அல்லது குளோரைடு இவற்றில் உள்ள ஹாலஜன் அணுவை மிக எளிதாக OH, CN, NH_2 தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யலாம். அல்லைல் ஹாலைடில் உள்ள ஹாலஜன் அணு வீரியமாக வினைப்படும்.

அல்லைல் அயோடைடு நீர் கலந்த KOH உடன் வினைப் பட்டு அல்லைல் ஆல்கஹாலைத் தரும். ஆல்கஹால் கலந்த KCN உடன் வினைப் பட்டு அல்லைல் சயனைடைத் தரும். அமோனியாவுடன் வினைப் பட்டு அல்லைல் அமீனைத் தருகிறது.

$$CH_2=CH.CH_2I \xrightarrow{+\ KOH} CH_2=CH.CH_2OH + KI$$

நீர் கலந்த — அல்லைல் ஆல்கஹால்

$$CH_2=CH.CH_2I \xrightarrow{+\ KCN} KI + CH_2=CH.CH_2CN$$

அல்லைல் சயனைடு

$$CH_2=CH.CH_2I + 2NH_3 \longrightarrow CH_2=CH.CH_2.NH_2 + NH_4I$$

பயன்கள்

அல்லைல் ஆல்கஹால், அல்லைல் சயனைடு சேர்மங்கள் தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.

குளோரோபிரின்

2 - குளோரோ 1, 3 புயூட்டா டையீன்.

$$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$$

தயாரிக்கும் முறை

அசிட்டிலின் குயுப்ரஸ் குளோரைடு அமோனியம் குளோரைடு கரைசலின் வழியாகச் செலுத்தப் படும் பொழுது வைனைல் அசிட்டிலின் கிடைக்கிறது. வைனைல் அசிட்டிலின் அடர் ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் Cu^+/H_4Cl வினைவூக்கியின் முன் 1, 4 கூட்டு வினையில் ஈடுபட்டு கிடைக்கும் விளைபொருள் இடமாற்றம் அடையும் பொழுது குளோரோப்ரின் கிடைக்கிறது.

$$2\ CH\equiv CH \longrightarrow CH_2=CH-C\equiv CH$$

வைனைல் அசிட்டிலின்

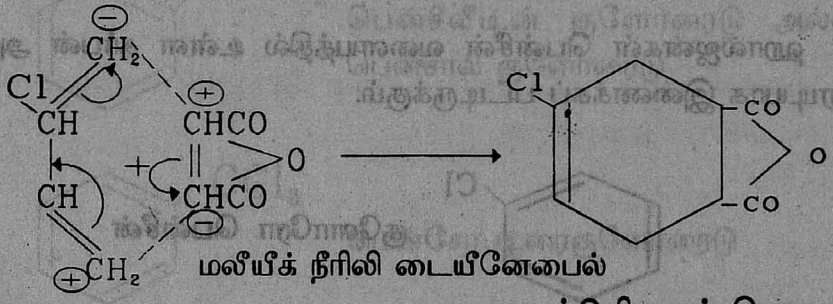
$CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \rightarrow CH_2-CH=C=CH_2 \longrightarrow CH_2=CCl-CH=CH_2$

| வினைவூக்கியின் முன்

Cl

பண்பு

இதில் இரண்டு இரட்டை பிணைப்புகள் ஒன்றுவிட்டு ஒன்று காணப் படுவதால் டில்ஸ் ஆல்டர் வினையில் ஈடுபடுகிறது. (Diels Alder reaction) இவ்வினையில் இது டையீனாக வினைப் படுகிறது.



மலீயீக் நீரிலி டையீனேபைல்

கூட்டுவினைப் பொருள்

பாலிமராக்கல் வினை

குளோரோப்பிரின் பாலிமராக்கல் வினையில் ஈடுபட்டு நியோப்பிரின் என்ற ரப்பரைக் கொடுக்கிறது.

$$n\ CH_2=CCl\cdot CH=CH_2 \rightarrow \left[\begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH_2-C=CH\cdot CH_2 \end{array}\right]_n$$

நியோப்பிரின்

பயன்கள்

நியோப்பிரின் என்ற செயற்கை இரப்பர் தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது. நியோப்பிரின் டியூப்பிரின் அமெரிக்காவில் ரப்பருக்குப் பதிலாக பயன் படுத்தப் படுகிறது.

9. அரோமேட்டிக் ஹாலஜன் சேர்மங்கள்

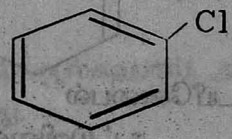
இவை மூன்று வகைப்படும்.

1) கூட்டுச் சேர்மங்கள்

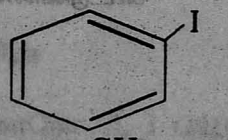
எடுத்துக்காட்டு - பென்சீன் ஹெக்சா ஹாலைடுகள், பென்சீன் ஹெக்சா புரோமைடு $C_6H_6Br_6$

2) உட்கரு பதிலீட்டு வினைப் பொருட்கள்

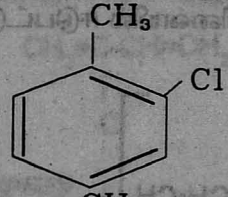
ஹாலஜன்கள் பென்சீன் வளையத்தில் உள்ள கார்பன் அணுவுடன் நேரடியாக இணைக்கப் பட்டிருக்கும்.



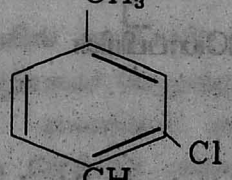
குளோரோ பென்சீன்



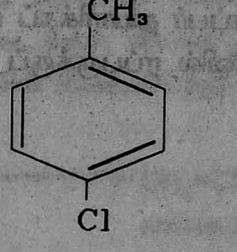
அயோடோ பென்சீன்



O-குளோரோ டொலுவின்



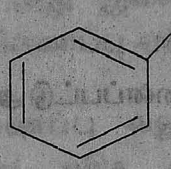
m-குளோரோ டொலுவின்



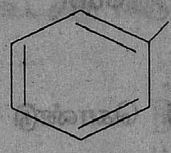
P-குளோரோ டொலுவின்

3)பக்கத் தொடர் பதிலீட்டு வினை பொருட்கள்

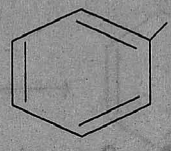
இந்த சேர்மங்களில் ஹாலஜன் அணு பக்கத் தொடரிலுள்ள கார்பன் அணுக்களில் காணப்படும்.



பென்சைல் குளோரைடு



பென்சீலீடின் குளோரைடு அல்லது பென்சால் குளோரைடு.



பென்சோ டிரைகுளோரைடு

புரோமோ பென்சீன் தயாரிக்கும் முறைகள்

குறைந்த வெப்பநிலையிலும், ஹாலஜன் தாங்கி (halogen carrier) முன்னிலையிலும் ஹாலஜன் ஏற்றம் நடைபெறுகிறது. சாதாரண வெப்பநிலையிலும் வெளிச்சமற்ற நிலையிலும் இரும்பு அல்லது அலுமினியம், பாதரச கலவை முன்னிலையிலும் பென்சீன். புரோமினுடன் வினைப்பட்டு புரோமோ பென்சீனைத் தருகிறது.

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{Fe/Al.Hg} C_6H_5Br + HBr$$

சாண்மேயர் வினை (Sandmeyer Reaction)

டைசோனியம் உப்புப் கரைசலுடன் CuBr/HBr கலவையை சேர்த்து சூடேற்றும் பொழுது புரோமோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{CuBr/HBr} C_6H_5Br + N_2$$

இவ்வினை கீழ்க்கண்ட வினை வழி முறையில் நடக்கிறது.

1) CuBr அணைவு அயனித் தருகிறது.

$$HBr \rightarrow Br^- + H^+$$

$$CuBr + Br^- \rightarrow CuBr_2^-$$

2) டைசோனியம் உப்பு அணைவு அயனியுடன் வினைப்பட்டு அரைல் தனி உறுப்பைத் தருகிறது.

$$ArN_2 + CuBr_2 \longrightarrow N_2 + Ar_{\bullet} + CuBr_2$$

மெதுவாக

3) அரைல் தனி உறுப்பு புரோமினை பெற்றுக் கொண்டு புரோமோ பென்சீனைத் தருகிறது.

$$Ar_{\bullet} + CuBr_2 \rightarrow CuBr + ArBr$$

(அரைல் = பீனைல்) வேகமாக

பென்சாயிக் அமிலத்தின் வெள்ளி உப்பைப் புரோமினுடன் சூடேற்றும் பொழுது புரோமோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5COOAg + Br_2 \rightarrow AgBr + C_6H_5Br + CO_2$$

வெள்ளி பென்சோயேட்

பண்புகள்

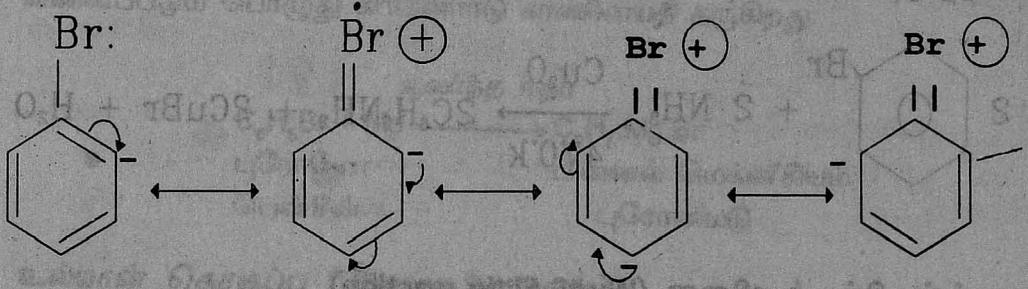
1) பென்சீனின் ஹாலஜன் வருவிகள் (Derivatives) நிறமற்ற, திரவ அல்லது படிக திடப்பொருளாகக் காணப்படும். நீரில் கரையாது. கரிம கரைப்பான்களில் கரையும்.

2) பென்சீனை விட இவற்றின் கொதிநிலைகளும். அடர்வுகளும் அதிகமாக இருக்கும்.

3) நீரைவிட கனமானது. பென்சீன் ஒரு பதிலீட்டு ஹாலஜன் சேர்மங்களின் கொதிநிலையும், அடர்வும் கீழ்க்கண்ட வரிசையில் அமையப் பெற்றிருக்கும். I > Br .Cl

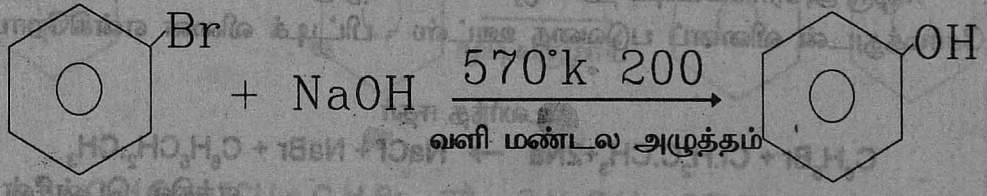
உட்கருவில் உள்ள ஹாலஜன் தொகுதியை வெளியேற்றுவது கடினம். ஏன்னெனில் ஹாலஜன் அணுவில் உள்ள இணை எலக்ட்ரான்கள் எலக்ட்ரோமெரிக். மீசோமெரிக் விளைவினால் பென்சீன் வளையத்தால் கவரப்படுகிறது. (+E and +M) அதன் விளைவாக ஹாலஜனுக்கும் பென்சீன் வளையத்தில் அது இணைக்கப் பட்டிருக்கும் கார்பனுக்கும் இடையே இரட்டைப் பிணைப்பு ஏற்படுகிறது.

இப்பிணைப்பு வலுவானதால் ஹாலஜனை வெளியேற்றுவது கடினமாகிறது அதிக அழுத்தத்திலும், அதிக வெப்பநிலையிலுமே ஹாலஜனை உட்கரு விரும்பும் கரணியால் பதிலீடு செய்யலாம்.



இந்த உடன் இசைவு அமைப்பினால் O,P இடங்களில் எலக்ட்ரான் அடர்வு அதிகரிப்பதால் பென்சீன் வளையம் கிளர் வடைகிறது. புதிய எலக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் (NO_2^+ Br^+) O,P இடங்களைத் தாக்கும்.

புரோமோ பென்சீன் NaOH டுடன் 570°K லும் 200 வளி மண்டல அழுத்தத்திலும் வினைப்பட்டு பீனாலைத் தருகிறது.

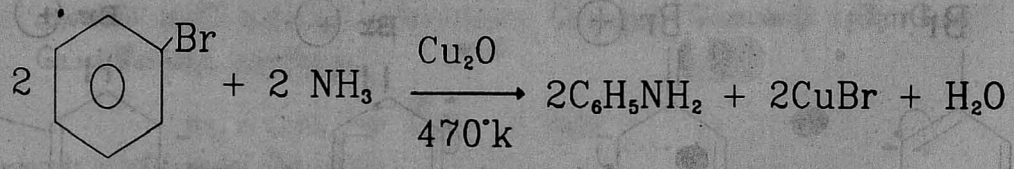


புரோமோ பென்சீனில் உள்ள புரோமின் அணுவை சையனைடு தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்ய பிரிடின் அல்லது டை மெத்தில் பார்மமைடு முன்னிலையில் பொட்டாசியம் சையனைடு-குயுப்ரஸ் சையனைடு கலவையுடன் 470°K னுக்கு சூடேற்ற வேண்டும்.

$$C_6H_5Br \xrightarrow{CUCN, KCN} C_6H_5CN + CUBr$$

புரோமோ பென்சீன் சையனோபென்சீன்

அழுத்தத்திலும் 470°K வெப்பநிலையிலும் புரோமோ பென்சீன் நீர் கலந்த அமோனியாவுடன் வினைப்படும் பொழுது அனிலின் கிடைக்கிறது.



$$2\ C_6H_5Br + 2\ NH_3 \xrightarrow[470^{\circ}k]{Cu_2O} 2C_6H_5NH_2 + 2CuBr + H_2O$$

ஊட்ஸ்-பிட்டிக் வினை (WurtS-Fittig reaction)

புரோமோ பென்சீனின் இரு மூலக்கூறுகள் சோடியம் மற்றும் உலர்ந்த (ether) இவற்றுடன் வினைப்படும் பொழுது டைபீனைலைத் தருகிறது. இதை பிட்டிக் வினை என்கிறோம்.

$$C_6H_5\boxed{Br + 2Na + Br}C_6H_5 \xrightarrow{\text{உலர்ந்த ஈதர்}} 2NaBr + \underset{\text{டைபீனைல்}}{C_6H_5.C_6H_5}$$

ஒரு அரோமேட்டிக் ஹாலஜன் சேர்மம் ஒரு அலிபாட்டிக் ஹாலஜன் சேர்மத்துடன் வினைப் படுவதை ஊட்ஸ் - பிட்டிக் வினை என்கிறோம்.

$$C_6H_5Br + Cl.H_2C.CH_3 + 2Na \xrightarrow{\text{உலர்ந்த ஈதர்}} NaCl + NaBr + \underset{\text{எத்தில் பென்சீன்}}{C_6H_5CH_2.CH_3}$$

ஒடுக்கம்

புரோமோ பென்சீன் காரம் கலந்த நிக்கல், அலுமினியம் உலோகக் கலவையின் முன் வினைப்படும் பொழுது பென்சீனாக மாறுகிறது.

$$C_6H_5Br + H_2 \xrightarrow[NaOH]{Ni/Al} C_6H_6 + HBr$$

கிரிக்னார்டு கரணி உண்டாதல்

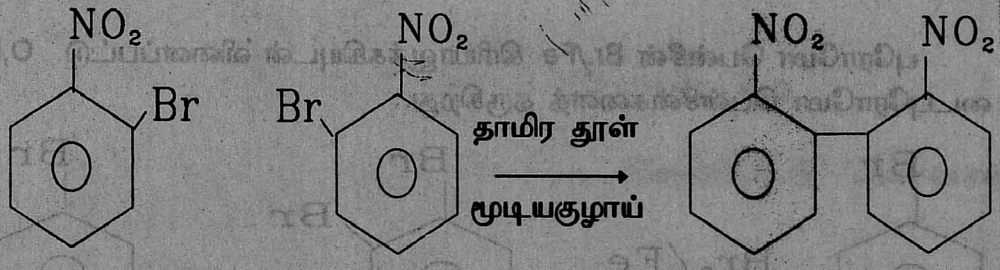
புரோமோ பென்சீன், மெக்னீசியம் உலர்ந்த ஈதர் இவற்றுடன் வினைப்படும் பொழுது கிரிக்னார்டு கரணியைத் தருகிறது.

$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow{\text{உலர்ந்த ஈதர்}} C_6H_5.Mg.Br$$

புரோமோ பென்சீன் — பீனைல் மெக்னீசியம் புரோமைடு

உல்மான் தொகுப்பு (Ullmann Synthesis)

O,P இடங்களில் எலக்ட்ரான்கள் தன்னை நோக்கி இழுக்கக் கூடிய தொகுதியைக் கொண்ட புரோமோ பென்சீன்களைக் காப்பர் தூளுடன் மூடிய குழாயில் சூடுபடுத்தும் பொழுது பதிலீடு செய்யப் பட்ட பை பீனாலைத் தருகிறது.

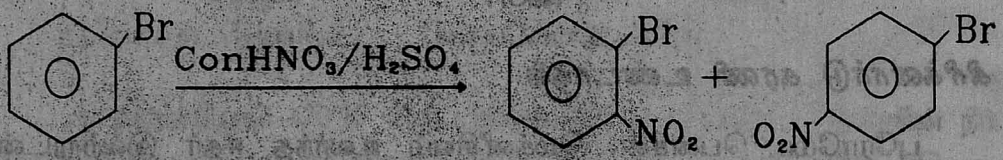


$$C_6H_5Br + 2CU + C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5.C_6H_5 + 2CUBr$$

டைபீனைல்

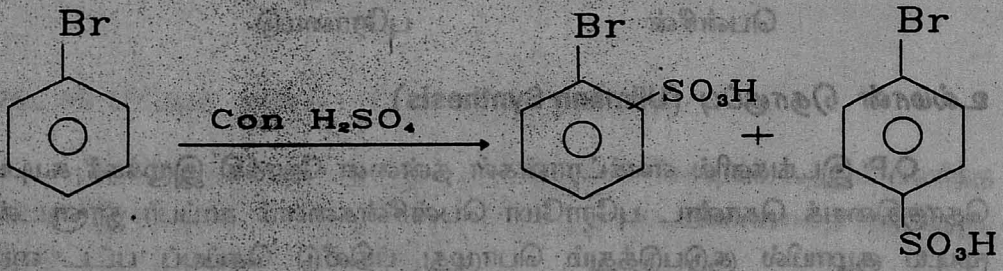
எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள்

புரோமோ பென்சீன் HNO_3/H_2SO_4 அமிலக் கலவையுடன் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யும் பொழுது O மற்றும் P நைட்ரோ புரோமோ பென்சீன்கள் கிடைக்கிறது.



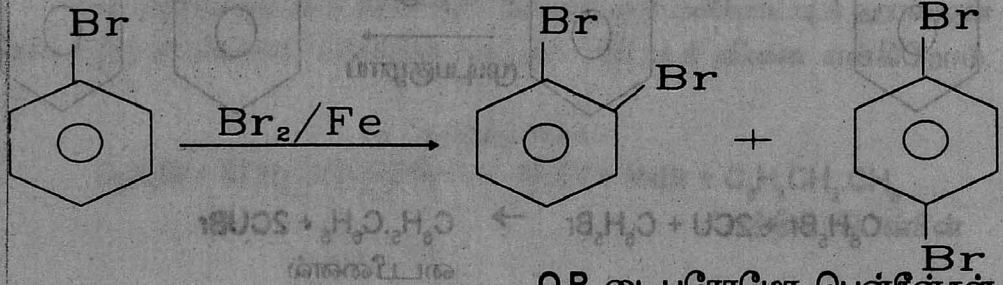
O,P நைட்ரோ புரோமோ பென்சீன்கள்

புரோமோ பென்சீன் அடர் H_2SO_4 யுடன் வினைப்பட்டு O,P மற்றும் ஞ,ட புரோமோ பென்சீன் சல்பானிக் அமிலங்கள் கிடைக்கிறது.



O,P புரோமோ பென்சீன்
சல்பானிக் அமிலங்கள்

புரோமோ பென்சீன் Br_2/Fe கிரியாவூக்ககியுடன் வினைப்பட்டு O,P டைபுரோமோ பென்சீன்களைத் தருகிறது.



O,P டைபுரோமோ பென்சீன்கள்

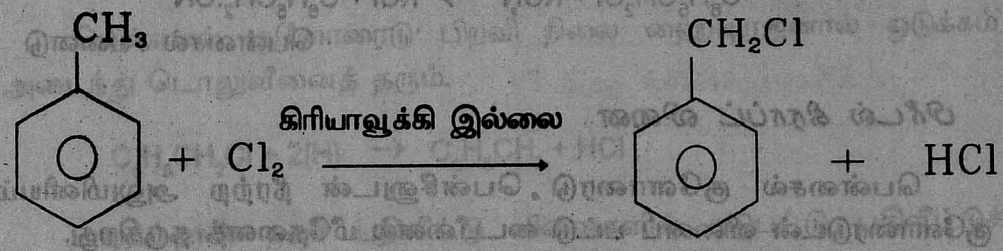
பயன்கள்

1) பீனால், அனிலீன், கிரிக்னார்டு கரணி பை பினைல் முதலிய சேர்மங்கள் தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.

பக்கத் தொடர் ஹாலஜன் சேர்மங்கள் (Side chain halogen compound)

பென்சைல் குளோரைடு (Phenyl Methyl Chloride)$C_6H_5CH_2Cl$

சூடான டொலுவினின் வழியாக Cl_2 செலுத்தும் பொழுது சூரிய ஒளியில் Cl_2 டொலுவினிலுள்ள மெத்தில் தொகுதியில் பதிலீடு செய்யப் படுகிறது.



பென்சீன், பார்மால்டிகைடு, ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலம் இவற்றுடன் நீரற்ற சிங்குளோரைடுடன் வினைப்படும் பொழுது பென்சைல் குளோரைடைத் தரும். இவ்வினைக்கு குளோரோ மெத்திலேசன் என்று பெயர்.

$$C_6H_6 + CH_2O + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

பென்சைல் ஆல்கஹாலுடன் PCl_5 வினைப்பட்டு பென்சைல் குளோரைடைத் தரும்.

$$C_6H_5CH_2OH + PCl_5 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + HCl + POCl_3$$

இது ஒரு நிறமற்ற திரவம். மூச்சைத் திணற வைக்கும் நெடியுடையது. நீரில் கரையாது. ஆல்கஹால், ஈதரில் கரையும். வேதி வினைகளில் ஆல்கைல் ஹாலைடை ஒத்துள்ளது. பக்கத் தொடர் ஹாலஜன் அணு

வீரியத் தன்மை கொண்டது. - NH_2, OH, CN, NO_2 தொகுதியால் மிக எளிதில பதிலீடு செய்யப் படுகிறது.

$$C_6H_5CH_2Cl + KOH \xrightarrow{\text{நீர்}} C_6H_5CH_2OH + KCl$$

பென்சைல் குளோரைடு — பென்சைல் ஆல்கஹால்

$$C_6H_5CH_2Cl + 2NH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2NH_2 + NH_4Cl$$

பென்சைல் அமீன்

$$C_6H_5CH_2Cl + KCN \rightarrow KCl + C_6H_5CH_2.CN$$

பென்சைல் சயனைடு

பிரீடல் கிராப்ட் வினை

பென்சைல் குளோரைடு பென்சீனுடன் நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடுடன் வினைப் பட்டு டைபீனைல் மீதேனைத் தருகிறது.

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{\text{நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடு}} C_6H_5CH_2C_6H_5 + HCl$$

டைபீனைல் மீதேன்

பிட்டிக் அல்லது உட்ஸ் பிட்டிக் வினைகளில் ஈடுபட்டு ஈதர்/ சோடியத்தின் முன் வினைப் பட்டு கீழ்க்கண்ட சேர்மங்களைத் தருகிறது.

உட்ஸ்பிட்டிக் வினை

$$C_6H_5CH_2Cl + ClCH_3 + 2Na \xrightarrow{\text{உலர்ந்த ஈதர்}} 2NaCl + C_6H_5CH_2.CH_3$$

எத்தில் பென்சீன்

பிட்டிக் வினை

$$C_6H_5CH_2Cl + ClC_6H_5 + 2Na \xrightarrow[\text{ஈதர்}]{\text{உலர்ந்த}} 2NaCl + \underset{\text{டைபீனைல் மீதேன்}}{C_6H_5CH_2C_6H_5}$$

பென்சைல் குளோரைடு மெக்னீசியத்துடன் உலர்ந்த ஈதர் முன்னிலையில் வினைப் படும் பொழுது கிரிக்னார்டு கரணி கிடைக்கிறது.

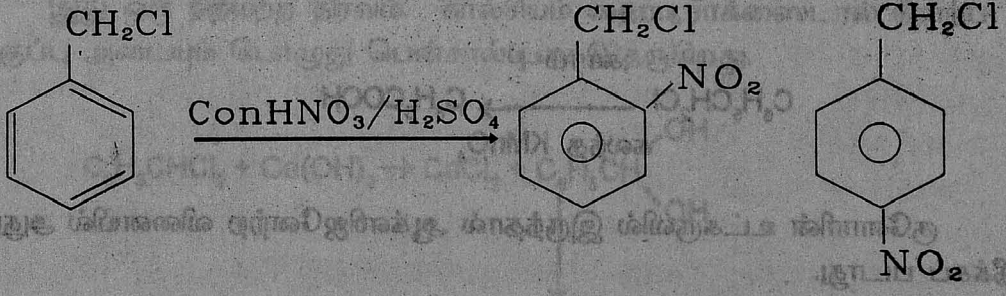
$$C_6H_5CH_2Cl + Mg \xrightarrow[\text{ஈதர்}]{\text{உலர்ந்த}} \underset{\text{பென்சைல் மெக்னீசியம் குளோரைடு}}{C_6H_5CH_2MgCl}$$

பென்சைல் குளோரைடு பிறவி நிலை ஹைடிரஜனால் ஒடுக்கம் அடைந்து டொலுவீனைத் தரும்.

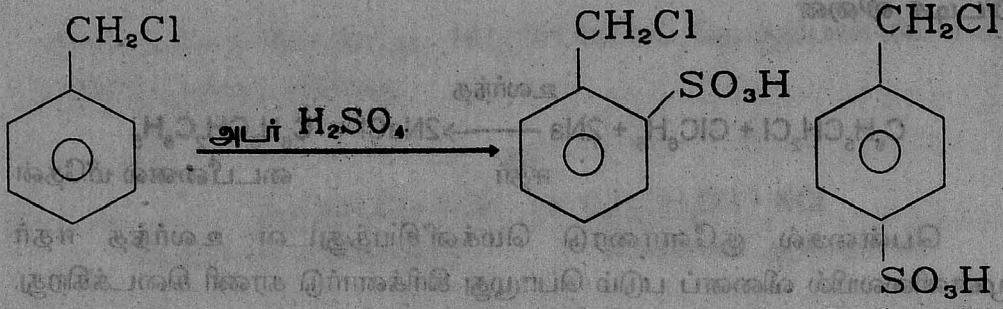
$$C_6H_5CH_2Cl + 2[H] \rightarrow C_6H_5CH_3 + HCl$$

எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபட்டு பதிலீட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது.

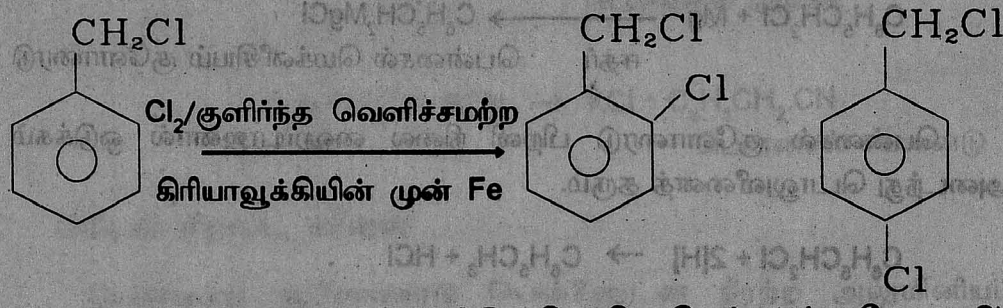
நைட்ரோ ஏற்றம், சல்போனேற்றம், ஹாலஜனேற்றம் வினைகளில் புதிய பதிலீடுக்ள O,P இடத்திற்குச் செல்லும்.



O,P நைட்ரோ பென்சைல் குளோரைடுக்ள



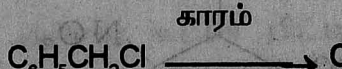
O,P குளோரோ மெத்தில் பென்சீன் சல்பானிக் அமிலங்கள்



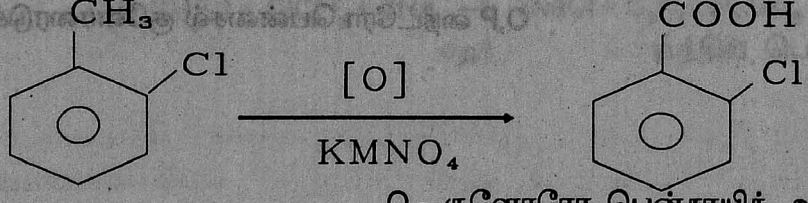
(O,P குளோரோ பென்சைல் குளோரைடு)

ஆக்ஸிஜனேற்றம்

பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் பொழுது பக்கத் தொடர் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து ஹாலஜன் வெளியேற்றப் படுகிறது.

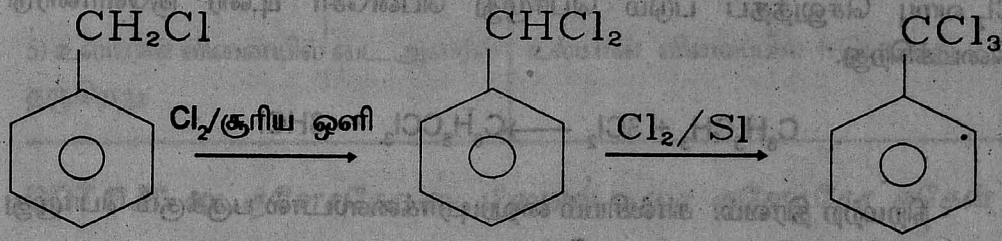


குளோரின் உட்கருவில் இருந்தால் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையில் அது நீக்கப் படாது.



O - குளோரோ பென்சாயிக் அமிலம்

பென்சைல் குளோரைடு குளோரினேற்ற வினைக்கு சூரிய ஒளியில் உட்படுத்தப் படும் பொழுது பென்சால் குளோரைடு, பென்சோ டிரை குளோரைடும் கிடைக்கிறது.



பென்சால் குளோரைடு பென்சோ டிரைகுளோரைடு

பென்சால் குளோரைடு

சூடான டொலுவீன் வழியாகச் சூரிய ஒளியில் பென்சால் குளோரைடு கிடைக்கும் வரை குளோரினைச் செலுத்த வேண்டும்.

$$C_6H_5CH_3 + 2Cl_2 \rightarrow C_6H_5CHCl_2 + 2HCl$$

பென்சால்டிகைடு PCl_5 யுடன் வினைப்படும் பொழுது கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5CHO + PCl_5 \rightarrow C_6H_5CHCl_2 + POCl_3$$

இது ஒரு நிறமற்ற திரவம். கால்சியம் ஹைடிராக்ஸைடால் நீராற்ப பகுப்பு அடையும் பொழுது பென்சால்டிகைடு தருகிறது.

$$C_6H_5CHCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + C_6H_5CH(OH)(OH)$$

$$H_2O + C6H_5CHO$$

பென்சால்டிகைடு தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.

பென்சோடிரை குளோரைடு

சூடான டொலுவீன் வழியாகச் சூரிய ஒளியில் தேவையான அளவு Cl_2 வாயு செலுத்தப் படும் பொழுது பென்சோ டிரை குளோரைடு கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5CH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CCl_3 + 3HCl$$

நிறமற்ற திரவம். கால்சியம் ஹைடிராக்ஸைடால் பகுக்கும் பொழுது பென்சாயிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$2C_6H_5CCl_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2C_6H_5C(OH)_3 + 3CaCl_2$$

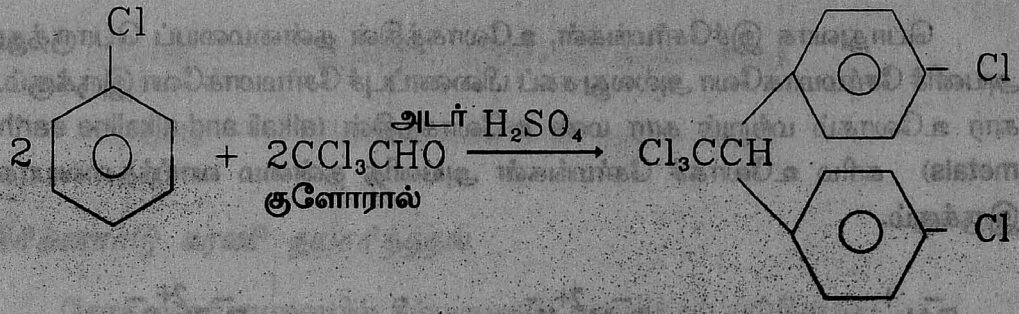
$$C_6H_5C(OH)_3 \rightarrow C_6H_5COOH$$

உட்கரு ஹாலஜன்	பக்கத் தொடர் ஹாலஜன்
1) நல்ல மணம் கொண்டது.	கார நெடியுடையது. கண்ணில் நீரை வரவழைக்கும்.
2) ஹாலஜன் அணு மிக வலிமையாகப் பென்சீன் உட்கருவுடன் பிணைக்கப் பட்டுள்ளது. அதிக வெப்பநிலை, அழுத்தத்தில் OH, NH_2, CN தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப் படும். எடுத்துக் காட்டு - சோடியம் உருக்கு சோதனையில் வெள்ளி நைட்ரேட்டுடன் வீழ்படிவை தராது.	பக்கத் தொடரில் ஹாலஜன் இருப்பதால் மிகவும் வீரியத் தன்மை உடையது. மிக எளிதாக பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடும். சோடியம் உருக்கு சோதனையில் நீர்த்த அமிலமும் வெள்ளிநைட்ரேட் கரைசலும் சேர்க்கும் AgX பொழுது வீழ் படிவாகிறது.
3) ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் பொழுது உட்கருவில் உள்ள ஹாலஜன் வெளியேற்றப் படாது.	ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் பொழுது பக்கத் தொடரில் இருப்பதால் எளிதில் வெளியேற்றப் படுகிறது.

4) பென்சீன், டொலுவீனுடன் ப்ரீடல் கிராப்ட் வினையில் ஈடுபடாது.	பென்சீன், டொலுவீனுடன் ப்ரீடல் கிராப்ட் வினையில் ஈடுபடும்.
5) உல்மான் வினையில் டை அரைல் தருகிறது.	உல்மான் வினையில் ஈடுபடாது.

DDT P,P' டைகுளோரோ-டைபீனைல் டிரை குளோரோ ஈதேன்

குளோரோ பென்சீன் குளோராலுடன் அடர் H_2SO_4 முன்னிலையில் சூடுபடுத்தும் பொழுது கிடைக்கிறது.



P.P' டைகுளோரோ டைபீனைல் டிரை குளோரோ ஈதேன் DDT

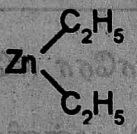
பயன்கள்

பூச்சிக் கொல்லியாக பயன் படுகிறது. மலேரியாவை உண்டாக்கும் கொசுக்களை அழிக்கப் பயன் படுகிறது.

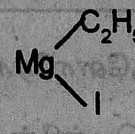
இது நச்சுத் தன்மை உடையது. ஆகையால் சுற்றுக் சூழலை நச்சாக்குகிறது. எனவே இதற்குப் பதிலாகக் கொசுவைக் கொல்லுவதற்கு மற்ற பூச்சி கொல்லிகள் பயன் படுத்தப்படுகின்றன.

10. கரிம - உலோகச் சேர்மங்கள்
Organometallic Compounds

கார்பன் - உலோகப் பிணைப்பைக் கொண்ட கரிமச் சேர்மங்கள், கரிம-உலோகச் சேர்மங்கள் எனப் படுகின்றது. எடுத்துக்காட்டுகள்



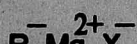


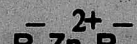


டைஈதைல் சிங்க், டெட்ராஈத்தைல், ஈத்தைல் மக்னீசியம் அயோடைடு

பொதுவாக இச்சேர்மங்கள், உலோகத்தின் தன்மையைப் பொருத்து அயனிச் சேர்மமாகவோ அல்லது சகப் பிணைப்புச் சேர்மமாகவோ இருக்கும். கார உலோகம் மற்றும் கார மண் உலோகத்தின் (alkali and alkaline earth metals) கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் அயனித் தன்மை வாய்ந்தவையாக இருக்கும்.

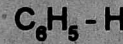






ஆல்கைல் சோடியம், ஆல்கைல் மக்னீசியம் ஹாலைடு, டை ஆல்கைல் சிங்க்

இடைநிலைத் தனிமங்கள் மற்றும் IV தொகுதி தனிமங்கள் சகப் பிணைப்புத் தன்மை கொண்ட கரிம உலோகச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றது.







பினைல் மெர்க்குரிக் குளோரைடு

டெட்ரா ஆல்கைல் சிலேன்

டெட்ரா ஆல்கைல்டின்

கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் பொதுவாக நிறமற்ற, நிலைப்புத் தன்மையற்ற, எளிதில் ஆவியாகும் திரவங்கள் ஆகும். காற்றில் எளிதில் தீப்பற்றிக் கொள்ளும் தன்மை வாய்ந்தவை. நீர், ஆல்கஹால் முதலியவற்றால் எளிதில் சிதைவுறும் தன்மை வாய்ந்தவைகள் ஆகும்.

கரிம மெக்னீசியம் சேர்மங்கள் (Organomagnesium compounds)

ஆல்கைல் மக்னீசியம் ஹாலைடு (RMgX) என்ற சேர்மம் 1900 ஆம் ஆண்டு பிரான்ஸ் நாட்டு வேதியியல் விஞ்ஞானியான விக்டர் கிரிக்னார்டு (Victor Grignard) என்பவரால் முதன் முதலில் தயாரிக்கப் பட்டது. எனவே அவர் பெயரால் கிரிக்னார்டு கரணி என அழைக்கப் படுகின்றது. இச்சேர்மத்திலிருந்து பல கரிமச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப் படுவதால் இச்சேர்மம் மிக முக்கியமான சேர்மமாகக் கருதப் படுகின்றது. R தொகுதி ஆல்கைல் தொகுதியாக இருந்தால் அலிபாட்டிக் கிரிக்னார்டு கரணி என்றும், R தொகுதி பினைல் தொகுதியாக இருந்தால் அரோமேட்டிக் கிரிக்னார்டு கரணி என்றும் அழைக்கப் படுகின்றது.

CH_3MgI —— மீத்தைல் மக்னீசியம் அயோடைடு

C_6H_5MgI —— பினைல் மக்னீசியம் அயோடைடு

கிரிக்னார்டு கரணி தயாரித்ததல்

சோதனைச் சாலையில் கீழ்வருமாறு தயாரிக்கப் படுகின்றது.

ஆல்கஹால் இல்லாத உலர் ஈத்தர் முன்னிலையில் உலர்ந்த மக்னீசியம் நாடா, ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் வினைபுரிந்து கிரிக்னார்டு கரணியைக் கொடுக்கின்றது.

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{ஆல்கஹால் இல்லாத உலர் ஈதர்}} RMgX$$

உலர்ந்த — கிரிக்னார்டுகரணி

ஒரு குறிப்பிட்ட ஆல்கைல் தொகுதியின் கிரிக்னார்டு கரணி உண்டாகும் வீதம் கீழ்வரும் வரிசையில் அமைந்துள்ளது.

அயோடைடு > புரோமைடு > குளோரைடு

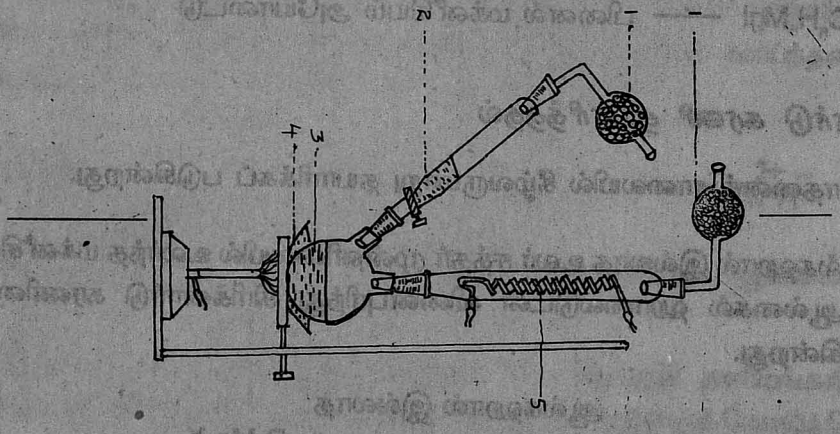
ஆல்கைல் அயோடைடே எளிதில் கிரிக்னார்டு கரணியைக் கொடுக்கும். ஒரு குறிப்பிட்ட ஹாலஜன் அணுவை எடுத்துக் கொண்டால் குறைந்த

கார்பன் எண்ணிக்கை கொண்ட ஆல்கைல் தொகுதியே எளிதில் கிரிக்னார்டு கரணியைக் கொடுக்கும்.

$$CH_3I > C_2H_5I > C_3H_7I$$

ஒரு கிராம் எடையுள்ள உலர்ந்த மகனீசியம் நாடாவுடன் 5 -10 கி. எடையுள்ள உலர்ந்த ஈதரையும் சேர்த்து இரு கழுத்துப் பகுதி கொண்ட வட்டக் குடுவையில் (two necked round bottom flash) எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். ஒரு பகுதியுடன் ஆவி மீட்புக் கொதிப்புக் குளிர் கலனைப் பொருத்த வேண்டும். ஆவி மீள் கலனின் மேல்புறம் நீரற்ற $CaCl_2$ உள்ள குழாய் இணைக்கப் பட்டிருக்கின்றது.

சோதனைச் சாலையில் கிரிக்னார்டு கரணி தயாரித்தல்



1 , 1 - நீரற்ற $CaCl_2$ குழாய்
2 - ஈதரில் கரைத்த ஆல்கைல் ஹாலைடு
3 - ஈதரில் மக்னீசியம்
4 - கொதி நீர்த் தொட்டி
5 - ஆவி மீட்புக் கொதிப்புக் குளிர் கலன்

மற்றொரு கழுத்துப் பகுதியுடன் சொட்டும் புனலைப் பொருத்த வேண்டும். இதன் மேல்புறமும் நீரற்ற $CaCl_2$ உள்ள குழாய் பொருத்தப் பட்டுள்ளது. இந்த சொட்டும் புனலில் ஆல்கஹால் இல்லாத தூய, உலர் ஈதரில் கரைத்த ஆல்கைல் ஹாலைடை எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். இக்கரைசலைச் சொட்டுச் சொட்டாக மக்னீசியம் நாடா உள்ள குடுவையில் சேர்க்க வேண்டும். வினையைத் தூண்ட குடுவையை இலேசாகச் சூடு செய்ய வேண்டும். அல்லது சிறிதளவு அயோடினையும் பயன் படுத்தலாம். இவ்வினை வெப்ப உமிழ் வினையாதலால் வினை ஆரம்பித்தவுடன் குடுவையைச் சூடுபடுத்தத் தேவையில்லை. அதிக அளவு வெப்பம் உண்டானால் குடுவையைக் குளிரச் செய்ய வேண்டும். வினை முடிந்தவுடன், குடுவையிலுள்ள கிரிக்னார்டு கரணியை உடனே அப்படியே பயன் படுத்தவேண்டும். தனியாகப் பிரித்து எடுத்து சேகரிக்க முடியாது.

கிரிக்னார்டு கரணியைத் தயாரிக்கும் பொழுது கடைப்பிடிக்க வேண்டிய நிபந்தனைகள்

1) ஈரமில்லாத சூழ்நிலையில் வினையை நிகழ்த்த வேண்டும். எனவே உபகரணம் அனைத்தையும் நன்கு உலர வைக்க வேண்டும்.

2) ஆல்கஹால் இல்லாத ஈதர் பயன் படுத்த வேண்டும். எனவே, ஈதரை முதலில் நீர்விட்டுக் கழுவி பின் நீரற்ற $CaCl_2$ சேர்த்து இரண்டு மூன்று நாட்கள் அப்படியே வைத்திருந்து உலர்த்த வேண்டும். பின்னர் சோடியமும் P_4O_{10}ம் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்து ஈரம் இல்லாத உலர் ஈதரைப் பெற வேண்டும்.

3) மக்னீசியம் நாடாவிலுள்ள எண்ணெய்ப் பசையினாலான அழுக்கை நீக்க ஆல்கஹால் இல்லாத ஈதரில் கழுவ வேண்டும். அதன் மேல்படிந்த ஆக்ஸைடு படலத்தை நீக்க நீர்த்த HCl ஆல் கழுவ வேண்டும். பின்னர் காற்றுலையில் வைத்து 383 - 393°K வெப்பநிலையில் உலரச் செய்ய வேண்டும்.

4) ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் P_4O_{10} சேர்த்து காய்ச்சி வடித்து நீர் இல்லாத ஆல்கைல் ஹாலைடு பெற வேண்டும்.

கிரிக்னார்டு கரணியின் அமைப்பு

ஈதரில் கரைத்த கிரிக்னார்டு கரணி பல விஞ்ஞானிகளால் ஆராயப் பட்டு, பல்வேறு அமைப்புகள் உள்ளதாக கருதப் படுகிறது. ஜாலிபாயிஸ் (Jolibois, 1912) என்பவர் கருத்துப்படி, கிரிக்னார்டு கரணி என்பது, எளிதில் சிதைவுறும் மூலக்கூறு அணைவுச் சேர்மம் ஆகும். $R_2Mg.MgX_2$ என்ற மூலக்கூற வாய்ப்பாட்டைப் பெற்றுள்ளது. இச்சேர்மம் ஜாலிபாயிஸ் அணைவுச் சேர்மம் ஆகும். பின்னர் 1929ல் சிலென்க் (Schlenk) என்பவர் கிரிக்னார்டு கரணியில் கீழ்க்கண்ட சமநிலை நிலவுவதாகக் கூறினார்.

$$2RMgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$$

மேலும் சம அளவுள்ள டை ஆல்கைல் மக்னீசியமும், மக்னீசியம் ஹாலைடும், கிரிக்னார்டு கரணியைப் போலவே செயல் படுகின்றது என்றும் கூறினார். ஜாலிபாயிஸ் அணைவுச் சேர்மம் சிதைவடையும் பொழுது மேற்கண்ட கலவை உண்டாவது அவர்கள் கூற்றை உறுதிப் படுத்துகின்றது.

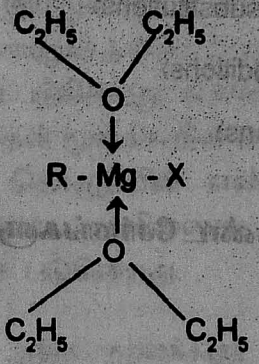
$$R_2Mg.MgX_2 \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$$

Jolibois complex

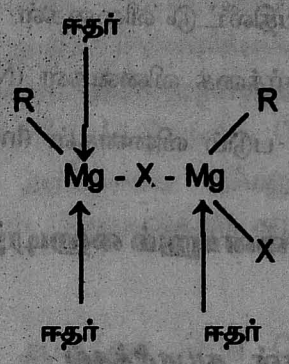
உப்லாடு (Ubbelohde, 1955) என்ற விஞ்ஞானியின் கருத்துப்படி, கிரிக்னார்டு கரணி, ஈதரில் டைமராக மூலக்கூறு இணக்கம் அடைந்துள்ளது என்றும், கீழ்க்கண்ட சமநிலையில் உள்ளது என்றும் கூறினார்.

$$R_2Mg.MgX_2 \overset{A}{\rightleftharpoons} R_2Mg + MgX_2 \overset{B}{\rightleftharpoons} 2RMgX$$

மூலக்கூறு இணக்கம், கிரிக்னார்டு கரணியின் அடர்வு அதிகரிக்கும் பொழுது அதிகரிக்கின்றது. மோனோமரும், டைமரும் ஈதர் கரைப்பானுடன் கீழ் வருமாறு ஈதல் பிணைப்பின் மூலம் பிணைக்கப் பட்டுள்ளது.



மோனோமர், இரு ஈதர் மூலக்கூறுடன் ஈதல் பிணைப்பால் பிணைக்கப் பட்டுள்ளது.



டைமர் - மூன்று ஈதர் மூலக்கூறுடன் ஈதல் பிணைப்பால் பிணைக்கப் பட்டுள்ளது.

பண்புகள்

எளிதில் ஆவியாகாத திடப் பொருள் ஆகும். எனினும் தனித்த நிலையில் பெற முடியாது. இச்சேர்மம் வெடிக்கும் தன்மை வாய்ந்தது. அதனால் ஈதர் முன்னிலையில் பெறப் பட்டு, இக்கலவை உடனே பயன் படுத்துப் படுகின்றது.

கிரிக்னார்டு கரணி மூலக்கூறு 5% அயனித் தன்மை வாய்ந்தது. எனவே இம்மூலக்கூறை கீழ் வருமாறு எழுதலாம்.

$$R^{\delta-} - Mg^{\delta+}X \quad \text{or} \quad R^{\delta-} - (MgX)^{\delta+}$$

ஆல்கைல் தொகுதியில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு அதிகமாக இருப்பதால் உட் கரு வ ரும்பும் கரணியாகச் செயல் படுகின்றது. எனவே, கருகவர் பதிலீட்டு வினையிலும், கருகவர் சேர்கை வினையிலும் ஈடுபடுகின்றது. கிரிக்னார்டு கரணி எளிதில் வினையுறும் தன்மை வாய்ந்ததால் பல கரிமச் சேர்மங்கள் தொகுக்க இக் கரணி பயன் படுகின்றது. இதன் தொகுப்பு வினைகளை கீழ்வருமாறு வகைப் படுத்தலாம்.

அ) எளிதில் வினையுறும் ஹைடிரஜனைக் கொண்ட சேர்மங்களுடன் வினை (Reactions with active hydrogens)

ஆ) கருகவர் பதிலீட்டு வினைகள் (Nucleophilic substitutions)

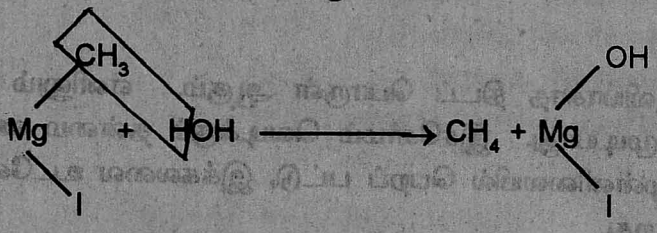
இ) கருகவர் சேர்க்கை வினைகள் (Nucleophilic additions)

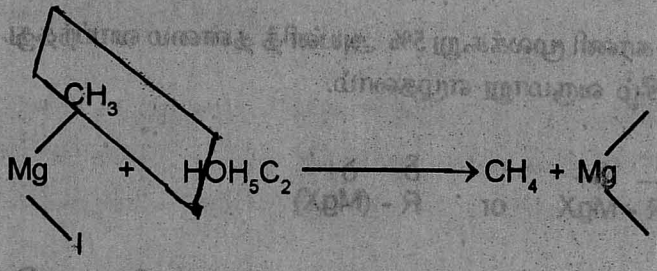
ஈ) உட்புகுத்தப் படும் வினைகள் (Insertion reactions)

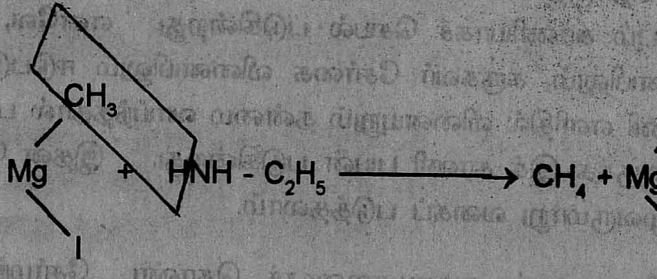
அ) எளிதில் வினையுறும் ஹைடிரஜனைக் கொண்ட சேர்மங்களுடன் வினை

a) ஆல்கேன்கள் தயாரித்தல்

எளிதில் வினையுறும் ஹைடிரஜனைக் கொண்ட ஆல்கஹால், நீர், அமீன், முதலியவற்றுடன் வினையுற்று ஆல்கேனைக் கொடுக்கின்றது. (மீத்தைல் மக்னீசியம் அயோடைடை எடுத்துக் காட்டாகக் கொண்டு வினைகள் விளக்கப் படுகின்றது)







இம்முறை ஆல்கேன்கள் தயாரிக்கப் பயன்படுவதோடு, எளிதில் வினையுறும் தன்மை கொண்ட ஹைடிரஜனின் எண்ணிக்கையையும் அறியப் பயன் படுகின்றது. (Zerevitinoff determination of active hydrogen) பெறப் பட்ட மீத்தேன் மூலக்கூறின் எடையிலிருந்து எடுத்துக் கொண்ட சேர்மத்திலுள்ள -OH தொகுதியின் எண்ணிக்கையை அறியலாம். மேலும் ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய அமீன்களையும், வேறுபடுத்திக் காட்ட இம்முறை பயன் படுகின்றது.

அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள ஆல்கேன் பெற வேண்டுமெனில் ஆல்கைல் ஹாலைடை கிரிக்னார்டு கரணியுடன் வினையுறச் செய்ய வேண்டும்.

$$CH_3MgI + C_2H_5 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3 + MgI_2$$

ஈதைல் அயோடைடு

b) *கருகவர் பதிலீட்டு வினைகள்*

S_N2 பதிலீட்டு வினையில் ஈடுபடுகின்றது.

2) **ஆல்கீன்கள் தயாரித்தல்**

அல்லைல் புரோமைடுடன் வினையுற்று ஆல்கீனைக் கொடுக்கின்றது.

$$CH_3\text{-}MgI + CH_2 = CH\text{-}CH_2\text{-}Br \rightarrow CH_2 = CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + MgIBr$$

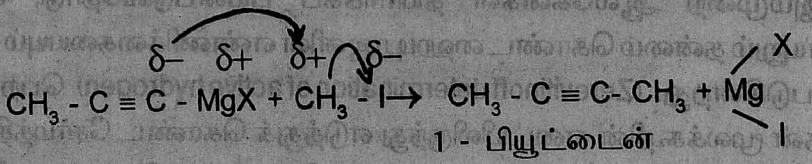
அல்லைல் புரோமைடு — 1 - பியூட்டீன்

3) **ஆல்கைன்கள் தயாரித்தல்**

கிரிக்னார்டு கரணி, புரோபைனுடன் வினையுற்றுக் கிடைக்கும் புரோபைனைல் மக்னீசியம் ஹாலைடு, CH_3I உடன் S_N2 பதிலீட்டு வினையில் ஈடுபடுகின்றது.

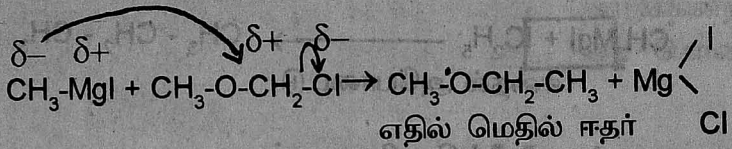
$$CH_3 - C \equiv CH + CH_3MgX \rightarrow CH_3 - C \equiv C - MgX + CH_4$$

புரோபைனைல் மக்னீசியம் ஹாலைடு



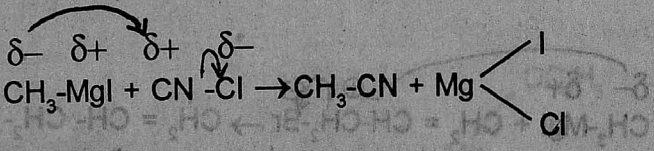
4) ஈதர் பெறுதல்

கிரிக்னார்டு கரணி, குறைந்த கார்பன் எண்ணிக்கையுள்ள ஹாலஜனைக் கொண்ட ஈதருடன் வினையுற்று, அதிக கார்பன் எண்ணிக்கையுள்ள ஈதரைக் கொடுக்கின்றது.



5) ஆல்கைல் சயனைடு பெறுதல்

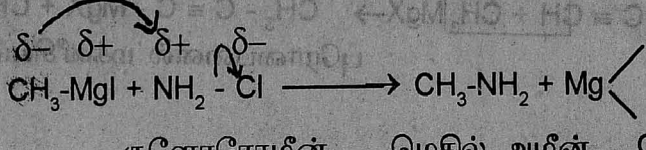
கிரிக்னார்டு கரணி, சயனஜன் குளோரைடுடன் வினையுற்று ஆல்கைல் சயனைடைக் கொடுக்கின்றது.



சயனஜன்
குளோரைடு

6) ஓரிணைய அமீன் தயாரித்தல்

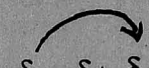
கிரிக்னார்டு கரணி, குளோரோமீனுடன் வினையுற்று ஓரிணைய அமீனைக் கொடுக்கின்றது.



குளோரோமீன் மெதில் அமீன்

7) ஆல்கைல் அயோடைடு பெறுதல்

கிரிக்னார்டு கரணி, அயோடினுடன் வினையுற்று ஆல்கைல் அயோடைடைக் கொடுக்கின்றது.



$$CH_3\text{-}MgI + I\text{-}I \rightarrow CH_3I + MgI_2$$

8) கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் தயாரித்தல்

கிரிக்னார்டு கரணி, உலோக ஹாலைடுடன் வினையுற்று கரிம உலோகச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றது.

$$4C_2H_5\text{-}MgI + 2PbCl_2 \rightarrow (C_2H_5)_4\,Pb + 4MgICl$$

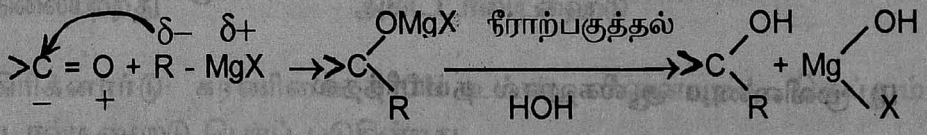
டெட்ரா ஈதைல்லெட்

$$2C_2H_5\text{-}MgI + HgCl_2 \rightarrow (C_2H_5)_2\,Hg + 2MgICl$$

டைஈதைல் மெர்க்குரி

இ) கருகவர் சேர்க்கை வினைகள்

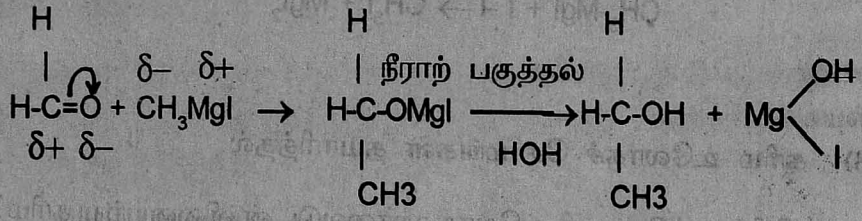
கார்போனைல் சேர்மங்களுடன், கிரிக்னார்டு கரணி கருகவர் சேர்க்கை வினைகளில் ஈடுபடுகின்றது.



-C≡N, >C=S முதலிய பிணைப்பைக் கொண்ட சேர்மங்களும் மேற்கண்ட வினை வழி முறைப்படி கருகவர் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபடுகின்றது.

9) ஓரிணைய ஆல்கஹால்கள் தயாரித்தல்

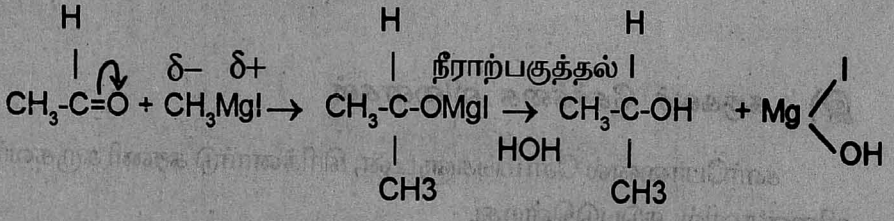
கிரிக்னார்டு கரணி, பார்மால்டிஹைடுடன் வினையுற்று ஓரிணைய ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது.



எதில் ஆல்கஹால்

10) ஈரிணைய ஆல்கஹால் தயாரித்தல்

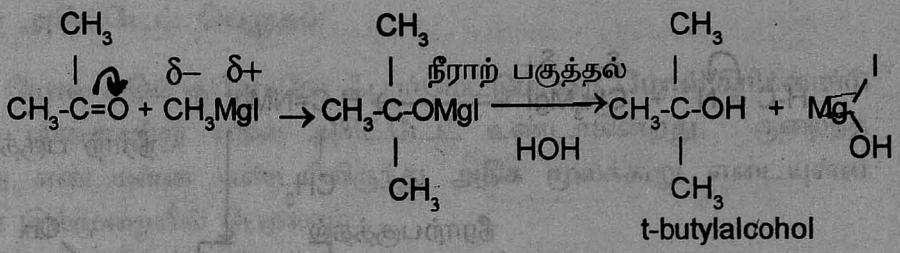
கிரிக்னார்டு கரணி, அசிட்டால்டிஹைடுடன் வினையுற்று ஈரிணைய ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது.



ஐசோபுரோபைல்
ஆல்கஹால்

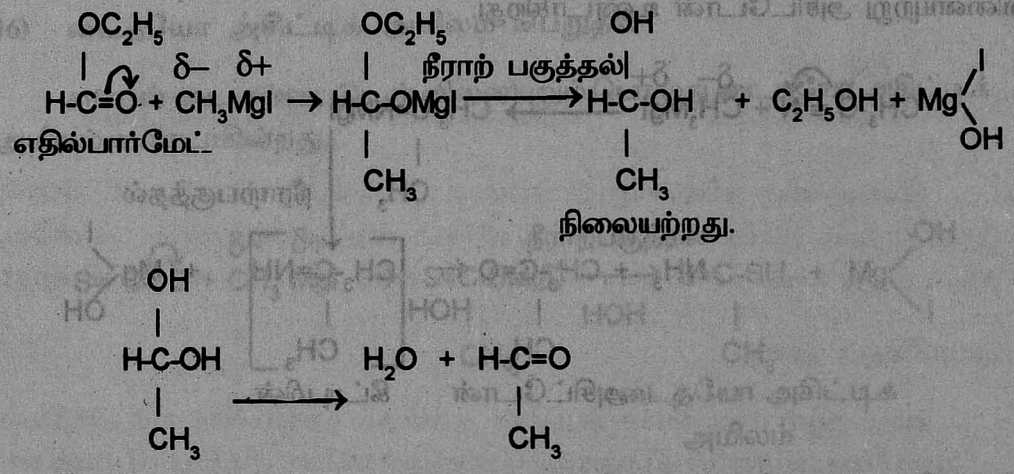
11) மூவிணைய ஆல்கஹால் தயாரித்தல்

கிரிக்னார்டு கரணி, அசிட்டோனுடன் வினையுறும் பொழுது மூவிணைய ஆல்கஹால் பெறப் படுகின்றது.



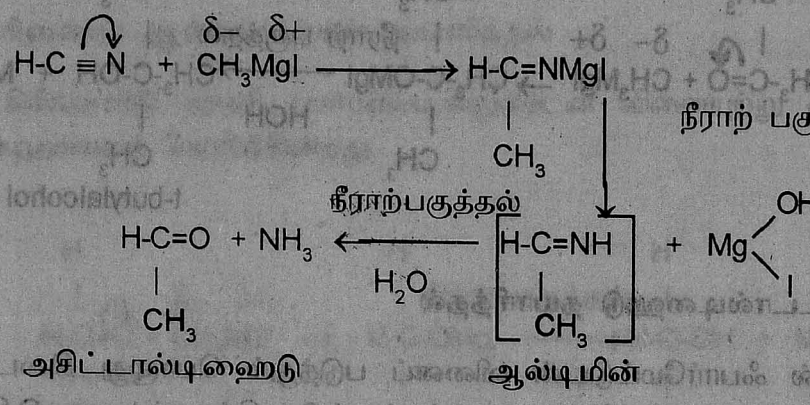
12) அசிட்டால்டிஹைடு தயாரித்தல்

எதில் ஃபார்மேட்டுடன் வினைப் படுத்தும் பொழுது கிடைக்கும் சேர்மத்தை நீராற் பகுப்பிற்கு உட்படுத்தப் பட்டு அசிட்டால்டிஹைடு பெறப் படுகின்றது.



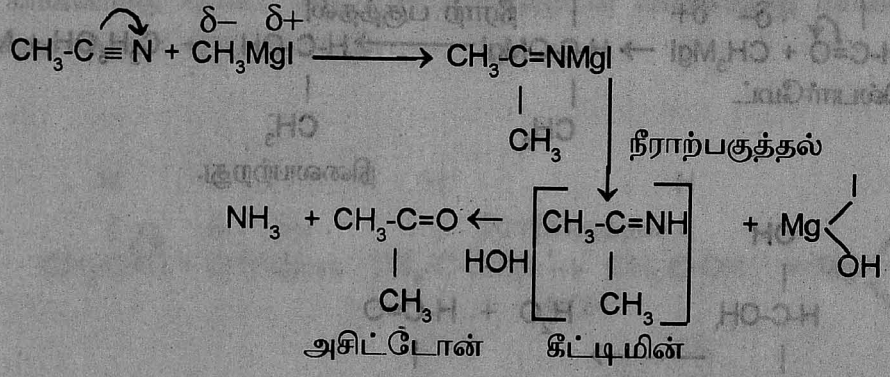
நிலையற்றது அசிட்டால்டிஹைடு

கிரிக்னார்டு கரணியை HCN உடன் வினையுறச் செய்தும் அசிட்டால்டிஹைடு பெறப் படுகின்றது.



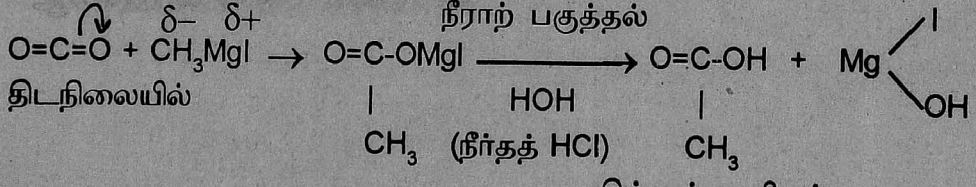
13) அசிட்டோன் தயாரித்தல்

கிரிக்னார்டு கரணி, ஆல்கைல் சயனைடு அதாவது நைட்ரைல் உடன் வினையுற்று அசிட்டோன் உண்டாகிறது.



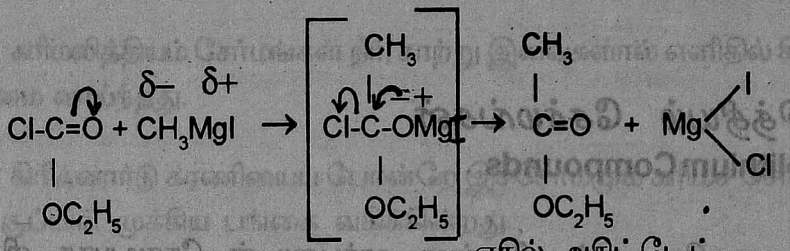
14) அசிட்டிக் அமிலம் தயாரித்தல்

தூள் நிலையிலுள்ள திட CO_2 (Dry ice) கிரிக்னார்டு கரணியுடன் வினையுறச் செய்யும் பொழுது அசிட்டிக் அமிலம் உண்டாகிறது.



15) எதில் அசிட்டேட் பெறுதல்

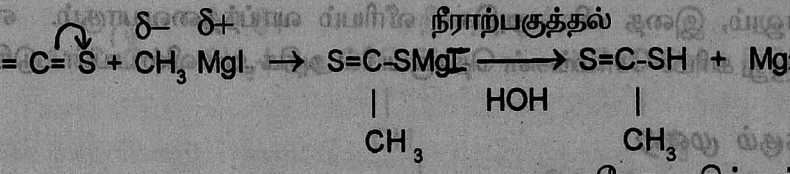
ஒரு மோல் எதில் குளோரோ ஃபார்மேட்டும், ஒரு மோல் கிரிக்னார்டு கரணியும் வினையுற்று எதில் அசிட்டேட் உண்டாகின்றது. குறைந்த மூலக்கூறு எடையுள்ள எஸ்டரிலிருந்து அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள எஸ்டரை இம்முறையில் பெறலாம்.



எதில் அசிட்டேட்

16) டைதயோ அசிட்டிக் அமிலம் பெறுதல்

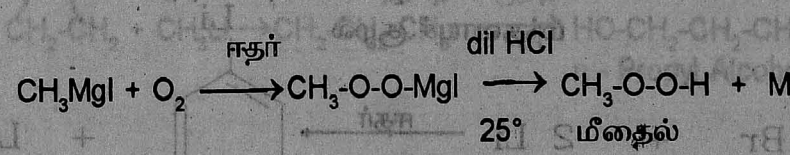
கார்பன்-டை-சல்பைடுடன் வினையுறும் பொழுது டைதயோ அசிட்டிக் அமிலம் உண்டாகின்றது.



டைதயோ அசிட்டிக் அமிலம்

17) உட்புகுத்தப் படும் வினைகள் (Insertion reaction)

ஈதர் முன்னிலையில் குறைந்த வெப்ப நிலையில் ஆக்ஸிஜனுடன் வினையுற்று ஹைடிரோ பெராக்ஸைடைக் கொடுக்கின்றது. இவ்வினையில் கிரிக்னார்டு கரணிக்குள் ஆக்ஸஜன் உட்புகுத்தப் படுகின்றது.



மீதைல் ஹைடிரோ பெராக்ஸைடு

இதே போன்று சல்பருடன் வினையுற்று தயோ ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது

$$CH_3MgI + S \xrightarrow{\text{நீராற்பகுத்தல்}} CH_3SMgI \rightarrow CH_3SH + Mg\begin{matrix} I \\ OH \end{matrix}$$

தயோஆல்கஹால்

கரிமலித்தியம் சேர்மங்கள்
Organolithium Compounds

ஹைடிரோ கார்பனிலுள்ள கார்பனுடன் நேரடியாக லித்தியம் இணைந்த சேர்மங்கள், கரிமலித்தியம் சேர்மங்கள் ஆகும்.

$CH_3 - Li$,	$C_2H_5 - Li$,	$C_6H_5 - Li$
மீதைல்லித்தியம்	எதில்லித்தியம்	பினைல்லித்தியம்

இவைகளின் வினையுறும் தன்மை கிரிக்னார்டு கரணியைப் போல் இருந்தாலும், இதை விட அதிகம் வீரியம் வாய்ந்தவையாகும். எனவே, தற்பொழுது கரிமச் சேர்மங்கள் தொகுப்பில் அதிக அளவில் பயன் படுகின்றது.

தயாரிக்கும் முறை

நைட்ரஜன் மந்த வாயுச் சூழலில் ஆல்கைல் ஹாலைடையும் லித்தியம் உலோகத்தையும் ஈதரில் வினையுறச் செய்து ஆர்கானோ லித்தியம் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப் படுகின்றன.

$$CH_3Br + 2Li \xrightarrow[-10^\circ\ N_2]{\text{உலர்ந்த ஈதர்}} CH_3Li + LiBr$$

மெத்தில்லித்தியம்

மந்தவாயுச் சூழல்

$$C_6H_5Br + 2Li \xrightarrow{\text{ஈதர்}} C_6H_5Li + LiBr$$

புரோமோபென்சீன் — பினைல்லித்தியம்

பண்புகள்

1) C - Mg பிணைப்பை விட C - Li பிணைப்பு அதிக அயனித்தன்மை வாய்ந்ததால், கிரிக்னார்டு கரணியை விட அதிக வினையுறும் தன்மை வாய்ந்தது.

$\overset{\delta-}{C} - \overset{\delta+}{Li}$ (43 % ionic) $\overset{\delta-}{C} - \overset{\delta+}{Mg}$ (35 % ionic)

கரிமலித்தியம் சேர்மங்கள் நீர், காற்று இவைகளால் எளிதில் சிதைவுறும் தன்மை வாய்ந்தது.

கிரிக்னார்டு கரணியைப் போன்றே இச்சேர்மமும் கரிமச் சேர்மங்களின் தொகுப்பில் முக்கிய பங்கை வகிக்கின்றது.

1) நீருடன் வினையுற்று ஆல்கேனைத் தருகின்றது.

$$CH_3 - Li + H - OH \rightarrow CH_4 + LiOH$$

2) கார்பன்டைஆக்ஸைடுடன் வினையுற்று அசிட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றது.

$$O=C=O + \overset{\delta-}{CH_3}-\overset{\delta+}{Li} \rightarrow O=C(CH_3)-OLi \xrightarrow{\text{நீராற்பகுத்தல்}} O=C(CH_3)-OH + LiOH$$

அசிட்டிக் அமிலம்

3) எதிலீன் ஆக்ஸைடுடன் வினையுற்று ஓரிணைய ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது.

$$CH_2-CH_2 + CH_3Li \rightarrow CH_2(OLi)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{\text{நீராற் பகுத்தல்}} HO-CH_2-CH_2-CH_3 + LiOH$$

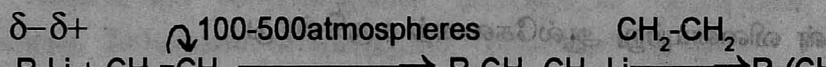
n - Propyl Alcohol

4) கிரிக்னார்டு கரணியைப் போலவே, ஃபார்மால்டிஹைடு, அசிட்டால்டிஹைடு, அசிட்டோன் முதலியவற்றுடன் வினையுற்று முறையே ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது.

கீழ்க்கண்ட வினைகளில் கிரிக்னார்டு கரணியின வினையிலிருந்து வேறுபடுகின்றது.

5) ஆல்கீனுடன் வினை

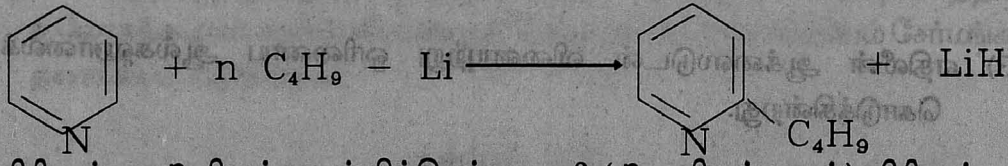
எதிலீனுடன் வினையுற்று அதிக கார்பன் எண்ணிக்கை கொண்ட நீண்ட சங்கிலித் தொடர் சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றது.



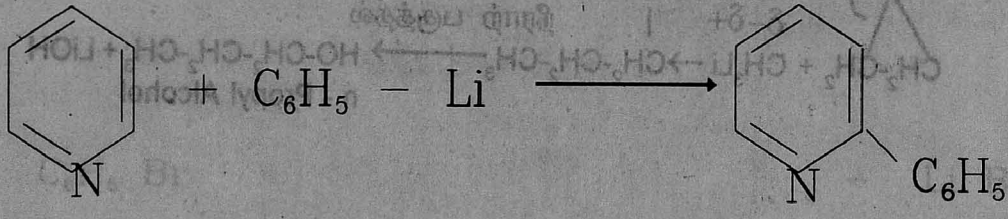
ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்ட ஆல்கீன்கள் சாதாரண வெப்பநிலையிலும், வாயு மண்டல அழுத்த நிலையிலும் வினைபுரிகின்றது. இவ்வினை கிரிக்னார்டு கரணியின் வினையிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளது.

6) அரோமேட்டிக் சேர்மங்களுடன் வினை

அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில் ஆல்கைனேற்ற கரணியாகச் செயல் படுகின்றது.



பிரிடின் n-பியூட்டைல்லித்தியம் 2 (-n - பியூட்டைல்) பிரிடின்



பினைல்லித்தியம் 2 - பினைல் பிரிடின்

7) அரைல் ஹாலைடுடன் வினை

ஆர்கானோலித்தியம் சேர்மங்கள் வீரியமிக்க காரமாகச் செயல் படுவதால், எளிதில் வினையுராத அரைல் ஹாலைடில் கருகவர் பதிலீட்டு வினையில் ஈடுபடுகின்றது.

$$C_6H_5 - F + C_6H_5 - Li \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + LiF$$

புளூரோபென்சீன் பினைல்லித்தியம் பைபினைல்

இவ்வினை, பென்சைன் வினைவழி முறைப்படி நடைபெறுகின்றது. கிரிக்னார்டு கரணியைப் போலவே, ஆர்கானோலித்தியம் சேர்மமும் பல கரிமச் சேர்மங்கள் தொகுக்கப் பயன் படுகின்றது.

கரிம துத்தநாகச் சேர்மங்கள் (Organozinc Compounds)

1849 ஆம் ஆண்டு ஃபிராங்க்லேண்டு (Frankland) என்பவரால் டை ஆல்கைல் சிங்க் சேர்மம் தயாரிக்கப் பட்டது. இச்சேர்மத்திற்கு வினையுறும் தன்மைகுறைவு எளிதில் தீப்பற்றிக் கொள்ளும் தன்மை வாய்ந்ததால் சாதாரணமாக இதைப் பயன் படுத்த முடியாது. எனினும் கிரிக்னார்டு கரணி பயன் படுத்த முடியாத சில வினைகளில் இக்கரணி, சேர்மங்கள் தொகுக்கப் பயன் படுகின்றது.

ஃபிராங்க்லேண்டால் தயாரிக்கப் பட்ட இரு துத்த நாகச் சேர்மங்கள் பின்வருமாறு.

$CH_3 - Zn - CH_3$ — Dimethyl Zinc

$C_2H_5 - Zn - C_2H_5$ — Diethyl Zinc

தயாரிக்கும் முறை

கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு வாயுச் சூழலில் துத்தநாகத் தூளை, ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது டை ஆல்கைல் சிங்க் உண்டாகிறது.

$$Zn + C_2H_5I \xrightarrow{CO_2} C_2H_5\text{-}ZnI$$

எத்தில்சிங்க் அயோடைடு

$$2C_2H_5ZnI \xrightarrow{\text{சூடுசெய்தல்}} (C_2H_5)_2Zn + ZnI_2$$

டைஎத்தில்சிங்க்

பண்புகள்

நிறமற்ற, எளிதில் ஆவியாகும், விரும்பத் தகாத மணத்தைப் பெற்ற திரவம் ஆகும். தானாகவே தீப்பற்றிக் கொள்ளும் தன்மை வாய்ந்தது. பல கரிமச் சேர்மங்கள் தொகுப்பில் இது பயன் படுகின்றது.

1) ஆல்கேன் உண்டாதல்

நீர், ஆல்கஹால் முதலியவற்றுடன் வினையுற்று ஆல்கேனைக் கொடுக்கின்றது.

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_6 + Zn(OH)_2$$

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow 2C_2H_6 + Zn(OC_2H_5)_2$$

சிங்க்எத்திலேட்

2) நியோபென்டேன் தயாரித்தல்

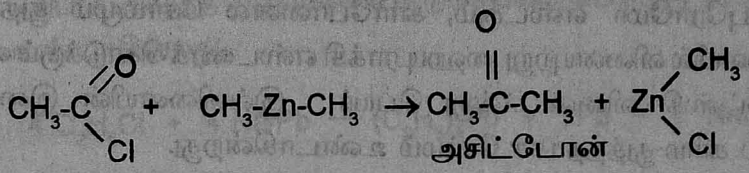
மூவினைய ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் வினையுற்று நான்கினைய கார்பனைக் கொண்ட நியோபென்டேன் உண்டாகிறது.

$$Zn(CH_3)_2 + (CH_3)_3CCl \rightarrow (CH_3)_4C + CH_3ZnCl$$

t. பியூட்டைல் குளோரைடு — நியோபென்டேன்

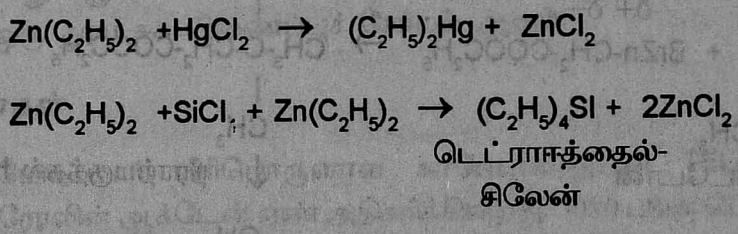
3) கீட்டோன் உண்டாதல்

அமில குளோரைடுடன் வினையுற்று கீட்டோனைக் கொடுக்கின்றது.



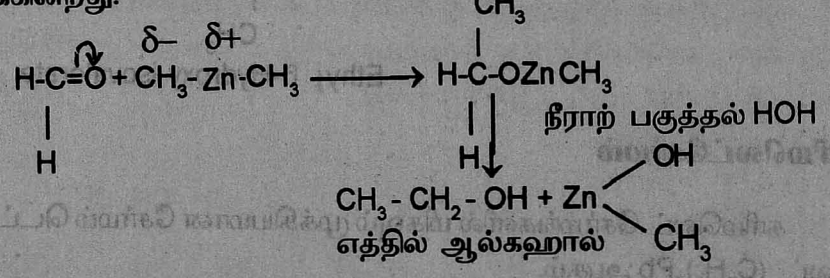
4) கரிம உலோக சேர்மங்கள் தயாரித்தல்

உலோக மற்றும் அலோக குளோரைடுகளுடன் வினையுற்று ஆல்கைல் உலோக சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றது



5) ஆல்கஹால் பெறுதல்

ஃபார்மால்டிஹைடுடன் வினையுற்று ஓரிணைய ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது.



இதே போன்று அசிட்டால்டிஹைடு, அசிட்டோன் முதலியவற்றுடன் வினையுற்று ஐசோபுரோபைல் ஆல்கஹால் மற்றும் t.பியூட்டைல் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது.

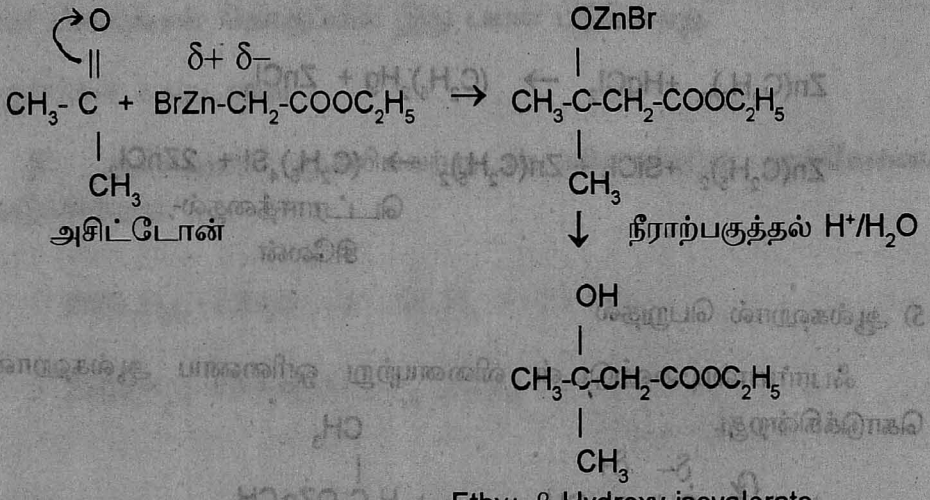
6) - ஹைடிராக்சி எஸ்டர் தயாரித்தல்

ரிவார்மேட்ஸ்கி வினை (Reformatsky Reaction)

α-புரோமோ எஸ்டரும், கார்போனைல் சேர்மமும் துத்த நாகம் முன்னிலையில் வினையுற்று ஹைடிராக்சி எஸ்டரைக் கொடுக்கும் வினைக்கு ரிவார்மேட்ஸ்கி வினை என்று பெயர். இவ்வினையின் இடைப்பட்ட நிலையில் கரிம-துத்தநாகச் சேர்மம் உண்டாகின்றது.

$$Br\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 + Zn \longrightarrow BrZn\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5$$

எதில்புரோமோ அசிட்டேட் (α- புரோமோ எஸ்டர்) • இடைப்பட்ட நிலையில் உண்டாகும் கரிம - துத்தநாகச் சேர்மம்)



கரிமலெட்சேர்மம்

கரிமலெட் சேர்மங்களில் மிகவும் முக்கியமான சேர்மம் டெட்ரா ஈதைல் லெட் $(C_2H_5)_4Pb$ ஆகும்.

இச்சேர்மம் தொழில்துறையில் மிக முக்கியமான சேர்மம் ஆகும். இதன் வியாபாரப் பெயர் TEL ஆகும்.

தயாரிக்கும் முறை

சோடியம்-லெட் உலோகக் கலவையுடன் எத்தில்குளோரைடு சேர்த்து அதிக வெப்ப, அழுத்த நிலைகளில் சூடுசெய்யம் பொழுது டெட்ரா ஈதைல் லெட் உண்டாகின்றது.

$$4\ C_2H_5Cl\ +\ 4\ Na/Pb \rightarrow (C_2H_5)_4Pb\ +\ 3Pb\ +\ 4\ NaCl$$

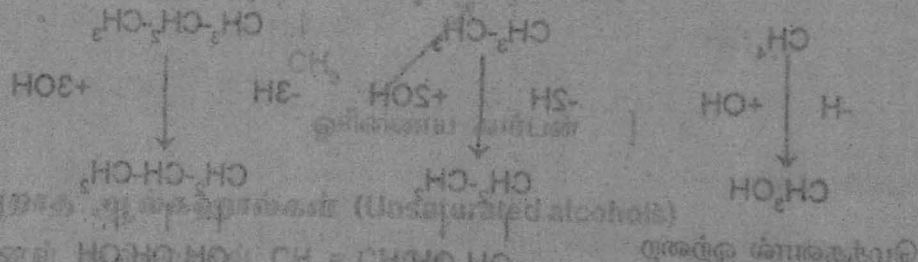
இவ்வினைக் கலவை 473°K வெப்பநிலையில் நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது டெட்ரா ஈதைல் லெட் உண்டாகின்றது.

பண்புகள்

நிறமற்ற திரவம். அடர்த்தி 1.659. கி/மிலி கொதிநிலை 473°K . நீரில் கரையாது. ஆனால் ஈதரில் கரையும். இச்சேர்மம் நச்சுத் தன்மை வாய்ந்தது. இது ஒரு தூய சக பிணைப்புச் சேர்மம் ஆகும்.

பயன்கள்

மோட்டார் எரிபொருளான காஸோலினுடன் TELஐ கலந்தால் பெட்ரோலின் ஆக்டேன் எண் அதிகரிக்கின்றது. 1000 பங்கு பெட்ரோலுடன் 1 பங்கு TEL கலந்தாலே உள் தகன எஞ்சினில் `Knocking' ஐ தடை செய்கின்றது. எனவே இச்சேர்மம் `antiknock' சேர்மமாகச் செயல் படுகின்றது.



11 ஹைட்ராக்சி சேர்மங்கள்

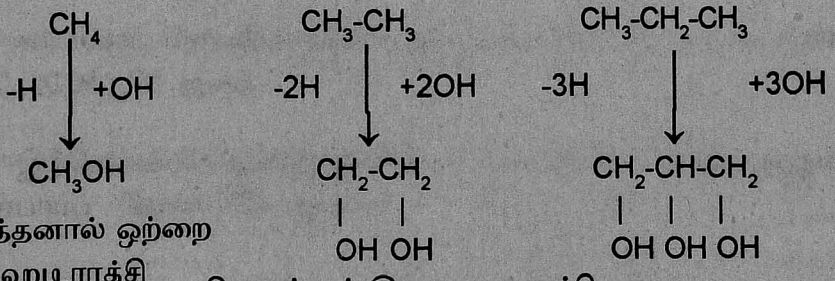
ஹைடிரோ கார்பனிலிருந்து ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஹைடிரஜனை நீக்கி -OH தொகுதி பதிலீடு அடைந்து கிடைக்கும் சேர்மங்கள் ஹைடிராக்சி சேர்மங்கள் என்று அழைக்கப் படுகின்றன. இதன் பொது வாய்ப்பாடு $C_nH_{2n+1}OH$ அல்லது ROH ஆகும். R என்பது, அலிபாட்டிக் ஹைடிரோ கார்பனாக இருந்தால் அவை ஆல்கஹால்கள் என்றும், அரோமேட்டிக் ஹைடிரோகார்பன் தொகுதியாக இருந்தால் பீனால்கள் என்றும் அழைக்கப் படுகின்றன.

ஆல்கஹால்களின் வகையீடு

ஆல்கஹால்கள் பொதுவாக -OH தொகுதியின் எண்ணிக்கைக் கேற்பவும், அவை இணைந்திருக்கும் கார்பனின் தன்மைக்கு ஏற்பவும் கீழ்வருமாறு வகைப்படுத்தப் படுகின்றன.

1) -OH தொகுதியின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப வகையீடு

ஆல்கஹால் சேர்மத்தில் ஒரு - OH தொகுதி இருந்தால் அவை ஒற்றை ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்கள் என்றும், இரண்டு மற்றும் மூன்று -OH தொகுதிகள் இருந்தால் அவைகள், இரு மற்றும் மும்மை ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்கள் என்றும் அழைக்கப் படுகின்றன. மூன்றுக்கு மேற்பட்ட -OH தொகுதிகள் இருந்தால் அவைகள் பல்ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்கள் என்று அழைக்கப் படுகின்றது. ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஹைட்ராக்சி தொகுதிகள் ஒரே கார்பனுடன் இணைக்கப் பட்டிருப்பின் அச்சேர்மம் உறுதிப்பாடற்றதாகும்.



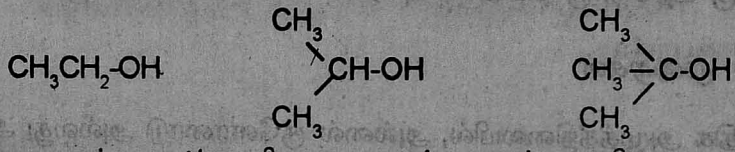
மெத்தனால் ஒற்றை ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்

கிளைக்கால் இருஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்

கிளிசரால் மும்மை ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால்

2) -OH தொகுதி இணைந்திருக்கு கார்பனின் தன்மைக்கு ஏற்ப வகையீடு

-OH தொகுதி ஓரிணைய கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் அவை ஓரிணைய ஆல்கஹால்கள் என்றும், ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் அவைகளை ஈரிணைய, மூவிணைய ஆல்கஹால்கள் என்றும் அழைப்பர்.



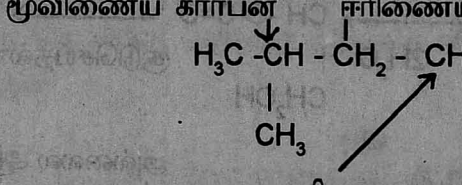
ஓரிணைய ஆல்கஹால் ஈரிணைய ஆல்கஹால் மூவிணைய ஆல்கஹால்

எத்தில் ஆல்கஹால் ஐசோபுரோபைல் டெர்சியரி பியூட்டைல்
ஆல்கஹால் ஆல்கஹால்

[**ஓரிணைய கார்பன்** : கார்பனின் நான்கு இணைதிறன்களில் ஒன்று மட்டும் மற்ற கார்பனால் பூர்த்தி செய்யப் பட்டு இருக்கும்

ஈரிணைய கார்பன் : கார்பனின் இரண்டு இணைதிறன்கள் மட்டும் மற்ற கார்பன்களால் பூர்த்தி செய்யப் பட்டிருக்கும்.

மூவிணைய கார்பன் : கார்பனின் மூன்று இணைதிறன்கள் மற்ற கார்பன்களால் பூர்த்தி செய்யப் பட்டு இருக்கும்.



நிறைவுறாத ஆல்கஹால்கள் (Unsaturated alcohols)

1. வினைல் ஆல்கஹால் $CH_2 = CHOH$

இச்சேர்மம் நிலையற்ற சேர்மம் ஆகும். எனவே தயாரிப்பது கடினம். இச்சேர்மம் ஐசோமராக்கல் காரணமாக அசிட்டால்டிஹைடாக மாறிவிடுகின்றது.

$$CH_2 = CHBr \xrightarrow{AgOH} [CH_2 = CHOH] \xrightarrow{\text{ஐசோமர் ஆக்கல்}} CH_3 - CHO$$

வினைல் புரோமைடு நிலையற்றது அசிட்டால்டிஹைடு

2. அல்லைல் ஆல்கஹால்

$$CH_2 = CH-CH_2-OH$$

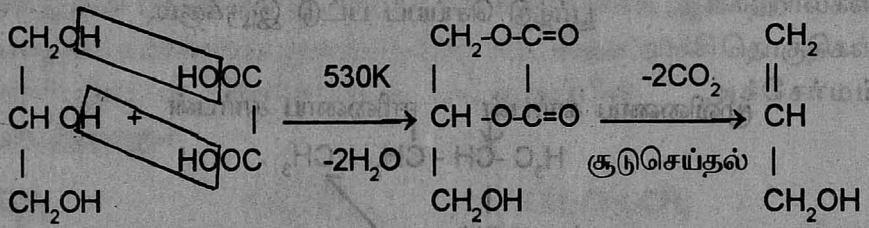
இதற்கு மற்றொரு பெயர் - புரோப் - 2 - ஈன் - 1 - ஆல்

தயாரிக்கும் முறைகள்

அ) அதிக அழுத்தநிலையில், அல்லைல் குளோரைடு அல்லது அல்லைல் அயோடைடுடன், நீர்த்த NaOH சேர்த்து கொதிக்க வைப்பதன் மூலம் பெருமளவில் தயாரிக்கப் படுகின்றது.

$$CH_2 = CH-CH_2-I + NaOH \xrightarrow{150°C} CH_2 = CH-CH_2-OH + NaI$$

ஆ) கிளிசராலை ஆக்சாலிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து 530K வெப்பநிலையில் சூடுபடுத்தும் பொழுது அல்லைல் ஆல்கஹால் பெறப் படுகின்றது.



அல்லைல் ஆல்கஹால்

பண்புகள்

இது நிறமற்ற நீர்மம். இதன் கொதிநிலை 370K ஆகும். இது காரமான மணம் கொண்டது. நீர், எத்தனால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களுடன் எல்லா விகிதங்களிலும் கலக்கக் கூடியது.

அல்லைல் ஆல்கஹால், நிறைவுறாத சேர்மத்தின் இயல்பையும், ஓரிணைய ஆல்கஹாலின் பண்பையும் கொண்ட சேர்மம் ஆகும்.

நிறைவுறாத சேர்மத்தின் பண்புகள்

(i) சேர்க்கை வினைகள்

1. ஹைடிரஜனுடன்

$$CH_2=CH-CH_2-OH + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

1 - புரோபனால்

2. ஹாலஜன்களுடன்

$$CH_2=CH-CH_2-OH + Br_2 \longrightarrow CH_2(Br)-CH(Br)-CH_2-OH$$

2, 3 - டை புரோமோ - புரோபன் - 1 - ஆல்

3. ஹாலஜன் அமிலங்கள் மற்றும் ஹைப்போஹாலஸ் அமிலங்களுடன் வினை

சீர்மையற்ற ஒலிஃபீனான அல்லைல் ஆல்கஹாலுடன், HX, மற்றும் HOX சேர்க்கை வினையில் ஈடுபடும் பொழுது மார்க்கோனிக்காஃப் விதிப்படி சேர்க்கை நிகழ வேண்டும். ஆனால் மார்க்கோனிக்காஃப் விதிக்கு எதிராக விளைபொருள் உண்டாகின்றது. HBr சேர்க்கை வினையில் ஈடுபடும் பொழுது கொள்கை அளவில் இருவித விளைபொருட்கள் எதிர்பார்க்கப் படுகின்றன.

$$CH_2=CH-CH_2-OH \xrightarrow{HBr} \text{(i) } CH_2(Br)-CH_2-CH_2-OH$$

3 - புரோமோ - 1- புரோபனால் (மார்க்கோனிக்காஃப் விதிக்கு எதிராக விளைந்த விளை பொருள்)

(ii) $CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}-CH_2-OH$

2 - புரோமோ - 1 - புரோபனால்

(மார்க்கோனிக்காஃப் விதிப்படி நிகழ்ந்த விளைபொருள்)

ஆனால் வினையை நிகழ்த்தும் பொழுது விளைபொருள் (1) தான் உண்டாகிறது. இதற்குக் காரணம் -OH தொகுதியின் -I விளைவேயாகும். -OH தொகுதிக்கு எலெக்ட்ரானைத் தன் பக்கம் நோக்கி இழுக்கும் -I விளைவு (இன்டக்டிவ் விளைவு) அதிகமாக இருப்பதால் எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவின் திசை -OH தொகுதியை நோக்கி ஏற்படுகிறது. அதனால் அல்லைல் ஆல்கஹால் கீழ்வருமாறு முனைவுற்று மார்க்கோனிக்காஃப் விதிக்கு எதிராக விளைபொருள் உண்டாகிறது.

$$CH_2=CH-CH_2OH \rightleftarrows \overset{\oplus}{CH_2}-\overset{\ominus}{CH}-CH_2-OH \xrightarrow{H^+Br^-} \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}-CH_2-CH_2-OH$$

- I விளைவு

3 - புரோமோ - 1 - புரோபனால்

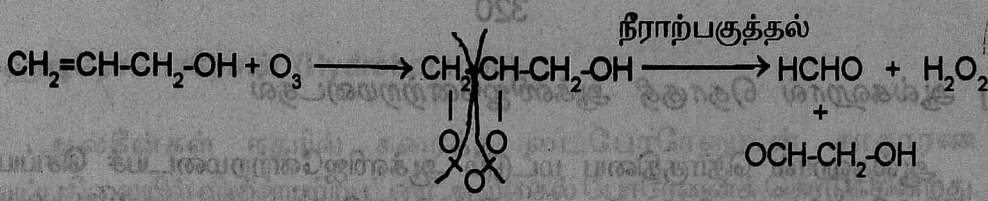
HOCl உடன் வினை

$$CH_2=CH-CH_2-OH + \overset{\ominus}{H}O\overset{\oplus}{Cl} \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

2 - குளோரோ - 1,3 - புரோபேன்டைஆல்

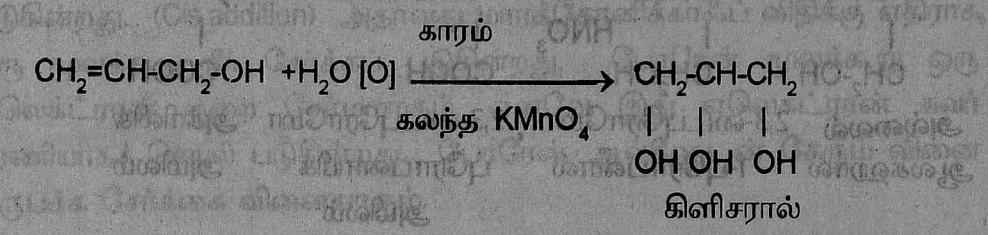
4) ஓஸோனுடன் வினை

ஓஸோனுடன் வினையுற்று கிடைக்கும் ஓஸோனைடு நீராற்பகுப்பிற்கு உட்பட்டு கிளைக்காலிக் ஆல்டிஹைடும், ஃபார்மால்டிஹைடும் உண்டாகிறது.



5) ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை

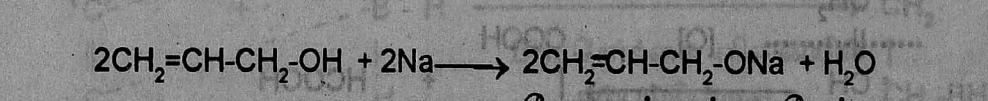
காரம் கலந்த $KMnO_4$ ஆல் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து கிளிசராலைக் கொடுக்கின்றது.



ஆல்கஹால் தொகுதிக்கான வினைகள்

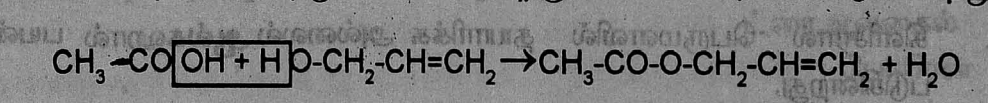
6) சோடியம் உலோகத்துடன் வினை

சோடியத்துடன் வினையுற்று ஹைடிரஜனை வெளியேற்றுகின்றது.



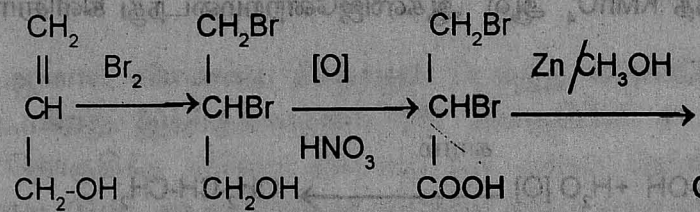
7) எஸ்ட்டர் ஆக்கல் வினை

அசிட்டிக் அமிலத்துடன் வினையுற்று எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கின்றது



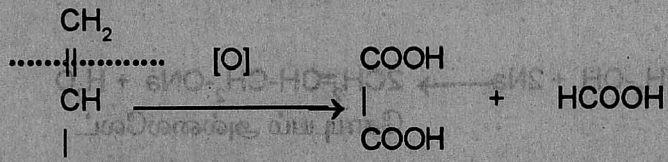
7) ஆல்கஹால் தொகுதி ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்

ஆல்கஹால் தொகுதியை மட்டும் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்ய வேண்டுமெனில் = பிணைப்பை, புரோமின் சேர்த்து பாதுகாத்து, பின் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்ய வேண்டும்.



அல்லைல் ஆல்கஹால் | 2,3-டைபுரோமோ-1-புரோபனால் | 2,3-டைபுரோமோ புரோபனாயிக் அமிலம் | அக்ரிலிக் அமிலம்

இரட்டைப் பிணைப்பைப் பாதுகாக்காமல் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்தால் = பிணைப்பு பிளவுபட்டு ஆக்சாலிக் அமிலமும், ஃபார்மிக் அமிலமும் உண்டாகிறது.



ஆக்ஸாலிக் அமிலம் | ஃபார்மிக் அமிலம்

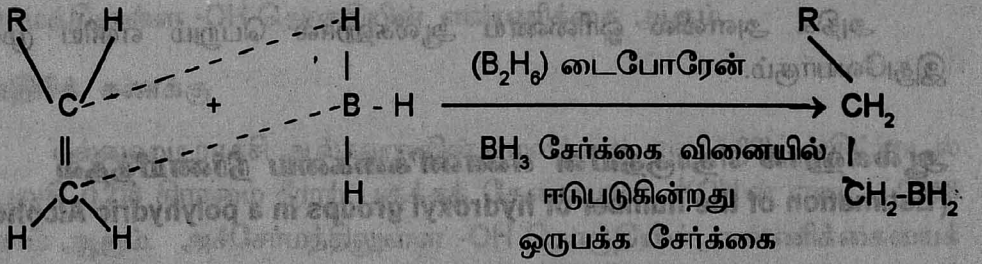
அல்லைல் ஆல்கஹாலின் பயன்கள்

1. கிளிசரால் பெருமளவில் தயாரிக்க அல்லைல் ஆல்கஹால் பயன் படுகின்றது.
2. வாசனைப் பொருட்கள் (Perfumes) தயாரிக்கப் பயன் படும் டைஅல்லைல்தாலேட் (diallylphthalate), அல்லைல் காப்ரோயேட் (allylcaproate), அல்லைல் மீத்தாக்ரிலேட் (allylmethacrylate) முதலிய சேர்மங்களும் அல்லைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து பெறப் படுகின்றன.

ஹைடிரோபோரேசன் (Hydroboration)

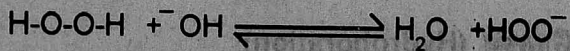
ஆல்கீன்கள் ஈதரில் கரைத்த டைபோரேனுடன் சாதாரண வெப்பநிலையில் வினையுற்று ட்ரை ஆல்கைல் போரேனைக் கொடுக்கின்றது. இவ்வினைக்கு ஹைடிரோபோரேசன் வினை என்று பெயர். 1- ஆல்கீன்கள், ஓரிணைய ஆல்கைல் போரேனைக் கொடுக்கின்றது. இதைக் காரக் கரைசல் முன்னிலையில் H_2O_2 வினால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்யும் பொழுது ஓரிணைய ஆல்கஹால் உண்டாகிறது. இவ்வினையில் மொத்தத்தில் ஒரு மூலக்கூறு நீர் (H_2O) ஆல்கீனுடன் ஒருபக்க சேர்க்கை முறையில் சேர்க்கப் படுகின்றது. (Cis addition) அதாவது மாக்கோனிக்காஃப் விதிக்கு எதிராக ஒரு மூலக்கூறு நீர் சேர்க்கப் படுகின்றது. போரேன் மூலக்கூறு ஒரு எலெக்ட்ரான் குறை சேர்மமாகும். எனவே இது எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியாகச் செயல் படுகின்றது. போரேன், ஆல்கீனுடன் சேரும் வினை ஒருபக்க சேர்க்கை வினையாகும்.

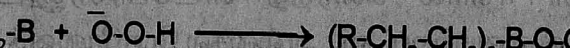
வினைவழி முறை



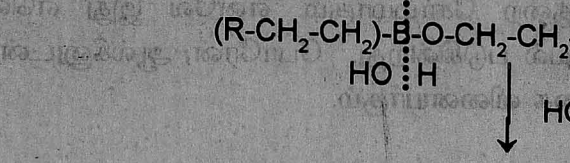
$$R\text{-}CH{=}CH_2 \qquad R\text{-}CH{=}CH_2$$
$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}BH_2 \longrightarrow (R\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2BH \longrightarrow (R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3B$$
ட்ரைஆல்கைல் போரேன்

ட்ரைஆல்கைல் போரேன் காரக் கரைசல் முன்னிலையில் H_2O_2 வினால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து ஓரிணைய ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது.





இத்தொகுதி பிணைப்பு எலெக்ட்ரான் இணையுடன் இடம் பெயர்ந்து ஆக்ஸிஜனைச் சென்றடைகின்றது.



ஓரிணைய ஆல்கஹால்

அதிக அளவில் ஓரிணைய ஆல்கஹால் பெறும் எளிய முறை இதுவேயாகும்.

ஆல்கஹால் தொகுதியின் எண்ணிக்கையை நிர்ணயித்தல் (Estimation of the number of hydroxyl groups in a polyhydric Alcohol)

பல்ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால் சேர்மத்தை முதலில் அசிட்டைல் பெறுதியாக மாற்றிக் கொள்ள வேண்டும். w_1 கிராம் எடையுள்ள அசிட்டைல் பெறுதியுடன், ஒரு குறிப்பிட்ட கன அளவுள்ள திறனறிந்த KOH ஐ சேர்த்து, ஆவிமீட்பு கொதிகலனில் நன்கு சூடுசெய்து நீராற் பகுப்படையச் செய்ய வேண்டும். நீராற் பகுப்பிற்குப் பயன்பட்டது போக KOH எஞ்சியுள்ள கரைசலை திறனறிந்த அமிலத்திற்கு எதிராகத் தரம் பார்த்து, எஞ்சியுள்ள KOH ன் எடையை அறியவேண்டும். இதிலிருந்து அசிட்டைல் பெறுதியை நீராற் பகுப்படைவதற்கு பயன் படுத்தப் பட்ட KOH எடை (w_2) அறியலாம்.

$$X(OH)_n \xrightarrow{\text{அசிட்டைல் ஏற்றம்}} X(O.COCH_3)_n \xrightarrow{nKOH\ \text{or}} X(OH)_n + nCOOK$$

பல்ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால் மூலக்கூறு எடை=M

அசிட்டைல்பெறுதி மூலக்கூறு எடை = M -n + 43n
= M +42n

(பல்ஹைடிராக்சி ஆல்கஹாலில் உள்ள nH நீக்கி $n(CH_3CO)$ சேர்த்த அசிட்டைல் பெறுதியின் முலக்கூறு எடை பெறப்பட்டது)

மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து (M+42n) கிராம் அசிட்டைல் பெறுதியை நீராற் பகுக்க 56n கிராம் KOH தேவைப் படுகின்றது.

w_1 கிராம் அசிட்டைல் பெறுதியை நீராற் பகுக்கத் தேவையான KOH ன் எடை $= w_2$ கிராம்

∴ (M +42n) கிராம் அசிட்டைல் பெறுதியை நீராற்பகுக்கத் தேவையான KOH ன் எடை $= w_2(M+42n)/w_1$ கிராம்

எனவே $w_2(M+42n)/w_1 = 56n$

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து n ன் மதிப்பைக் கண்டறியலாம். இம்மதிப்பே சேர்மத்திலுள்ள -OH தொகுதியின் எண்ணிக்கை ஆகும்.

மாதிரிக் கணக்கு

பல்ஹைடிராக்சி ஆல்கஹாலின் (மூலக்கூறு எடை 92) அசிட்டைல் பெறுதி 0.218 கிராமை நீராற் பகுக்கத் தேவையான KOH ன் எடை 0.168 கிராம் ஆகும். அச்சேர்மத்திலுள்ள -OH தொகுதியின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிடு.

$w_2(M+42n)/w_1 = 56\ n$

KOHன் எடை $w_2 = 0.168$ கி.

அசிட்டைல் பெறுதியின் எடை $w_1 = 0.218$ கி.

பல்ஹைடிராக்சி ஆல்கஹாலின் மூலக்கூறு எடை M = 92

$$\frac{0.168 \times (92+42\ n)}{0.218} = 56\ n$$

$$(92 + 42n) = \frac{0.218}{0.168} \times 56n$$

$$(92+42n) = \frac{218}{3} n$$

$$3\ (92 + 42n) = 218\ n$$

$$276 + 126n = 218n$$

$$276 = 218n - 126n$$

$$276 = 92n$$

$$n = \frac{276}{92} = 3$$

சேர்மத்திலுள்ள -OH தொகுதியின் எண்ணிக்கை 3 ஆகும். சேர்மம் மும்மை ஹைடிராக்சி ஆல்கஹால் ஆகும். (நீராற்பகுப்பிற்கு NaOH பயன் படுத்தப் பட்டால் 56n க்குப் பதிலாக 40 n பயன் படுத்த வேண்டும். பயன் படுத்த வேண்டிய சமன் பாடு

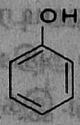
$$w_2(M+42n)/w_1 = 40n$$

பீனால்கள் (Phenols)

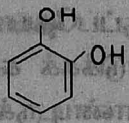
ஹைடிராக்சில் தொகுதி (-OH) நேரடியாக அரோமேட்டிக் உட்கருவுடன் இணைந்திருந்தால், பீனால்கள் என்று அழைக்கப் படுகின்றது. பக்கத் தொடரிலுள்ள கார்பன் மூலம் அரோமேட்டிக் உட்கருவுடன் இணைந்திருந்தால் அவைகள் அரோமேட்டிக் ஆல்கஹால்கள் என்று அழைக்கப் படுகின்றன. அரோமேட்டிக் ஆல்கஹாலில் உள்ள -OH தொகுதியின் வினைகள் அலிபாட்டிக் ஆல்கஹாலை ஒத்துக் காணப்படும். ஆனால் பீனாலில் உள்ள -OH தொகுதியின் பண்புகள் அலிபாட்டிக் ஆல்கஹால் தொகுதியினின்றும் வேறுபட்டுக் காணப்படும்.

பீனால்களுக்குப் பெயரிடுதல்

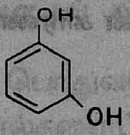
பீனால், (C_6H_5OH) ஹைடிராக்சி பென்சீன் எனவும் அழைக்கப் படுகின்றது. மருந்துக் கடைகளில் கார்பாலிக் அமிலம் (Carbolic acid) என்றும் பெயரிட்டு அழைக்கப் படுகின்றது. சில பீனால்களின் இயற்பெயர்கள் மற்றும் முறையான பெயர்கள் கீழ்வருமாறு உள்ளது.



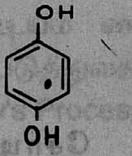
ஃபீனால், ஹைடிராக்சி பென்சீன், கார்பாலிக் அமிலம்
(phenol, hyroxybenzene, carbolic acid)



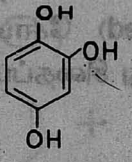
கேட்டிக்கால், o- டை ஹைடிராக்சி பென்சீன்
(catechol, o.dihydroxybenzene)



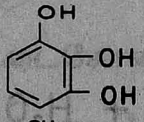
ரிசார்சினால், m-டை ஹைட்ராக்சி பென்சீன்
(resorcinol, m-dihydroxybenzene)



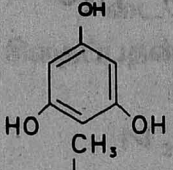
குயினால், ஹைட்ரோகுயினோன், p-டைஹைட்ராக்சி பென்சீன்
(quinol, hydroquinane p-dihydroxybenzene)



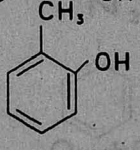
ஹைட்ராக்சி குயினால், 1,2,4- ட்ரைஹைட்ராக்சி பென்சீன்
(hydroxquinol, 1,2,4-trihydroxybenzene)



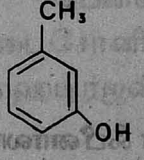
பைரோகலால், 1,2,3 - ட்ரைஹைட்ராக்சி பென்சீன்
(pyrogallol, 1,2,3-trihydroxybenzene)



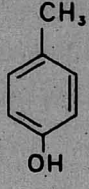
ஃபுளோரோகுளூசினால், சீர்-ட்ரைஹைட்ராக்சி பென்சீன்
(phloroglucinol, sym.trihydroxybenzene)



o-கிரசால், o-ஹைட்ராக்சி டொலுவீன்
(o-cresol, o-hydroxytoluene)



m-கிரசால், m-ஹைட்ராக்சி டொலுவீன்
(m-cresol, m-hydroxytoluene)



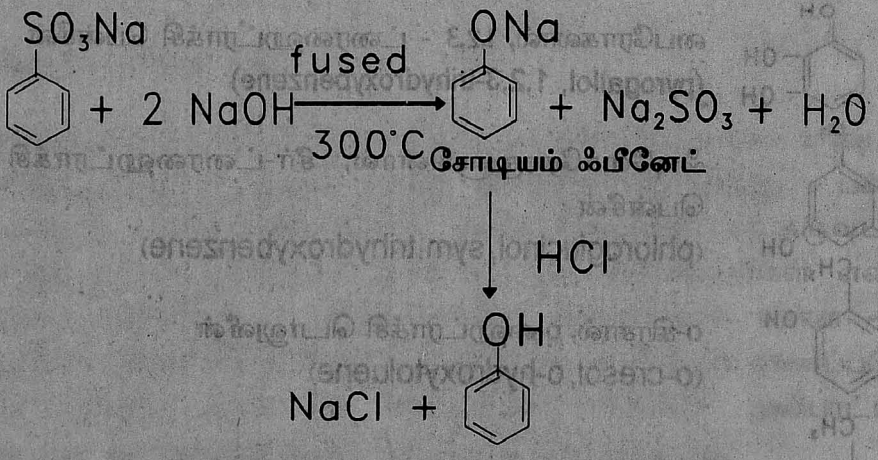
p-கிரசால் - p- ஹைட்ராக்சி டொலுவீன்
(p-cresol, p-hydroxytoluene)

சாதாரண பீனால்கள் நீர்மங்களாக இருக்கின்றன. அல்லது குறைவான உருகு நிலையுடைய திண்மங்களாக இருக்கின்றன. ஹைடிரஜன் பிணைப்பினால் மூலக்கூறு இணக்கம் அடைவதால் கொதிநிலை அதிகமாக இருக்கின்றது. பீனால் நீரில் சிறிதளவு கரையும் தன்மை வாய்ந்தது. இதற்குக் காரணம் இது நீருடன் ஹைடிரஜன் பிணைப்பைக் கொண்டிருப்பதேயாகும். பீனால்கள் நிறமற்றவை. எனினும் வண்ணங்களைக் கொடுக்கக் கூடிய தொகுதிகள் இணைந்திருந்தால் இவை வண்ணங்களைக் கொண்டிருக்கும். பீனால்கள் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகின்றன. இதன் காரணமாக நிறமற்ற பீனால்கள், நிறம் கொண்டவையாக மாறுகின்றன.

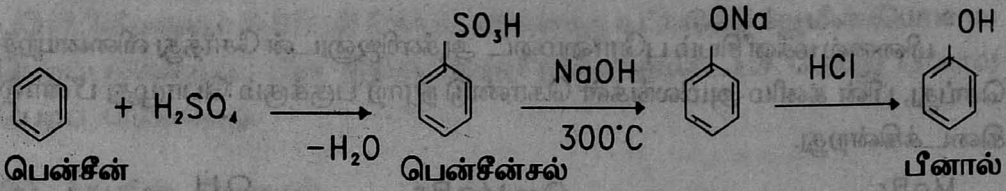
பீனால் தயாரிக்கும் முறைகள்

1. சல்போனிக் அமிலத்திலிருந்து

சோடியம் பென்சீன் சல்போனேட்டைச் சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடுடன் சேர்த்து உருக்கும் பொழுது (fused) சோடியம் ஃபீனேட் கிடைக்கின்றது. இதை நீர்த்த HCl உடன் சேர்த்து சிதைப்பதன் மூலம் ஃபீனால் பெறப் படுகின்றது.



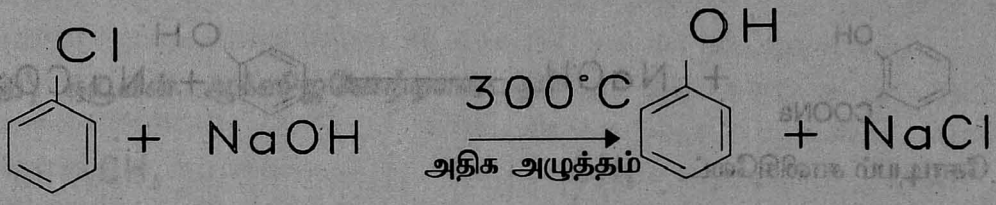
இவ்வினையானது அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பனை ஃபீனாலாக மாற்ற வழி வகுக்கின்றது.



பென்சீன் பென்சீன்சல்
போனிக் அமிலம் பீனால்

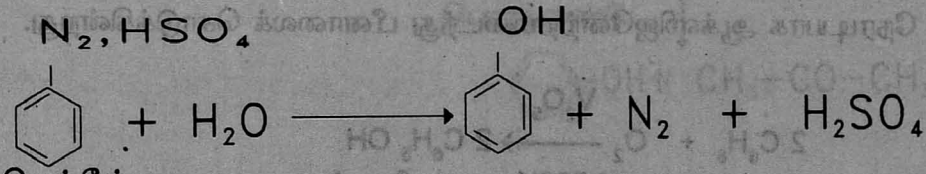
2. அரைல் ஹாலைடிலிந்து

பொதுவாக அரைல் ஹாலைடுகளை நீராற் சிதைப்பதன் மூலம் பீனால்களைப் பெற இயலாது. இருப்பினும் குளோரோ பென்சீனை சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடு கரைசலுடன் அதிக அழுத்த நிலையில் சூடுபடுத்துவதன் மூலம் பீனாலைப் பெறலாம். இம்முறைக்கு டோவ் முறை (Dow's Process) என்று பெயர்.



3. டைசோனியம் உப்பை நீராற்பகுத்தல் மூலம்

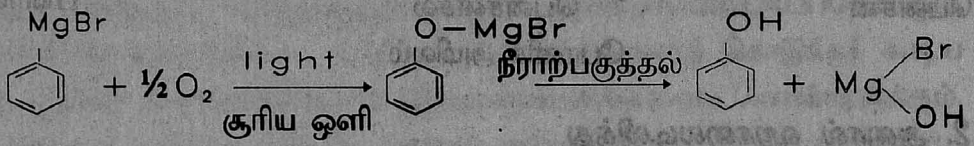
டைசோனியம் உப்பை நீருடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்துச் சிதைப்பதன் மூலம் பீனைலைச் சுலபமாகப் பெறலாம்.



பென்சீன்
டைசோனியம்
ஹைடிரஜன் சல்பேட்

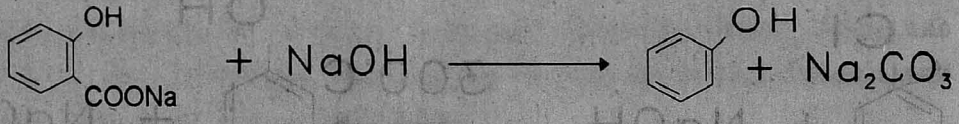
4. கிரிக்னார்டு கரணியிலிருந்து

பினைல் மக்னீசியம் புரோமைடை ஆக்ஸிஜனுடன் சேர்த்து வினையுறச் செய்து, பின் கனிம அமிலங்கள் கொண்டு நீராற் பகுக்கும் பொழுது பீனால் கிடைக்கின்றது.



5. பீனாலிக் அமிலத்திலிருந்து

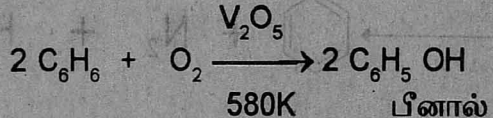
பீனாலிக் அமிலங்களைச் சோடாச் சுண்ணாம்புடன் (Sodalime) சேர்த்துக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது பீனால்கள் உண்டாகின்றன.



சோடியம் சாலிசிலேட்

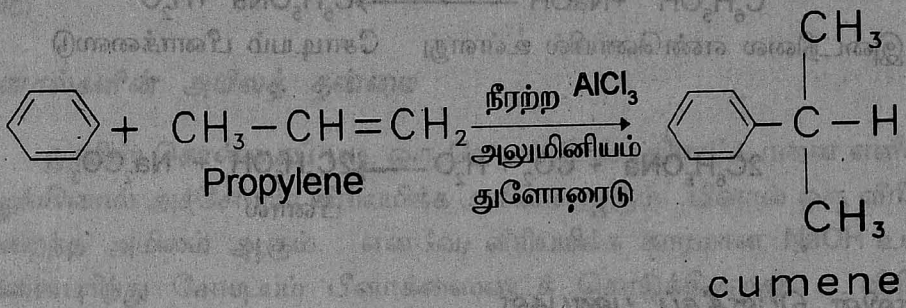
6. அதிக அளவில் தயாரிக்கும் முறை

பென்சீனுடன் காற்றைக் கலந்து வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடு முன்னிலையில் 580K வெப்பநிலையில் சூடுசெய்யும் பொழுது பென்சீன் நேரடியாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து பீனாலைக் கொடுக்கின்றது.

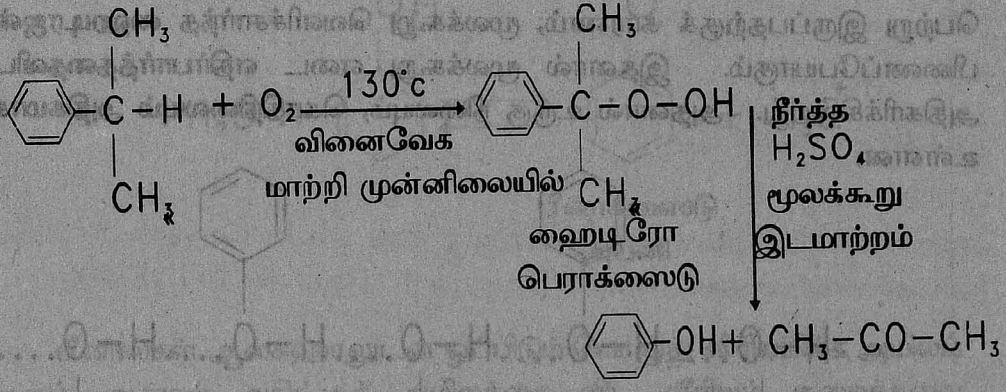


7) தற்பொழுது, பெட்ரோலியத்திலிருந்து பெறப்பட்ட பென்சீனையும் புரோபிலீனையும் ஃபிரீடல் கிராப்ட் வினைக்கு உட்படுத்தி க்யூமீன் (Cumene) பெறப்படுகின்றது. பின் இதை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து பீனால் பெறப் படுகின்றது.

(a) க்யூமீன் பெறுதல்



(b) க்யூமின் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்



8. நிலக்கரித்தாரிலிருந்து

நிலக்கரித் தாரைக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது கிடைக்கும் இடைநிலை எண்ணெயில் நாப்தலீனுடன் பீனாலும் கலந்திருக்கும். இந்த எண்ணெயைக் குளிரவைக்கும் பொழுது நாப்தலீன் படிகமாக வெளியேறுகின்றது. இதை நீக்கியபின் உள்ள எண்ணெயுடன் NaOH சேர்த்து கலக்கும் பொழுது

பீனால்கள் கரைந்து விடுகின்றன. இக்கரைசலுடன் CO_2 வாயுவைச் செலுத்தும் பொழுது பீனால் திரும்பப் பெறப் படுகின்றது. பின் இதை நீரினால் கழுவி பின்னக் காய்ச்சி வடித்தலுக்கு உட்படுத்தும் பொழுது 453-456°K வெப்பநிலையில் தூய பீனால் பெறப் படுகின்றன.

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

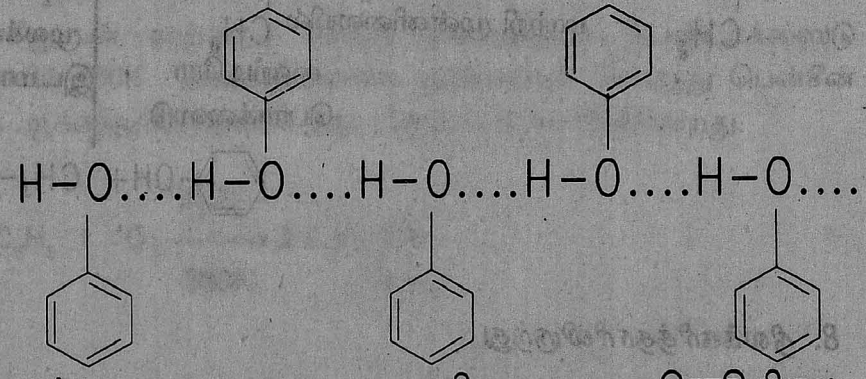
இடைநிலை எண்ணெயில் உள்ளது சோடியம் பீனாக்ஸைடு

$$2C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2C_6H_5OH + Na_2CO_3$$

பீனால்

பீனாலின் பௌதீகப் பண்புகள்

பீனால் நிறமற்ற படிகவடிவமுள்ள திடப் பொருள். ஆனால் காற்றில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து பழுப்பு நிறமடைகின்றன. ஓரளவு ஒத்த மூலக்கூறு எடை கொண்ட டொலுவீனை விட அதிக கொதிலை, உருகு நிலையைப் பெற்று இருப்பதற்குக் காரணம், மூலக்கூறு வெளிச்சார்ந்த **ஹைடிரஜன்** பிணைப்பேயாகும். இதனால் மூலக்கூறு எடை எதிர்பார்த்ததைவிட அதிகரிக்கின்றது. அதனால் உருகு நிலையும், கொதிநிலையும் **அதிகமாக** உள்ளன.



	மூலக்கூறு எடை	உருகுநிலை	கொதி நிலை
C_6H_5-OH	94	41°C	182°C
C_6H_5-CH_3	92	– 95°C	111°C

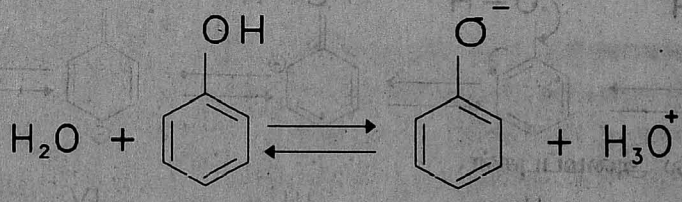
கரைதிறன்

நீரில் சிறிதளவு கரைகின்றது. இதற்குக் காரணம் நீருடன் மூலக்கூறு வெளிச்சார்ந்த ஹைடிரஜன் பிணைப்பில் ஈடுபடுவதேயாகும்.

5% நீர் உள்ள பீனால் கார்பாலிக் அமிலம் எனப் படுகின்றது. (carbolic acid)

பீனால்களின் அமிலத் தன்மை

லூயிஸ் கொள்கைப் படி ஒரு சேர்மம் நீரில் புரோட்டானை எளிதில் வழங்கினால் அச்சேர்மம் வீரியமிக்க அமிலம் ஆகும். பீனால் ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம் ஆகும். எனவே, வீரியமிக்க காரமான NaOH உடன் வினைபுரிந்து சோடியம் பீனாக்ஸைடைக் கொடுக்கின்றது. வீரியம் குறைந்த காரமான Na_2CO_3 உடன் வினைபுரிவதில்லை. பீனால் நீரில் கீழ்வருமாறு அயனியாகின்றது.



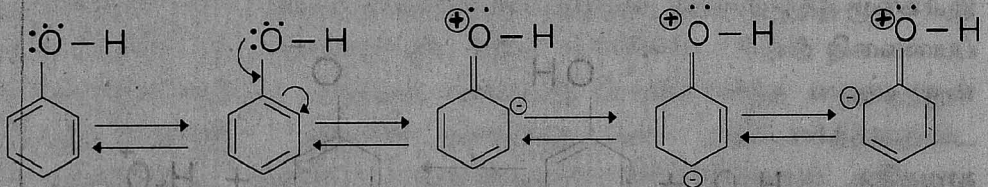
பீனாக்ஸைடு அயனி

பீனால்கள் ஆல்கஹாலுடன் ஒப்பிடும் பொழுது வீரியமிக்க அமிலம் ஆகும். ஆனால் அசிட்டிக் அமிலத்தை விட வீரியம் குறைந்தவை. இவைகளின் Ka மதிப்பிலிருந்து இது தெளிவாகின்றது.

சேர்மம்		25°C யில் Ka ன் மதிப்பு
எதனால்	~	10^{-18}
ஃபீனால்	——	1.3×10^{-10}
அசிட்டிக் அமிலம்	——	1.8×10^{-5}

ஆல்கஹாலை விட பீனால் வீரியமிக்கது என்பதைக் கீழ்வருமாறு விளக்கலாம்.

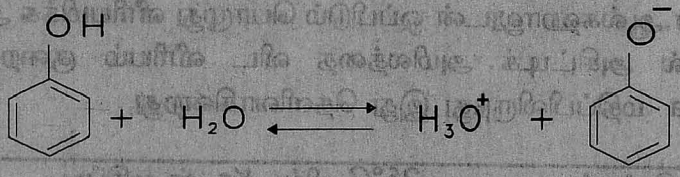
i) CH_3OHல் மீசோமெரிக் விளைவு ஏற்பட வாய்ப்பு இல்லை. ஆனால் பீனால் மூலக்கூறில் +M விளைவு நிகழ்வதால், -OH தொகுதியின் ஆக்ஸிஜனிலிருந்து எலெக்ட்ரான்கள் பென்சீன் வளையத்தினுள் செல்வதால் OH ல் உள்ள ஆக்ஸிஜன் +ve மின்சுமை பெறுகின்றது. எனவே ஆக்ஸிஜனுக்கும் ஹைடிரஜனுக்கும் இடையிலுள்ள பிணைப்பு எலெக்ட்ரான் இணை ஆக்ஸிஜனை நோக்கி இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றது. இப்பொழுது ஆக்ஸிஜனுக்கும் ஹைடிரஜனுக்கும் இடையிலுள்ள பிணைப்பின் வலுகுறைந்து விடுவதால் H^+ எளிதில் விடுபடுகின்றது. இங்கு -OH ன் -I விளைவை விட +M விளைவு மிகுந்துள்ளது.' CH_3-OH ல் -OH ன் -I விளைவு மட்டும் C→OH திசையில் செயல் படுவதால் H^+ எளிதில் விடுபடுவதில்லை. எனவே தான் பீனால், CH_3-OH விட அதிக அமிலத்தன்மை வாய்ந்தது.

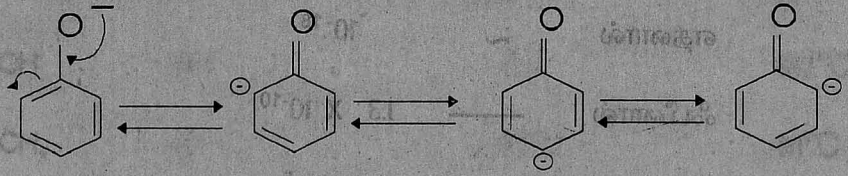


கெக்குலே அமைப்புகள்

I II III IV V

ii) பீனால் அயனியாகும் பொழுது கிடைக்கும் பீனாக்ஸைடு அயனி உடனிசைவு விளைவினால் அதிக நிலைப்புத் தன்மை பெறுகின்றது.





இந்த உடனிசைவு அமைப்புகளில் (-ve மின்சுமை மட்டும்) ஒத்தமின்சுமை விரவிக் காணப்படுவதால் அதிக நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்த அமைப்புகள் ஆகும். ஆனால் அயனியாகாத பீனாலில் உள்ள உடனிசைவு அமைப்பிகளில் (III, IV, V) எதிர் எதிர் மின்சுமைகள் விரவிக் காணப் படுவதால் அந்த உடனிசைவு அமைப்புகள் குறைந்த நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்தவையாகும். எனவே தான் நிலையான உடனிசைவு அமைப்பைப் பெற பீனால் எளிதில் அயனியாகின்றது.

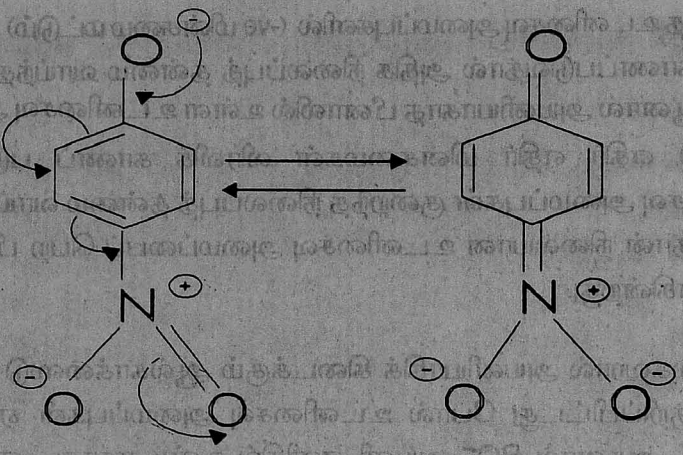
ஆல்கஹால் அயனியாகிக் கிடைக்கும் ஆல்காக்ஸைடு RO^- அயனிக்கு மேலே குறிப்பிட்டது போல் உடனிசைவு அமைப்புகள் ஏற்பட வாய்ப்பு இல்லை. அதனால் RO^- அயனி எளிதில் உண்டாகாது. எனவே அமிலத் தன்மையும் குறைவு.

பதிலீடு செய்யப் பட்ட பீனால்களின் அமிலத் தன்மை

பீனாலின் அமிலத் தன்மை பென்சீனில் உள்ள பதிலீட்டுத் தொகுதியின் தன்மைக்கு ஏற்ப மாறுபடுகிறது.

1) பென்சீன் வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையுடைய $-NO_2$ -CHO, -COOH , முதலிய தொகுதிகள் ஆர்த்தோ, மற்றும் பாரா இடங்களில் இருந்தால், -M விளைவினால், பீனாக்ஸைடு அயனியின் ஆக்ஸிஜன் மேல் உள்ள - ve மின்சுமை, பென்சீன் வளையத்திலுள்ள O, P இடங்களுக்கு எளிதில் விரவுவதால், பீனாக்ஸைடு அயனி அதிகமாக நிலைப்படுத்தப் படுகின்றது. அதனால் பீனால்களின் அமிலத் தன்மை அதிகரிக்கின்றது. எனவே எலெக்ட்ரானை ஈர்க்கும் தொகுதிகள் பீனால்களின் அமிலத் தன்மையை அதிகரிக்கின்றது. இத்தொகுதிகள் m -இடத்திலிருந்தால் -M விளைவு ஏற்படாது. -I விளைவு மட்டும் ஏற்படும். m நைட்ரோ பீனாலின் அமிலத் தன்மை, O, p நைட்ரோ பீனால்களின் அமிலத்தன்மையை விட குறைவாக இருப்பதற்குக் காரணம் இதுவேயாகும்.

[மீசோமெரிக் விளைவு = பிணைப்பு இருக்கும் வரை தொடர்ந்து நிகழ்வதால் NO_2 தொகுதியிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் -ve மின்சுமை பெறுகின்றது.]



பென்சீன் வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் வெறுக்கும் தொகுதியான $-CH_3$ தொகுதி (+I விளைவு) எந்த இடத்தில் இருந்தாலும், ஆக்ஸிஜனின் தனித்த இணை எலெக்ட்ரானகள் பென்சீன் வளையத்திற்குள் வந்து உள்ளடங்காத் தன்மையில் ஈடுபடத் தடையக இருப்பதால் உடன் இசைவு அமைப்புகள் ஏற்பட வாய்ப்பு இல்லை. எனவே அமிலத் தன்மை குறைகின்றது.

+M விளைவைக் கொடுக்கக் கூடிய $-NH_2$, OCH_3 போன்ற தொகுதிகள் பாரா அல்லது ஆர்த்தோ இடத்தில் இருந்தாலும் பீனாலின் அமிலத்தன்மை குறையும். ஆனால் மெட்டா இடத்தில் இருந்தால் மேற்கண்ட தொகுதிகளின் -I விளைவேசெயல் படும். இதனால் பீனாலின் அமிலத் தன்மை அதிகரிக்கப் படும்.

பீனாலின் வேதிப் பண்புகள்

பீனால் -OH தொகுதிக்குரிய வினையையும், பென்சீன் வளையத்திற்குரிய வினையையும் பெற்றுள்ளது.

1. காரங்களுடன் வினை

பீனால் வீரியம் குறைந்த அமிலமாதலால் வீரியமிக்க காரங்களுடன் (NaOH, KOH) வினைபுரிந்து உப்புக்களைக் கொடுக்கின்றது.

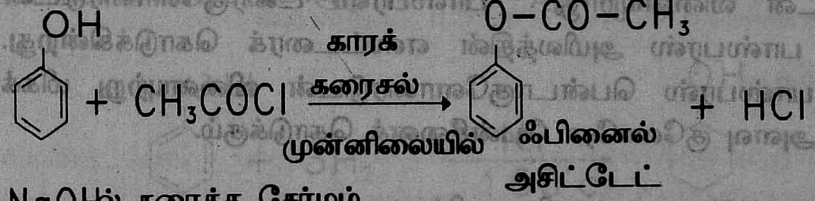
$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

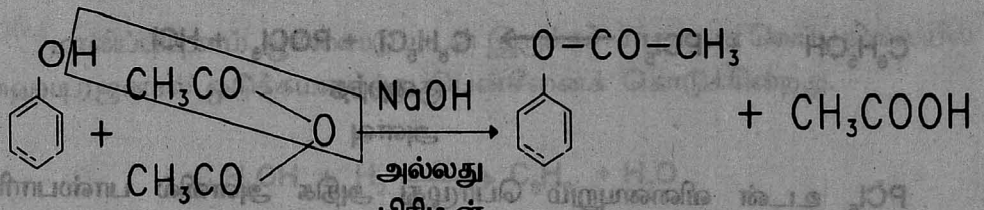
சோடியம் பீனாக்ஸைடு

வீரியம் குறைந்த காரங்களுடன் (Na_2CO_3, $NaHCO_3$) உப்பைக் கொடுப்பதில்லை.

2. எஸ்ட்டர்கள் உண்டாதல்

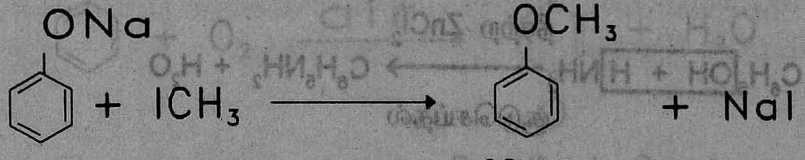
ஆல்கஹாலைப் போல, கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களுடன் சேர்ந்து எஸ்ட்டர்கள் உண்டாவதில்லை. அடர் அமிலங்கள் இருந்தாலும் கூட இந்த வினை நிகழ்வதில்லை. ஆனால் காரங்கள் முன்னிலையில் அசிட்டைல் குளோரைடு அல்லது அசிட்டிக் அன்ஹைடிரைடுடன் வினையுற்று எஸ்டரைக் கொடுக்கிறது.

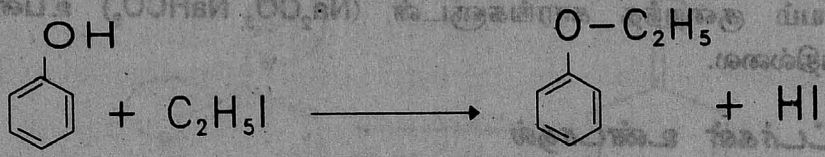




3) ஈதர்கள் உண்டாதல்

பீனாக்ஸைடு, ஆல்கஹாலில் கரைத்த ஆல்கைல் அயோடைடுடன் சூடான நிலையில் வினையுற்று பீனால் ஈதரைக் கொடுக்கின்றது. (வில்லியம்சன் முறை)





ஃபெனிட்டோல்

4) பாஸ்பரஸ் ஹாலைடுடன் வினை

பீனாலில் உள்ள -OH தொகுதி ஹாலஜன்களால் எளிதில் பதிலீடு அடைவதில்லை. பீனால் அமிலத் தன்மை வாய்ந்ததால் ஹாலஜன் அமிலங்களுடன் வினையுறாது. பாஸ்பரஸ் ட்ரைகுளோரைடுடன் வினையுற்று பாஸ்பரஸ் அமிலத்தின் எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கின்றது. $(C_6H_5)_3PO_3$. பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடுடன் வினையுற்று மிகக் குறைவான அளவு குளோரோ பென்சீனைக் கொடுக்கும்.

$$C_6H_5OH + HCl \longrightarrow \text{வினையில்லை}$$

$$C_6H_5OH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{குறைந்த அளவு}}{C_6H_5Cl} + POCl_3 + HCl$$

PCl_5 உடன் வினையுறும் பொழுது அதிக அளவில் பாஸ்பாரிக் அமிலத்தின் எஸ்டரைக் $((C_6H_5)_3PO_4)$ கொடுக்கின்றது.

5) அமோனியாவுடன் வினை

நீரற்ற $ZnCl_2$ அல்லது $CaCl_2$ முன்னிலையில் NH_3 சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது அனிலீன் உண்டாகின்றது.

$$C_6H_5\boxed{OH + H}NH_2 \xrightarrow[\text{சூடுசெய்தல்}]{\text{நீரற்ற } ZnCl_2} C_6H_5NH_2 + H_2O$$

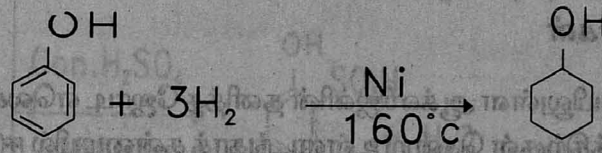
6) ஒடுக்கம் அடைதல்

பீனாலைத் துத்தநாகத் தூள் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது, பீனால் ஒடுக்கமடைந்து பென்சீனைக் கொடுக்கின்றது.

$$C_6H_5OH + Zn \xrightarrow{[H]} C_6H_6 + ZnO$$

(தூள்)

160°C வெப்பநிலையில் நிக்கல் முன்னிலையில் ஹைடிரஜனால் ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது வளைய ஹெக்சனால் உண்டாகிறது.



வளைய ஹெக்சனால்

மாலிப்பிடினம் ஆக்ஸைடு உடன் இருக்கச் சாதாரண வெப்ப நிலையில் ஹைடிரஜனால் ஒடுக்கமடைந்து பென்சீனைக் கொடுக்கின்றது.

$$C_6H_5OH + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2O$$

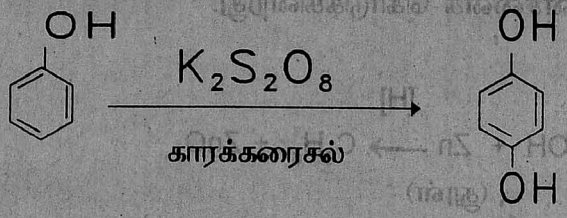
7) ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்

காற்றில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து p-பென்சோ க்யூனோன் உண்டாகின்றது.



p -பென்சோக்யூனோன்

காரக்கரைசல் முன்னிலையில் பொட்டாசியம் பெர்-டை-சல்பேட்டால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து க்யூனாலைக் கொடுக்கின்றது.

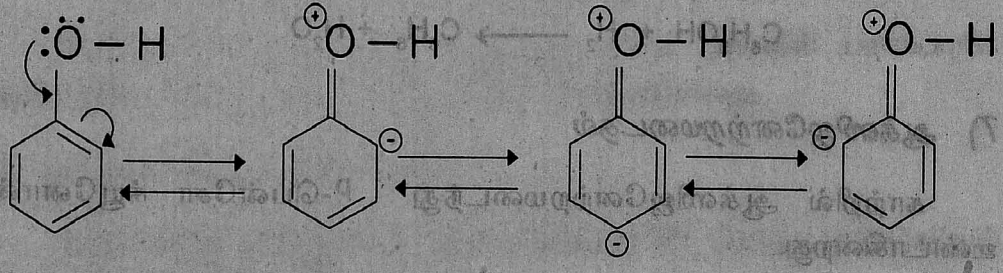


க்யூனால்

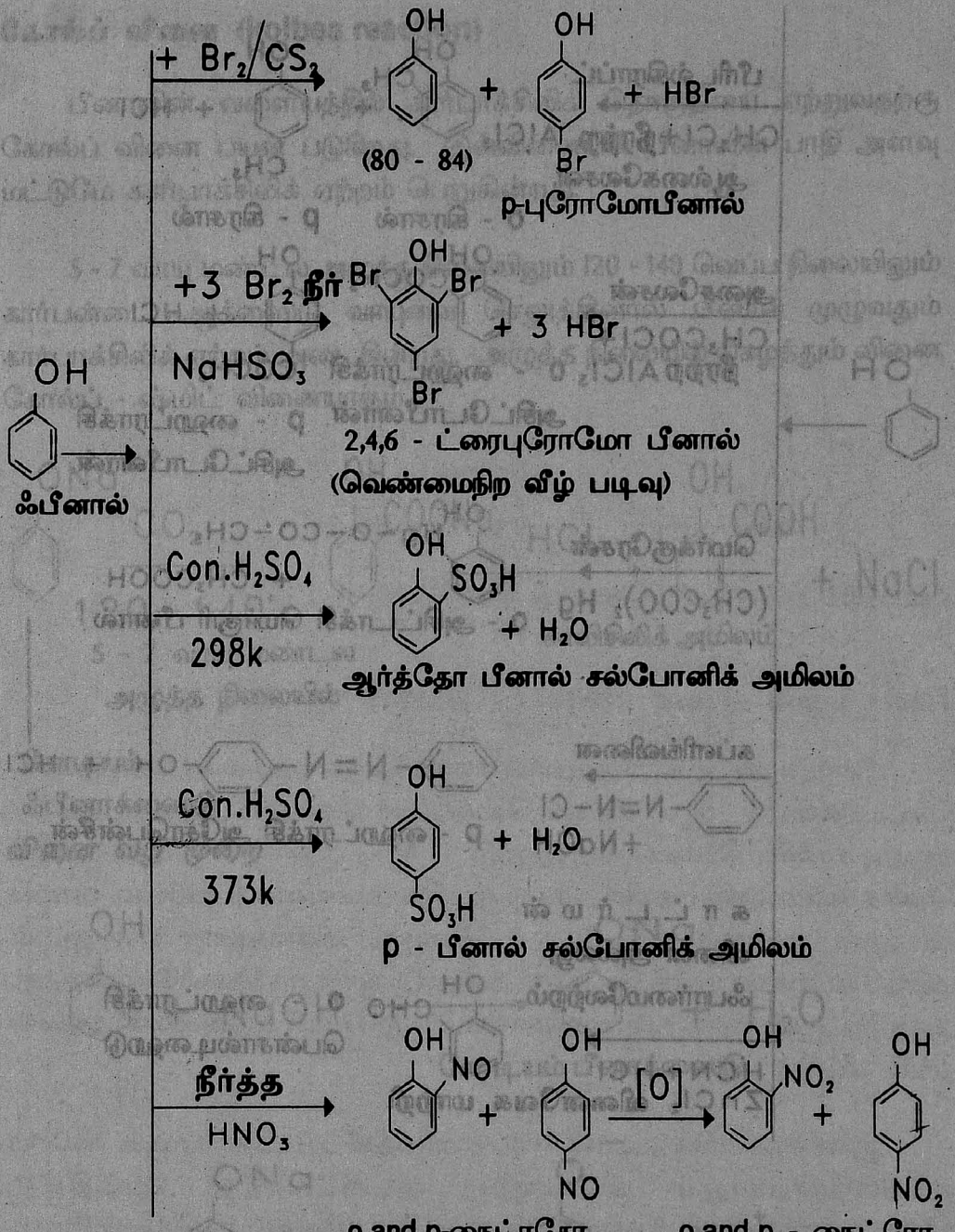
பென்சீன் வளையத்தினால் ஏற்படும் வினைகள்

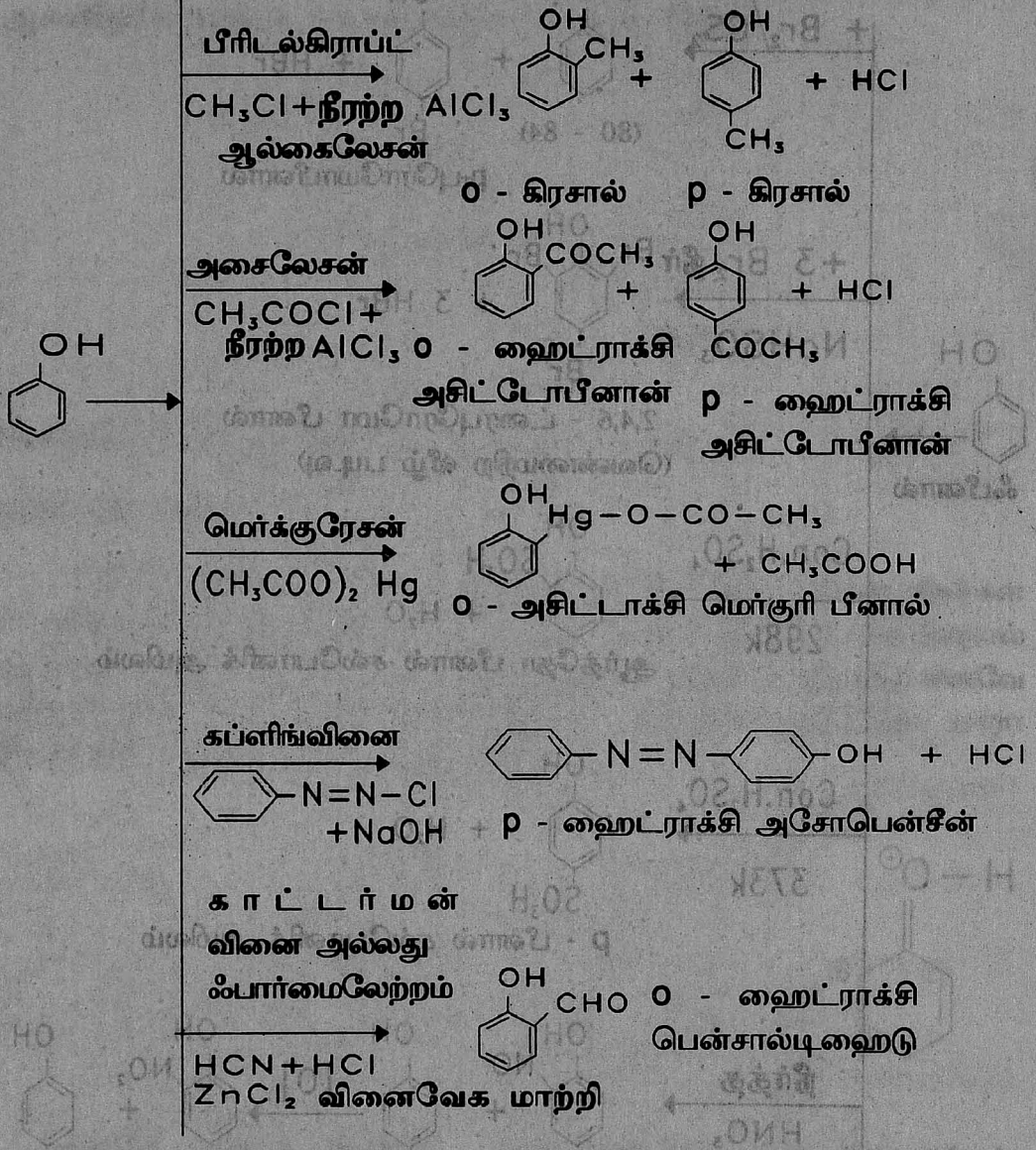
பதிலீட்டு வினைகள்

-OH தொகுதியிலுள்ள ஆக்ஸிஜனின் தனித்த ஜோடி எலெக்ட்ரான்கள் பென்சீன் வளையத்திற்குள் சென்று உள்ளடங்காத் தன்மையில் ஈடுபடுவதால் ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு அதிகரிக்கின்றது. எனவே எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியால் பதிலீட்டு வினைகள் ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களில் எளிதில் நடைபெறுகின்றது.



எனவே பீனால் எளிதில் சல்போனேற்றம், நைட்ரோ ஏற்றம், ஹாலஜனேற்றம் அடைகின்றது. எலெக்ட்ரான் விரும்பும் கரணிகள் ஆர்த்தோ மற்றும் பாரா இடங்களைச் சென்றடைகின்றது.

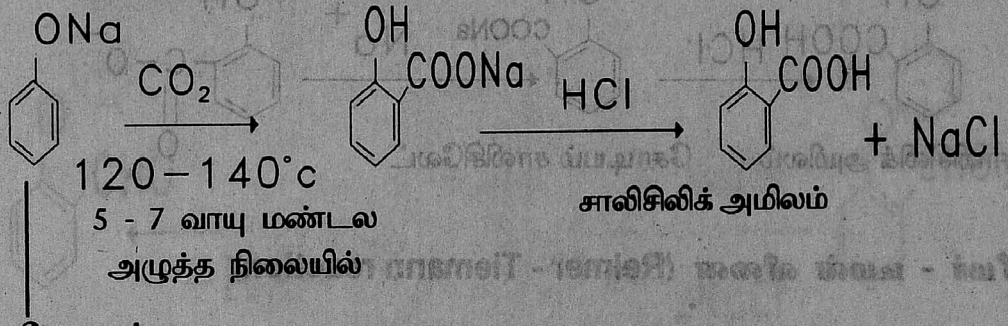

+ Br2/CS2
+ HBr
(80 - 84)
p-புரோமோபீனால்
+3 Br2 நீர்
NaHSO3
+ 3 HBr
2,4,6 - ட்ரைபுரோமோ பீனால்
(வெண்மைநிற வீழ் படிவு)
ஃபீனால்
Con.H2SO4
298k
+ H2O
ஆர்த்தோ பீனால் சல்போனிக் அமிலம்
Con.H2SO4
373k
+ H2O
p - பீனால் சல்போனிக் அமிலம்
நீர்த்த
HNO3
[O]
o and p-நைட்ரசோ
பீனால்
o and p - நைட்ரோ
பீனால்


பீரிடல்கிராப்ட்
CH3Cl+நீரற்ற AlCl3
ஆல்கைலேசன்
o - கிரசால்
p - கிரசால்
+ HCl
அசைலேசன்
CH3COCl+
நீரற்ற AlCl3
o - ஹைட்ராக்சி அசிட்டோபீனான்
p - ஹைட்ராக்சி அசிட்டோபீனான்
மெர்க்குரேசன்
(CH3COO)2 Hg
+ CH3COOH
o - அசிட்டாக்சி மெர்குரி பீனால்
கப்ளிங்வினை
+NaOH
p - ஹைட்ராக்சி அசோபென்சீன்
கார்ட்டர்மன் வினை அல்லது ஃபார்மைலேற்றம்
HCN+HCl
ZnCl2 வினைவேக மாற்றி
o - ஹைட்ராக்சி பென்சால்டிஹைடு

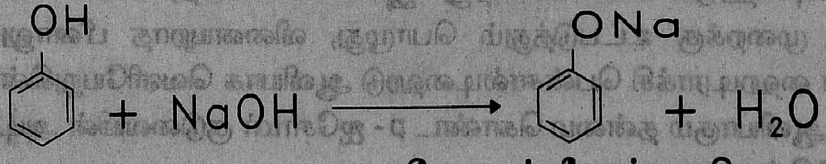
கோல்ப் வினை (kolbes reaction)

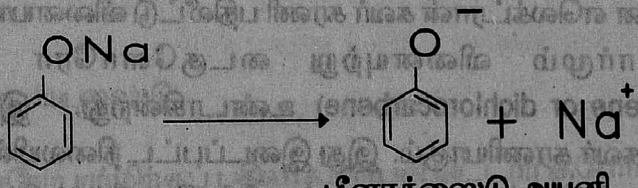
பீனாலின் வளையத்தில் கார்பாக்சிலிக் தொகுதியை ஏற்றுவதற்கு கோல்ப் வினை பயன் படுகிறது. இவ்வினையில் பீனாலின் பாதி அளவு மட்டுமே கார்பாக்சிலிக் ஏற்றம் பெறுகின்றது.

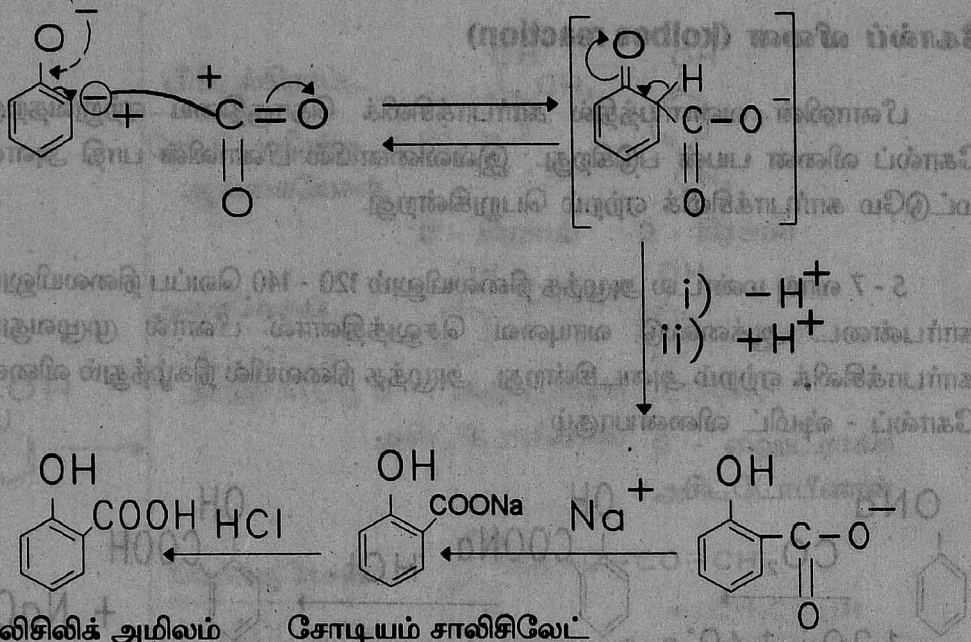
5 - 7 வாயு மண்டல அழுத்த நிலையிலும் 120 - 140 வெப்ப நிலையிலும் கார்பன்டை ஆக்ஸைடு வாயுவை செலுத்தினால் பீனால் முழுவதும் கார்பாக்சிலிக் ஏற்றம் அடைகின்றது. அழுத்த நிலையில் நிகழ்த்தும் வினை கோல்ப் - ஷ்மிட் வினையாகும்



சோடியம்
ஃபீனாக்ஸைடு
வினை வழி முறை







சாலிசிலிக் அமிலம் சோடியம் சாலிசிலேட்

ரீமர் - டீமன் வினை (Reimer - Tiemann reaction)

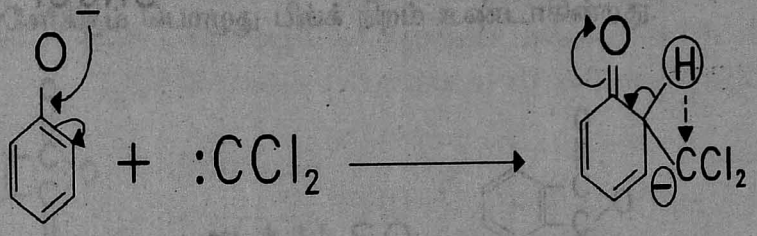
பீனாலுடன், குளோரோபார்ம், NaOH கலந்த கலவைசை சேர்த்து 60°C வெப்பநிலையில் ஆவி மீட்புக் கொதிப்புறச் செய்தால் அதிக அளவு O - ஹைடிராக்சி பென்சால்டிஹைடும் சிறிதளவு p - ஹைடிராக்சி பென்சால்டிஹைடும் உண்டாகின்றது. இக்கலவையை நீராவியால் வாலை வடித்தல் முறைக்கு உட்படுத்தும் பொழுது, வினையுறாத பீனாலுடன் ஆர்த்தோ ஹைடிராக்சி பென்சால்டிஹைடு ஆவியாக வெளியேறுகின்றது. குறைந்த ஆவியாகும் தன்மை கொண்ட p - ஐசோமர் குடுவையின் அடியில் தங்கி விடுகின்றது.

இவ்வினை எலெக்ட்ரான் கவர் கரணி பதிலீட்டு வினையாகும். NaOHம் குளோரோபார்மும் வினையுற்று டைகுளோரோ மெத்திலீன் (dichloromrthylene or dichlorocarbene) உண்டாகின்றது. இக்கரணி ஒரு எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியாகும். இது இடைப்பட்ட நிலையில் உண்டாகும் நிலையற்ற கரணியாகும். இதன் கார்பனின் வெளிச்சுற்றில் மொத்தம் 6 எலெக்ட்ரான்கள் தான் உள்ளது. எனவே தான் இது ஒரு எலெக்ட்ரான கவர் கரணியாக செயல் படுகின்றது.

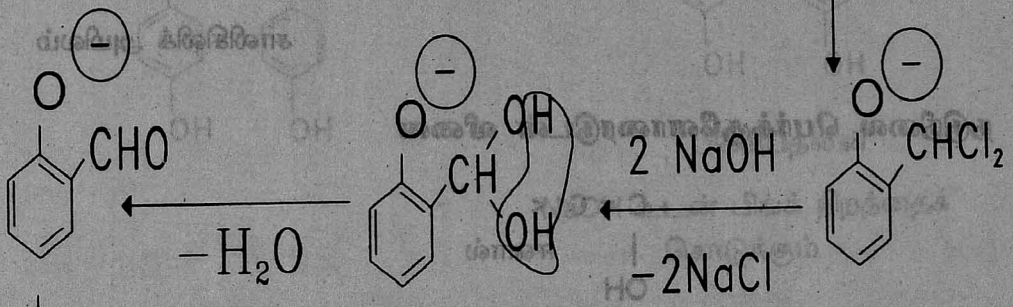
வினைவழி முறை

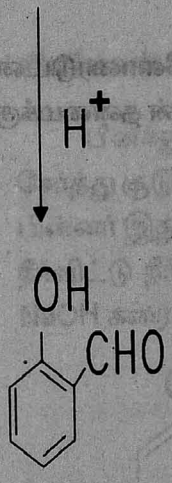
$$NaOH + CHCl_3 \rightleftharpoons H_2O + :CCl_2 + NaCl$$

டைகுளோரோ கார்பீன்



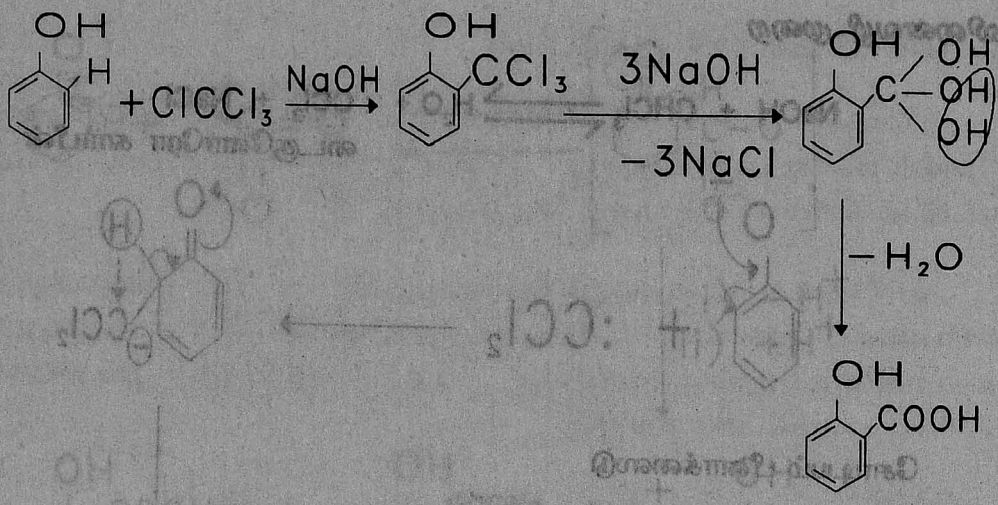
சோடியம் பீனாக்ஸைடு





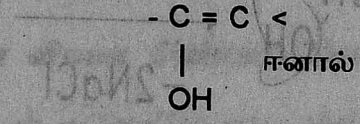
சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு

குளோரோபார்மிற்குப் பதிலாக கார்பன் டெட்ரா குளோரைடும், NaOHம் பீனாலுடன் வினைப் படுத்தும் பொழுது சாலிசிலிக் அமிலம் உண்டாகின்றது.



சாலிசிலிக் அமிலம்

நடுநிலை பெர்க்குளோரைடுடன் வினை



ஈனால்

தொகுதியைக் கொண்ட சேர்மங்கள் நடுநிலை பெர்க்குளோரைடுடன் நிறமுள்ள அணைவுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றது. பீனாலின் தன்மைக்கு ஏற்ப வெவ்வேறு நிறத்தைக் கொடுக்கின்றது.

பீனால் - ஊதா நிறம்

ரிசார்சினால் - ஊதா நிறம்

க்யூனால் - நீலநிறம்

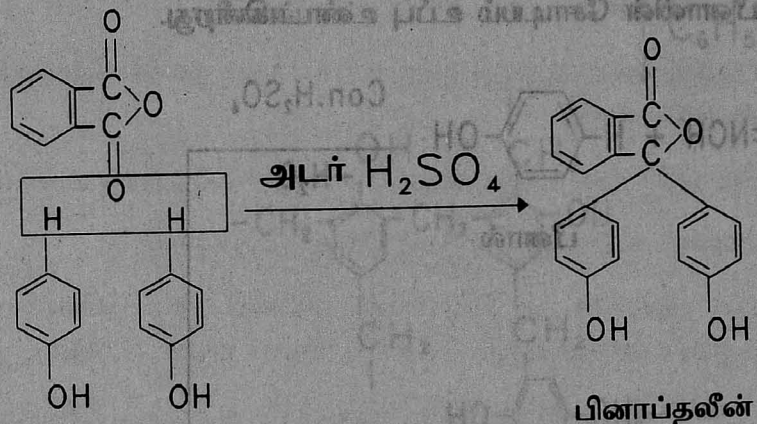
புளூரோகுளூசினால் - அடர் ஊதா நிறம்

காட்டிக்கால் - பச்சை நிறம்

பைரோகாலால் - சிவப்பு நிறம்

தாலிக் அமில நீரிலியுடன் வினை

பீனாலுடன் தாலிக் அன்ஹைடிரைடும், சில துளிகள் அடர் H_2SO_4ம் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது பினாப்தலீன் உண்டாகின்றது. இக்கரைசலை NaOH உடன் சேர்க்கும் பொழுது பிங்க் நிறம் உண்டாகின்றது.

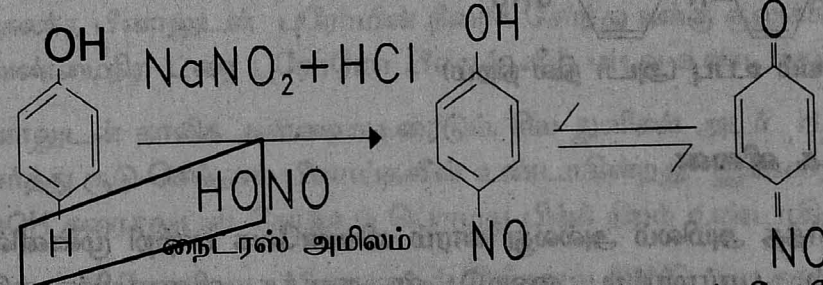


பினாப்தலீன்

NaOH உடன் பிங்க் நிறத்தைக் கொடுக்கும்

லிபர்மான் நைட்ரசோ சோதனை

பீனாலுடன் சிறிதளவு $NaNO_2$ படிகமும் சில துளிகள் அடர் H_2SO_4ம் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது பழுப்பு அல்லது சிவப்பு நிறம் தோன்றுகின்றது. பின்னர் இது உடனே நீலங்கலந்த பச்சை நிறமாக மாறுகின்றது. இக்கரைசலை நீர்விட்டு நீர்க்கும் பொழுது சிவப்பு நிறமாக மாறுகின்றது. இக்கரைசலை NaOH கரைசலுடன் சேர்த்தால் அடர் நீலநிறம் உண்டாகின்றது.

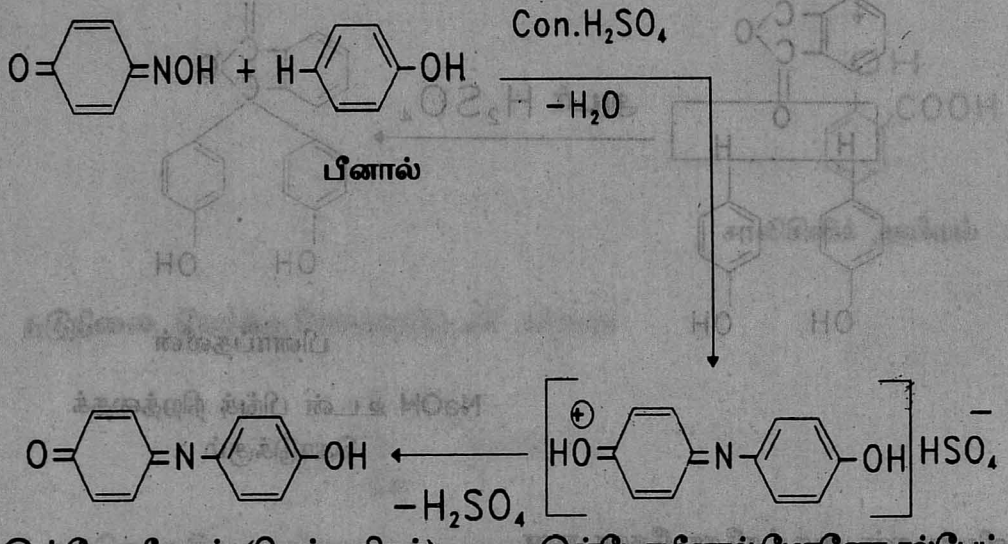


நைட்ரஸ் அமிலம்

p - நைட்ரசோ பீனால்

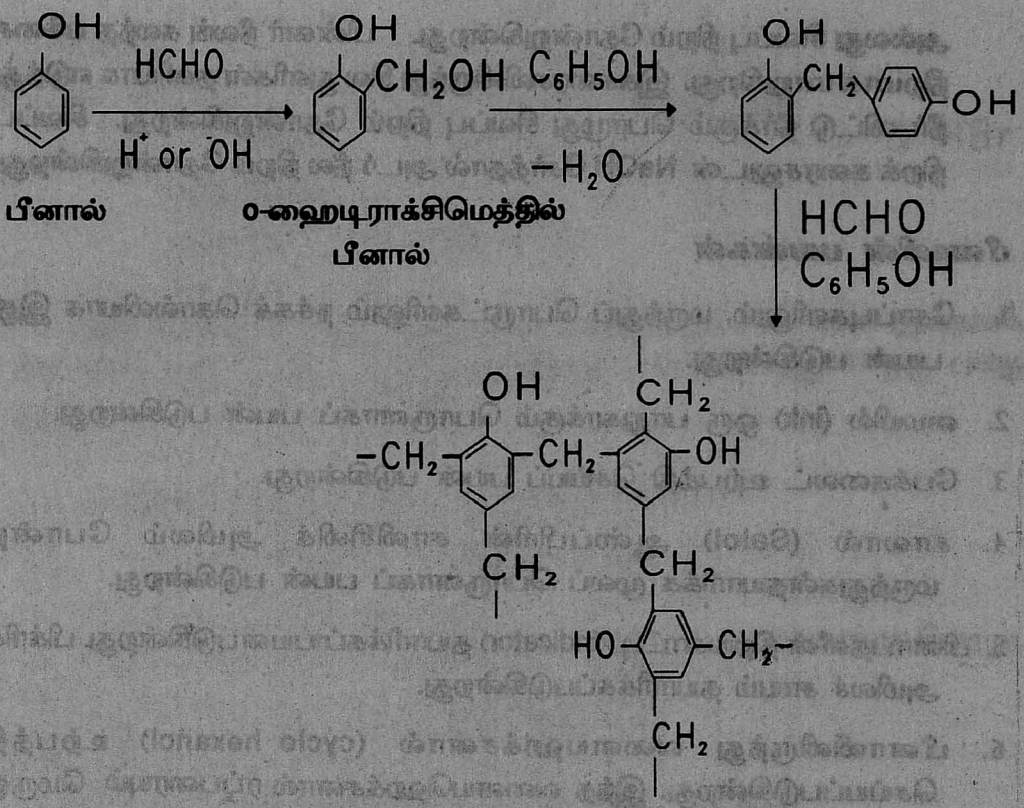
க்யூனான் மோனோ ஆக்ஸைம்.

அடர் H_2SO_4 முன்னிலையில் க்யூனான் மோனோ ஆக்ஸைம், பீனாலுடன் குறுக்க வினையில் ஈடுபட்டு நீலங்கலந்த பச்சை நிற இன்டோபீனால் மோனோசல்பேட் (Indophenol monosulphate) உண்டாகின்றது. இதை நீர்விட்டு நீர்க்கும் பொழுது சிவப்பு நிற இன்டோபீனால் உண்டாகின்றது. NaOH உடன் சேர்க்கும் பொழுது நீலநிற இன்டோ பீனாலின் சோடியம் உப்பு உண்டாகின்றது.



குறுக்க வினை

நீர்த்த அமிலம் அல்லது காரம் வினைவேக மாற்றி முன்னிலையில் பீனால், பார்மால்டி ஹைடுடன் குறுக்க வினையில் ஈடுபட்டு பேக்கலைட்டைக் கொடுக்கின்றது. (Bakelite)



பீனால் o-ஹைடிராக்சிமெத்தில் பீனால்

அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள முப்பரிமாண அமைப்பைக் கொண்ட பாலிமர் - பேக்கலைட்

பீனாலைக் கண்டறியும் சோதனைகள்

1. நீர் அல்லது ஆல்கஹாலில் கரைத்த கரைசலுடன் நடுநிலை பெர்க்குளோரைடைச் சேர்த்தால் ஊதா நிறம் உண்டாகும்.
2. நீர் கலந்த பீனாலுடன் புரோமின் நீரைச் சேர்ந்து நன்கு குலுக்கினால் வெண்மைநிற ட்ரை புரோமோ பீனால் வீழ் படிவு உண்டாகும்.
3. பீனாலுடன் தாலிக் அன்ஹைடிரைடும், சில துளிகள் அடர் H_2SO_4ம் சேர்த்து சூடு செய்தால் பீனாப்தலீன் உண்டாகின்றது. இக்கரைசலை NaOH கரைசலுடன் சேர்க்கும் பொழுது பிங்க் நிறம் உண்டாகின்றது.
4. லிபர்மான் சோதனை : பீனாலுடன் சிறிதளவு $NaNO_2$ படிகமும் சில துளிகள் அடர் H_2SO_4ம் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது பழுப்பு

அல்லது சிவப்பு நிறம் தோன்றுகின்றது. பின்னர் நீலங் கலந்த பச்சை நிறமாக மாறுகிறது. இக்கரைசலிலிருந்து சில துளிகள் தனியாக எடுத்து நீர் விட்டு நீர்க்கும் பொழுது சிவப்பு நிறம் தோன்றுகின்றது. சிவப்பு நிறக் கரைசலுடன் NaOH சேர்த்தால் அடர் நீல நிறம் தோன்றுகின்றது.

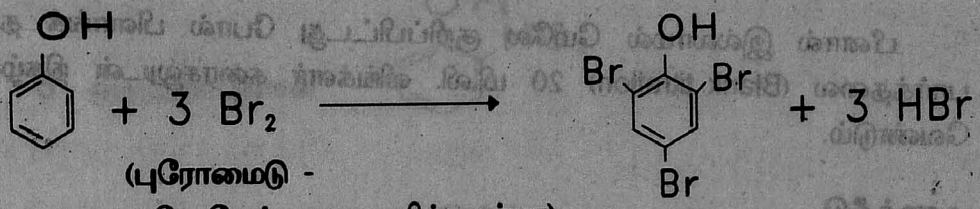
பீனாலின் பயன்கள்

1. சோப்புகளிலும், மருந்துப் பொருட்களிலும் நச்சுக் கொல்லியாக இது பயன் படுகின்றது.
2. மையில் (ink) ஒரு பாதுகாக்கும் பொருளாகப் பயன் படுகின்றது.
3. பேக்கலைட் உற்பத்தி செய்யப் பயன் படுகின்றது.
4. சாலால் (Salol) ஆஸ்ப்பிரின் சாலிசிலிக் அமிலம் போன்ற மருந்துகள்தயாரிக்க முலப் பொருளாகப் பயன் படுகின்றது.
5. பினாப்தலீன் நிறங்காட்டி (indicator) தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றது. பிக்ரிக் அமிலச் சாயம் தயாரிக்கப்படுகின்றது.
6. பீனாலிலிருந்து வளையஹக்சனால் (cyclo hexanol) உற்பத்தி செய்யப்படுகின்றது. இந்த வளையஹெக்சனால் ரப்பரையும் மெருகு பூச்சுகளையும் கரைப்பதற்குரிய கரைப்பானாகப் பயன்படுகின்றது.

பீனாலின் எடையறிதல்
Estimation of phenol

தத்துவம்

திறனறிந்த, சுமார் இருமடங்கு கன அளவுள்ள (பினாலைவிட) விங்க்ளர் கரைசலை (பொட்டாசியம் புரோமைடு, பொட்டாசியம்புரோமேட் கலவை) பீனாலுடன் சேர்த்து வினையுறச் செய்யும் பொழுது, பீனால் புரோமினேற்றம் அடைந்து ட்ரை புரோமோ பினாலைக் கொடுக்கின்றது. பீனாலுடன் வினையுற்றது போக, எஞ்சிய விங்க்ளர் கரைசலை திறனறிந்த தயோசல்பேட்டுக்கு எதிராகத் தரம் பார்க்க வேண்டும். இத்தரம் பார்த்தலின் மூலம், பீனாலுடன் வினையுற்ற விங்க்ளர் கரைசலின் திறன் அறிந்து பின் பீனால் திறன் அறியலாம். பீனாலின் திறனை, சமான எடையால் பெருக்கும் பொழுது 1 லிட்டரில் உள்ள பீனாலின் எடை அறியப் படுகிறது. பீனால் புரோமினுடன் கீழ்வருமாறு வினைபுரிகின்றது.



(புரோமைடு - புரோமேட் கலவையில் உள்ள)

ஒரு மோல் பீனால் 6 சமான எடை புரோமினுடன் வினையுறுவதால், பீனாலின் சமான எடை அதன் மூலக்கூறு எடையில் ஆறில் ஒரு பங்கு ஆகும்.

பீனாலின் சமான எடை = மூலக்கூறு எடை/6

= 94/6 = 15.67

விங்க்ளர் கரைசலுடன், தயோசல்பேட் கீழ்வருமாறு வினையுறுகின்றது.

$$Br_2 + 2KI \longrightarrow 2KBr + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

செய்முறை - எடையறிய வேண்டிய பீனாலை 100 C.C திட்டக் குடுவைக்கு மாற்றி வாலை வடி நீர் கொண்டு கரைசல் தயாரித்துக் கொள்ள வேண்டும். இக்கரைசலிலிருந்து 20 C.C கரைசலை அயோடின் குடுவையில் எடுத்துக் கொண்டு அதனுடன் 40 C.C விங்க்ளர் கரைசலும், 5 மி.லி. அடர் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலமும் சேர்த்து குடுவையை நன்கு மூடி, நீர் தொட்டியில் சுமார் ½ மணி நேரம் வைத்திருக்க வேண்டும். இடைஇடையே கரைசலைக் குலுக்க வேண்டும். விங்க்ளர் கரைசல் பீனாலுடன் வினையுற்று ட்ரைபுரோமோ பீனாலைக் கொடுக்கின்றது. வினையுற்றது போக, குடுவையிலுள்ள எஞ்சிய விங்க்ளர் கரைசலுடன் சுமார் 20 C.C (1 சோதனைக் குழாய் நிறைய) 20% KI கரைசல் சேர்த்து, வெளியேறிய அயோடினை ஸ்டார்ச் நிறங்காட்டியாகப் பயன் படுத்தி, திறனறிந்த தயோ சல்பேட்டுக்கு எதிராகத் தரம் பார்க்க வேண்டும். நீலநிறம் மறைதலே முடிவு நிலையாகும்.

பீனால் இல்லாமல் மேலே குறிப்பிட்டது போல் பிளாங்க் தரம் பார்த்தலை (Blank titration) 20 மி.லி. விங்க்ளர் கரைசலுடன் நிகழ்த்த வேண்டும்.

கணக்கீடு

20 மி.லி. விங்க்ளர் கரைசலுடன் வினையுற்ற தயோசல்பேட்டின் கன அளவு = V_1 மி.லி.

ஃ 40 மி.லி. விங்க்ளர் கரைசலுடன் வினையுற்ற தயோசல் பேட்டின் கன அளவு = $2V_1$ மி.லி.

பீனாலுடன் வினைபுற்றது போக எஞ்சிய விங்க்ளர் கரைசலுக்குத் தேவையான தயோ சல்பேட்டின் கன அளவு = V_2 மி.லி.

20C.C பீனாலுடன் வினையுற்ற விங்க்ளர் கரைசலுக்குத் தேவையான தயோசல்பேட்டின் கன அளவு = $(2V_1 - V_2)$

தயோசல்பேட்டின் திறன் = N_1

பீனாலின் திறன் = $(2V_1 - V_2) \times N_1 / 20$

= N_2

1 லிட்டரில் பீனாலின் எடை = திறன் X சமான எடை

கொடுக்கப் பட்ட கரைசல் முழுவதிலும் உள்ள பீனாலின் எடை

= $(N_2 \times 15.67) / 10$

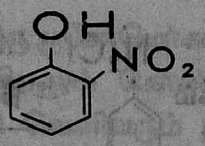
= X கிராம்

பீனாலின் பெறுதிகள்

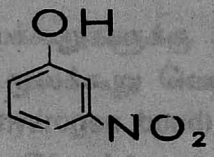
நைட்ரோ பீனால்கள்

o, p, m என்ற மூன்று வகை நைட்ரோ பீனால்கள் உள்ளன.

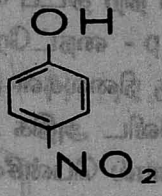
o - நைட்ரோபீனால்



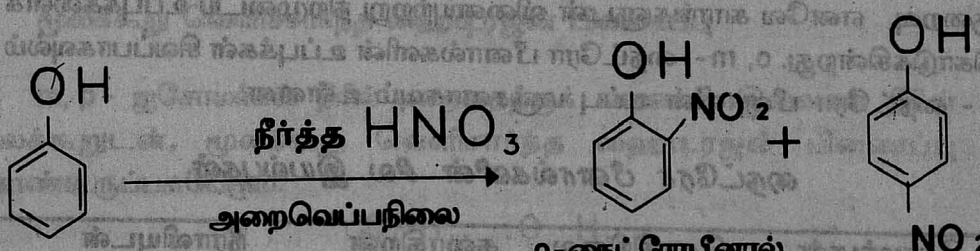
m - நைட்ரோ பீனால்



p - நைட்ரோ பீனால்



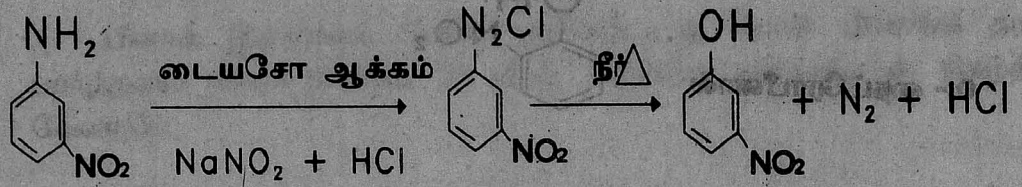
தயாரிக்கும் முறை : பீனாலை நேரடியாக நைட்ரோ ஏற்றம் அடையச் செய்வதன்மூலம் o, p- நைட்ரோ பீனால்கள் பெறப் படுகின்றது. இவ்விரு ஐசோமர்களையும் நீராவி மூலம் காய்ச்சி வடித்தலுக்கு உட்படுத்தி பிரித்தெடுக்கலாம்.



o-நைட்ரோபீனால்
p - நைட்ரோபீனால்

m - நைட்ரோ பீனால் தயாரிக்கும் முறை

m - நைட்ரோ அனிலீனிலிருந்து பெறப்படுகின்றது. இதை டையசோ ஆக்கம் அடையச் செய்து கிடைக்கும் பொருளை நீருடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தி m - நைட்ரோ பீனால் பெறப் படுகின்றது.



m - நைட்ரோ அனிலீன்

m - நைட்ரோ பீனால்

பண்புகள்

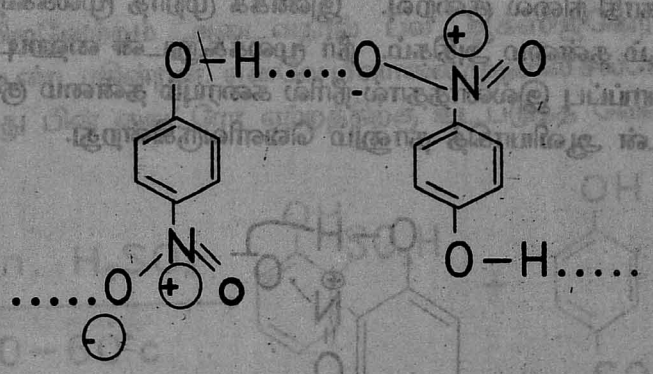
o - நைட்ரோபீனால் மஞ்சள் நிற திடப் பொருள். அதன் உருகுநிலை 45°C. m - நைட்ரோபீனாலும், p - நைட்ரோ பீனாலும் நிறமற்ற திடப் பொருட்கள். அவைகளின் உருகு நிலைகள் முறையே 96°, 114°C ஆகும். நைட்ரோ பீனால்கள், பீனாலைவிட அதிக அமிலத்தன்மை வாய்ந்தவை. $-NO_2$ தொகுதியின் -I, -M விளைவினால் பென்சீன் வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு குறைகின்றது. எனவே, O-H பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்கள் பென்சீன் வளையத்தை நோக்கி கவரப் படுகின்றது. அதனால் எளிதில் H^+I வழங்குகின்றது. எனவே அமிலத்தன்மை அதிகம். m - நைட்ரோ பீனாலில் -I விளைவு மட்டுமே உள்ளது. -M விளைவு ஏற்பட வாய்ப்பு இல்லை. எனவே, m - ஐசோமரின் அமிலத்தன்மை மற்ற இரு ஐசோமர்களை விட குறைவு. எனவே காரங்களுடன் வினையுற்றறு நிறமுடைய உப்புக்களைக் கொடுக்கின்றது. o, m - நைட்ரோ பீனால்களின் உப்புக்கள் சிவப்பாகவும்ம் p - நைட்ரோ பீனாலின் உப்பு மஞ்சளாகவும் உள்ளன.

நைட்ரோ பீனால்களின் சில இயல்புகள்

சேர்மங்கள்	கொதிநிலை °C	கரைதிறன் 100 கி. நீரில்	நீராவியுடன் ஆவியாகும் தன்மை
o - நைட்ரோபீனால்	100	0.2	நீராவியுடன் ஆவியாகும்.
m - நைட்ரோ பீனால்	194	1.35	நீராவியுடன் ஆவியாகாது.
p - நைட்ரோபீனால்	சிதைவுறும்	1.69	நீராவியுடன் ஆவியாகாது

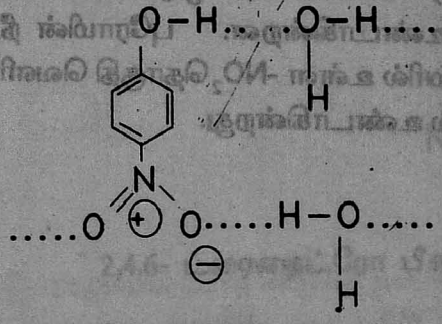
o- நைட்ரோ பீனால் மற்ற இரு ஐசோமெர்களைக் காட்டிலும் குறைந்த அளவு கொதி நிலையும், கரைதிறனும் கொண்டுள்ளது. இச்சேர்மம் மட்டுமே நீராவியுடன் ஆவியாகி வெளிவரும் இயல்புடையது. இதைக் கீழ்வருமாறு விளக்கலாம்.

m, p,- ஐசோமர்களில் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே ஹைடிரஜன் பிணைப்பு உள்ளது. அதாவது மூலக்கூறு வெளிச்சார்ந்த ஹைடிரஜன் பிணைப்பினால் (intermolcular hydrogen bond) மூலக்கூறு இணக்கம் ஏற்பட்டுள்ளது. அதனால் எதிர்பார்த்ததைவிட மூலக்கூறு எடை அதிகரிப்பதால் கொதிநிலையும் அதிகரிக்கின்றது.



மூலக்கூறு வெளிச்சார்ந்த ஹைடிரஜன் பிணைப்பு

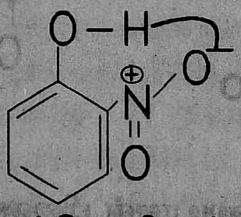
m, p - ஐசோமர்கள் நீரில் கரைவதற்குக் காரணம், இவைகள் நீரின் மூலக்கூறுடன், மூலக்கூறு வெளிசார்ந்த ஹைடிரஜன் பிணைப்பு கொண்டிருப்பதையேகும்.



நீர் மூலக்கூறுடன் ஹைடிரஜன் பிணைப்பு

நீராவியுடன் ஆவியாகி ஒரு பொருள் வெளி வர வேண்டுமாயின், நீரின் கொதி நிலையில் அந்தப் பொருளின் ஆவி அழுத்தம் கணிசமான அளவில் இருக்க வேண்டும். மூலக்கூறுகளிடையே உள்ள ஹைட்ரஜன் பிணைப்பானது ஆவி அழுத்தத்தைக் குறைக்கின்றது. இதனால் m,p - ஐசோமர்கள் ஆவியாகி வெளியேறுவது மட்டுப் படுகின்றது.

o - ஐசோமரில் $-NO_2$ தொகுதியும் -OH தொகுதியும், மூலக்கூறு உட்சார்ந்த ஹைடிரஜன் பிணைப்பு (intramolecular hydrogen bond) ஏற்படுவதற்கு வசதியான இடங்களில் அமைந்திருக்கின்றன. எனவே இவ்வகைப் பிணைப்பினால் இச்சேர்மம் ஒற்றை மூலக்கூறாகவே இருப்பதால் இதன் கொதி நிலை குறைவு. இணக்க முறாத மூலக்கூறாக இருப்பதால் ஆவியாகும் தன்மை அதிகம். நீர் மூலக்கூறுடன் ஹைடிரஜன் பிணைப்பு ஏற்பட வாய்ப்பு இல்லாததால் நீரில் கரையும் தன்மை குறைவு. அதனால் நீராவியுடன் ஆவியாகித் தானும் வெளிவருகின்றது.

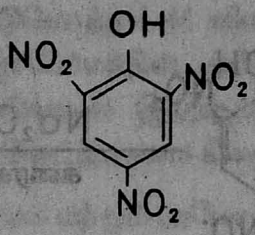


o - நைட்ரோ பீனால்

மூலக்கூறு உட்சார்ந்த ஹைடிரஜன் பிணைப்பு

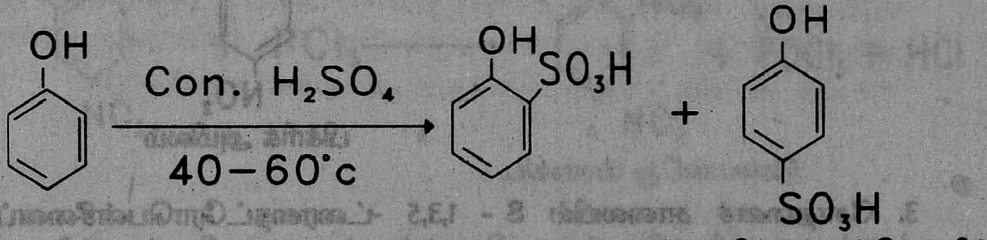
o, p, m - நைட்ரோ பீனால்களை ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது அமினே பீனால்கள் உண்டாகின்றன. புரோமின் நீருடன் வினையுறும் பொழுது o, p - ஐசோமரில் உள்ள $-NO_2$ தொகுதி வெளியேற்றப் பட்டு 2,4,6-ட்ரைபுரோமோபீனால் உண்டாகின்றது.

பிக்ரிக் அமிலம் (Picric acid)

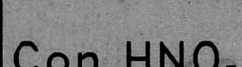


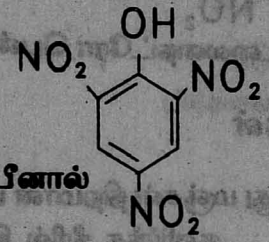
2,4,6-ட்ரைநைட்ரோபீனால்

1) பீனாலை நைட்ரோ ஏற்றம் அடையச் செய்தால் பிக்ரிக் அமிலம் தயாரிக்கலாம். ஆனால் விளைச்சல் குறைவு. ஏனெனில் அடர் HNO_3 ஆல் பீனால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைவதால் பல ஆக்ஸிஜனேற்ற விளை பொருட்களும் உண்டாகின்றன. எனவே பீனாலை முதலில் சல்போனேற்றம் அடையச் செய்து பின் நைட்ரோ ஏற்றத்திற்கு உட்படுத்த வேண்டும்.



o, p - பீனால் சல்போனிக் அமிலங்களின் கலவை

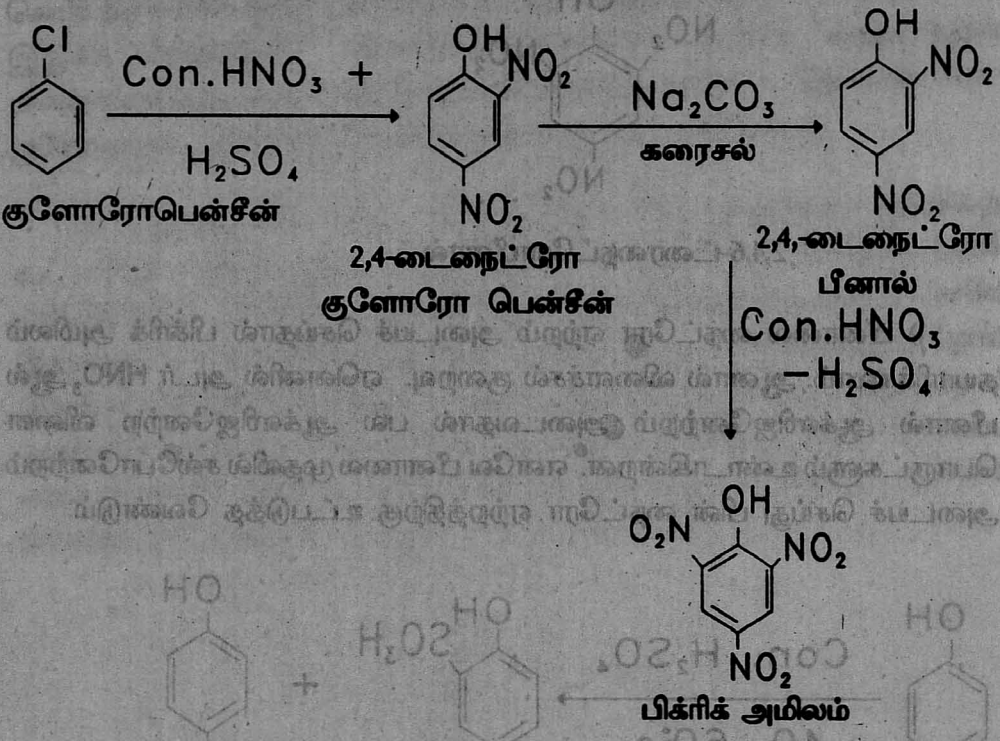




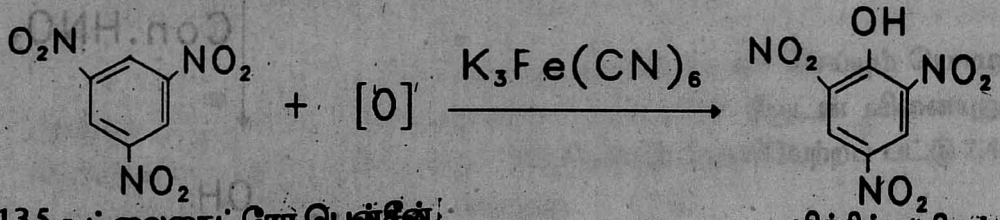
2,4,6- ட்ரைநைட்ரோ பீனால்

பிக்ரிக் அமிலம்

2. குளோரோபென்சீனிலிருந்து பிக்ரிக் அமிலம் தயாரித்தல்



3. சோதனைச் சாலையில் S - 1,3,5 -ட்ரைநைட்ரோபென்சீனைப் பொட்டாசியம் பெரிசயனைடினால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்தும் பிக்ரிக் அமிலம் தயாரிக்கப் படுகின்றது.



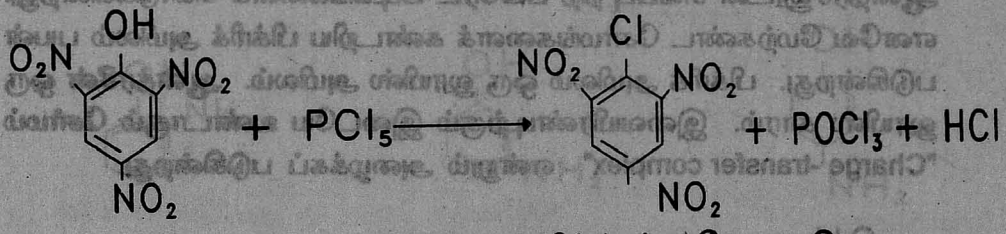
1,3,5 - ட்லைநைட்ரோ பென்சீன்

பிக்ரிக் அமிலம்

பண்புகள்

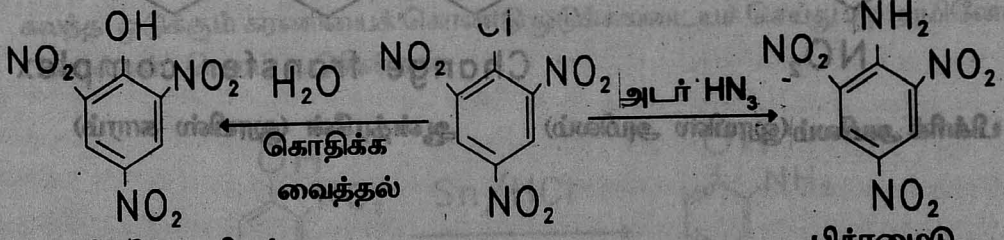
இது மஞ்சள் நிறமான படிகவடிவ திடப் பொருள். இதன் உருகு நிலை 422°C . குளிர்ந்த நீரில் சிறிதளவு கரையும். ஆனால் சுடுநீரிலும், ஈதர் கரைப்பானிலும் நன்கு கரையும் தன்மை வாய்ந்தது. இது கசப்புத் தன்மை வாய்ந்தது.

1. அமிலத் தன்மை - இச்சேர்மத்தில் மூன்று $-NO_2$ தொகுதிகள் இருப்பதால், இவைகளின் ஒட்டுமொத்த -I, -M விளைவினால் அதிக அமிலத்தன்மை பெறுகின்றது. இச்சேர்மத்தின் அமிலத்தன்மை கனிம அமிலங்களை ஒத்துக் காணப்படுவதால் இதற்குப் பிக்ரிக் அமிலம் என்ற பெயர் ஏற்பட்டது. கார்பனேட்டுகளைச் சிதைவுறச் செய்யும் தன்மை வாய்ந்தது.
2. இதன் பொட்டாசியம் மற்றும் அமோனியம் உப்புக்கள் அதிர் வெடிகள் ஆகும்.
3. சலவைத் தூளுடன் வினையுற்று குளோரோ பிக்ரின் சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றது.
4. PCl_5 வுடன் வினையுற்று பிக்ரைல் குளோரைடைக் கொடுக்கின்றது.



பிக்ரைல் குளோரைடு

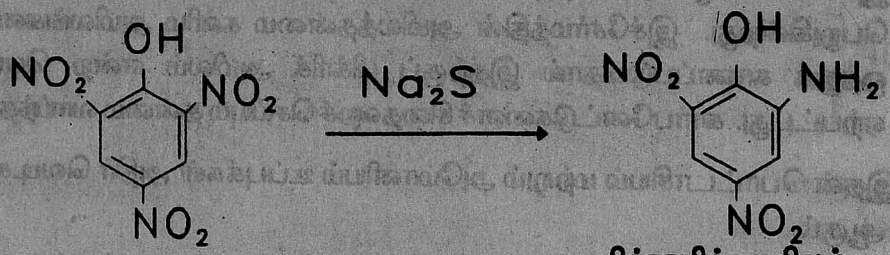
பிக்ரைல் குளோரைடில் உள்ள குளோரின் அதிக வினையுறும் தன்மை வாய்ந்தது. எனவே நீர், NH_3 முதலியவற்றுடன் எளிதில் வினைபுரிகின்றது.



பிக்ரிக் அமிலம்

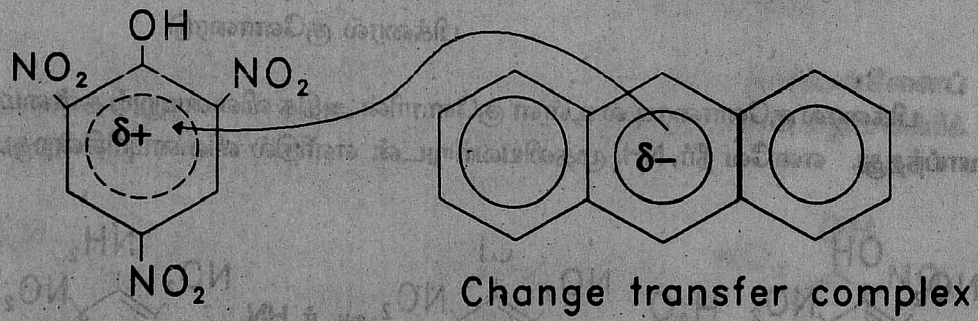
பிக்ரமைடு

5. சோடியம் சல்பைடினால் ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது பிக்ராமிக் அமிலம் உண்டாகின்றது.



பிக்ராமிக் அமிலம்
(Picramic acid)

6. அரோமேட்டிக் பல்கரு ஹைடிரோ கார்பன்கள், அமீன்கள், பீனால்கள் முதலியவற்றுடன் பிக்ரேட் படிகங்களைக் கொடுக்கின்றது. ஆன்த்ரசீனுடன் சிவப்பு நிற பிக்ரேட் படிகங்களைக் கொடுக்கின்றது. எனவே மேற்கண்ட சேர்மங்களைக் கண்டறிய பிக்ரிக் அமிலம் பயன் படுகின்றது. பிக்ரிக் அமிலம் ஒரு லூயிஸ் அமிலம். ஆன்த்ரசீன் ஒரு லூயிஸ் காரம். இவையிரண்டிற்கும் இடையே உண்டாகும் சேர்மம் "Charge -transfer complex" என்றும் அழைக்கப் படுகின்றது.



பிக்ரிக் அமிலம் (லூயிஸ் அமிலம்) ஆன்த்ரசீன் (லூயிஸ் காரம்)

பிக்ரிக் அமிலத்தின் பயன்கள்

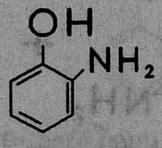
1) லிட்டைட், மெலினைட் (Lyddite and melinite) போன்ற வெடிப் பொருட்களைத் தயாரிக்க உதவுகின்றது.

2) அரோமேட்டிக் ஹைடிரோ கார்பன்கள், பீனால்கள், அமீன்கள் முதலியவற்றைக் கண்டறியப் பயன் படுகின்றது.

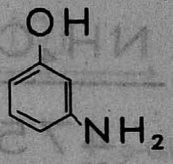
3) சில்க், கம்பளி முதலியவற்றிற்குச் சாயமாகப் பயன் படுகின்றது.

4) நச்சுக் கொல்லியாகவும், தீப்புண்களைக் குணப்படுத்தும் மருந்தாகவும் பயன் படுகின்றது.

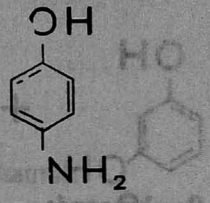
அமினோ பீனால்கள்



o - அமினோபீனால்



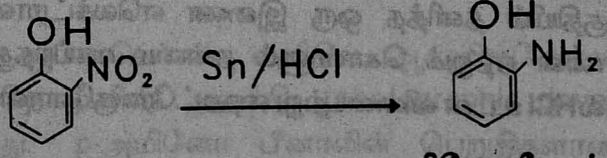
m - அமினோபீனால்



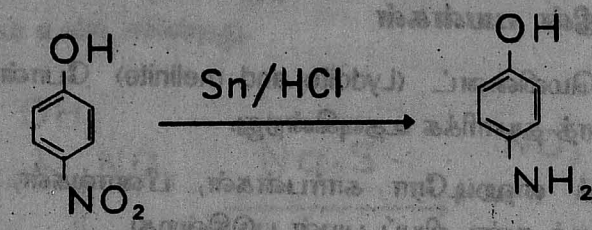
p - அமினோபீனால்

தயாரிக்கும் முறை

o, p - நைட்ரோ பீனால்களை டின்னும் ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலம் கலந்த ஒடுக்கும் கரணியைக் கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்து o,p அமினோ பீனால்கள் பெறப் படுகின்றன.



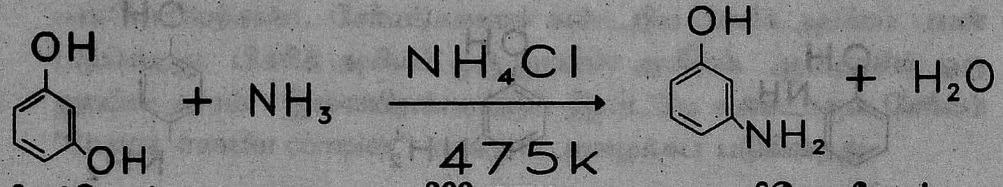
o - அமினோபீனால்



p - நைட்ரோபீனால் p - அமினோபீனால்

m - அமினோபீனால் தயாரிக்கும் முறை

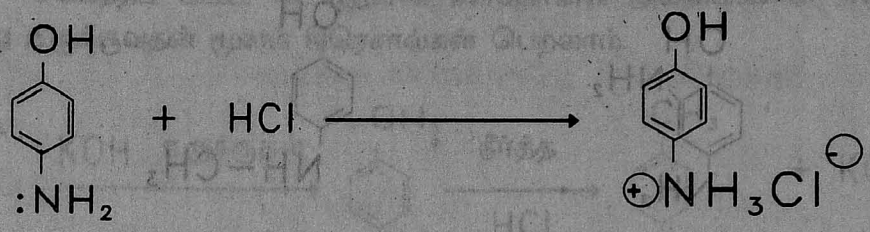
ரிசார்சினாலை 475K வெப்பநிலையில் 200 வாயு மண்டல அழுத்த நிலையில் NH_3/NH_4Cl கலவையுடன் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது m - அமினோ பீனால் உண்டாகின்றது.



ரிசார்சினால் m அமினோபீனால்

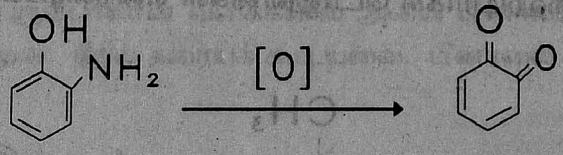
பண்புகள்

o, m, p அமினோபீனால்கள் நிறமற்ற திடப் பொருட்கள். (உருகு நிலை 410K, 396K, 459K முறையேயாகும். காற்றில் மஞ்சள் அல்லது பழுப்பு நிறமாக மாறுகின்றது. பீனால்களை விட இவைகளின் அமிலத்தன்மை குறைவு. எனவே காரங்களுடன் சேர்ந்து பீனாக்ஸைடுகளைக் கொடுக்காது. $-NH_2$ தொகுதியில் தனித்த ஒரு இணை எலெக்ட்ரானக்ள இருப்பதால் புரோட்டானை ஏற்றுக் கொள்ளும் தன்மை வாய்ந்தது. காரத் தன்மை வாய்ந்ததால் HCl உடன் வினையுற்று ஹைட்ரோ குளோரைடைத் தருகின்றது.

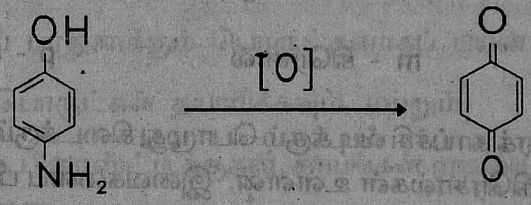


p - அமினோபீனால்
ஹைடிரோகுளோரைடு

o,p - ஆகிய இரு ஐசோமெர்களும் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து பென்சோ க்யூனானைக் கொடுக்கின்றன.



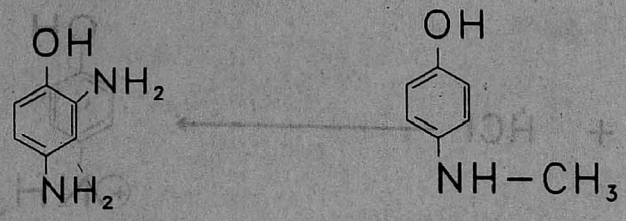
o-அமினோபீனால் o-பென்சோக்யூனோன்



p-பென்சோக்யூனோன்

பயன்கள்

1) o,p - ஐசோமெர்கள் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால் புகைப்படத் தொழிலில் துலக்கி (photographic developer)யாகச் செயல்படுகின்றது. p-அமினோ பீனாலின் பெறுதிகளான அமிடால், மெட்டால் ஆகிய சேர்மங்களும் துலக்கியாகச் செயல் படுகின்றன.

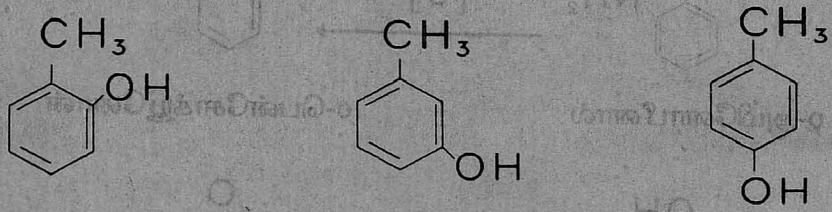


Amidol Metol

2. அமினோபீனால்கள் சாயங்கள் தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றன.

கிரெசால்கள் (Cresols)

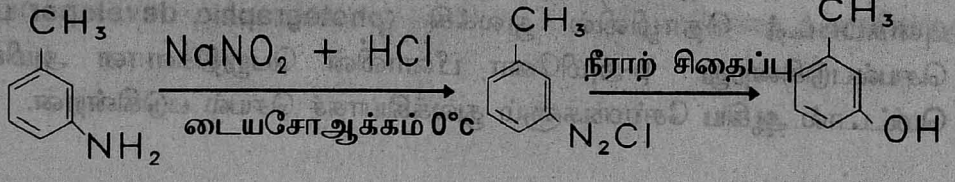
இவைகள் ஹைடிராக்சி டொலுவீனக்ள என்றழைக்கப் படுகின்றன.



o - கிரெசால் m - கிரெசால் p - கிரெசால்

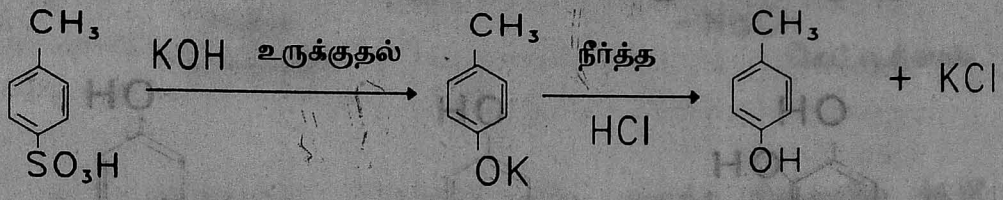
நிலக்கரித் தாரைக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது கிடைக்கும் இடைநிலைத் திரவ எண்ணெயில் கிரெசால்கள் உள்ளன. இவைகளைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறைக்கு உட்படுத்தி தனித்தனியாகப் பிரித்தெடுக்கலாம்.

சம்பந்தப் பட்ட டொலுடீன்களை டையசோ ஆக்கலுக்கு உட்படுத்தி பின் நீராற் சிதைத்தலுக்கு உட்படுத்தினால் கிரெசால்கள் பெறலாம்.



m.Toludine m.Cresol

2. சம்பந்தப் பட்ட டொலுவீன் சல்போனிக் அமிலங்களை KOH சேர்த்து உருக்குவதன் மூலம் கிரெசால்கள் பெறலாம்.



p- டொலுவீன்சல்போனிக் அமிலம் p.Cresol

பண்புகள்

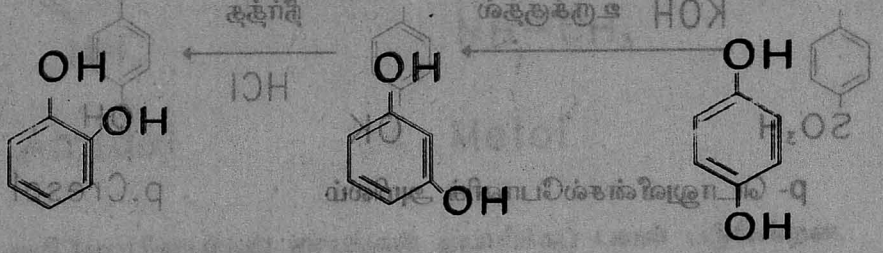
o.p- கிரெசால்கள் திடப் பொருட்கள். உருகுநிலை முறையே 31°, 36°C ஆகும். பெரும்பாலான வகைகளில் அவை பீனால்களின் குணங்களை ஒத்திருக்கின்றன. நீரில் கரையக் கூடியவை. பீனாலை விட நச்சுத் தன்மை குறைந்தவை.

பயன்கள்

1. திரவ தொற்று நீக்கி லைசால் (lysol) தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது.
2. மரத்தைப் பாதுகாக்கும் பொருட்களாகப் பயன் படுகின்றது.
3. வெடிப் பொருட்கள் தயாரிக்கவும், மற்றும்
4. ரெசின்கள், பிளாஸ்ட்டிக்குகள், சாயங்கள் முதலியன் தயாரிக்கவும் பயன் படுகின்றன.

டைஹைட்ராக்சி சேர்மங்கள்

மூன்றுவிதமான ஐசோமெர்கள் உள்ளன



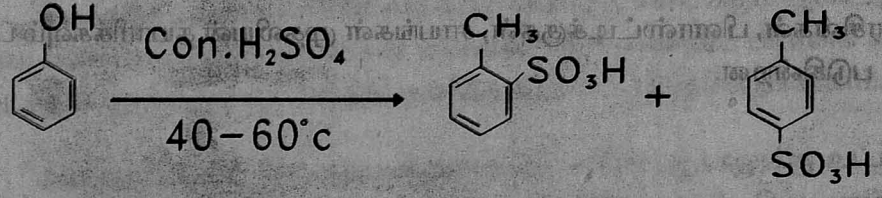
கேட்டிக்கால் ரெசார்சினால் குயினால்

o - டைஹைடிராக்சி பென்சீன் **m - டைஹைடிராக்சி பென்சீன்** **p-டைஹைடிராக்சி பென்சீன்**

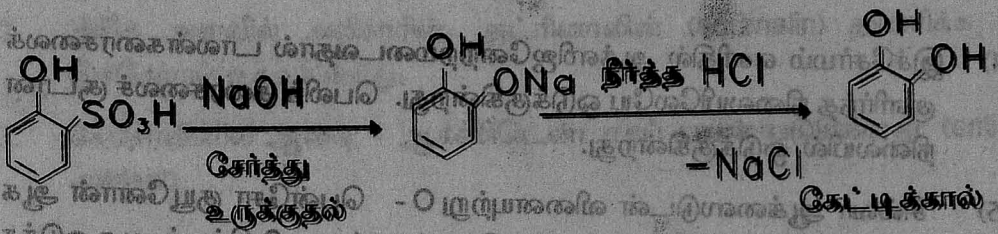
கேட்டிக்கால்

தயாரிக்கும் முறைகள்

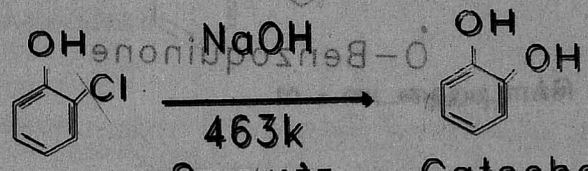
1. பீனாலை சல்போனேற்றம் அடையச் செய்து கிடைக்கும் பீனால் சல்போனிக் அமிலத்தை NaOH உடன் சேர்த்து உருக்கி பின் அமிலத்துடன் வினையுறச் செய்து கேட்டிக்கால் பெறப்படுகின்றது.



இருஐசோமெர்களும் தனித்தனியாகப் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன.



2. o - குளோரோ பீனாலை அதிக அழுத்த நிலையில் 463K வெப்பநிலையில் NaOH உடன் சேர்த்து சூடுசெய்யும் பொழுது கேட்டிக்கால் கிடைக்கின்றது.



பண்புகள்

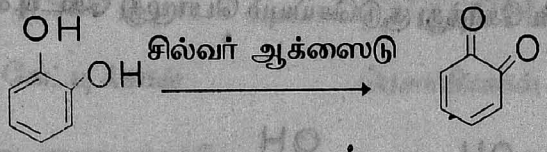
1) இது ஒரு வெண்மைநிற திடப் பொருள் ஆகும். உருகு நிலை 378K. நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களில் கரையும் தன்மை வாய்ந்தது.

2) நடுநிலை $FeCl_3$ கரைசலுடன் பச்சை நிறத்தைக் கொடுக்கின்றது. இதனுடன் Na_2CO_3 கரைசல் சேர்த்தால் சிவப்பு நிறமாக மாறுகின்றது.

3) இச்சேர்மம் எளிதில் காற்றினால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகின்றது. இக்கரைசலைச் சாதாரணமாக வைத்திருக்கும் பொழுது காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால் கருப்பு நிற கரைசலாக மாறுகின்றது.

4) இச்சேர்மம் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால் டாலன்கரைசலைக் குளிர்ந்த நிலையிலேயே ஒடுக்குகின்றது. பெலிங் கரைசலைச் சூடான நிலையில் ஒடுக்குகின்றது.

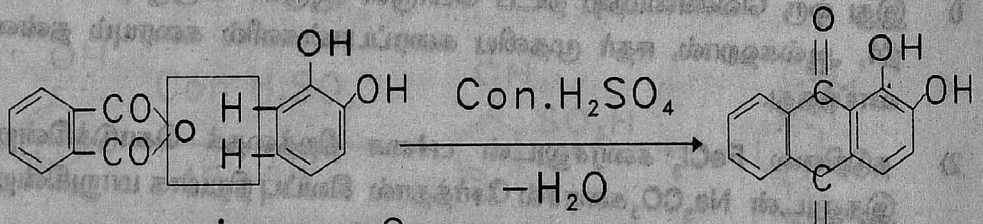
5) சில்வர் ஆக்ஸைடுடன் வினையுற்று O - பென்சோ குயூனோன் ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகின்றது. சில்வர் ஆக்ஸைடு சில்வர் ஆக ஒடுக்க மடைகின்றது.



O-Benzoquinone சில்வர்

6) லெட் அசிட்டேட் கரைசலுடன் வெண்மைநிற வீழ்ப்படிவைக் கொடுக்கின்றது.

7) அடர் H_2SO_4 முன்னிலையில் தாலிக் அன்ஹைடிரைடுடன் குறுக்க வினையில் ஈடுபட்டு அலிசாரின்(alizarin)என்ற சாயத்தை கொடுக்கின்றது.



தாலிக் அன்ஹைடிரைடு

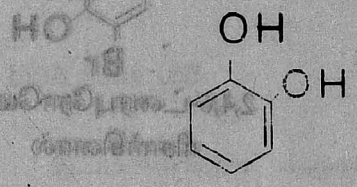
அலிசாரின்

பயன்கள்

1. புகைப்படத் துறையில் துலக்கியாகப் பயன் படுகின்றது.

2. அதிக அளவில் அலிசாரின், அட்ரினாலின் (adrenalin) தயாரிக்க இச்சேர்மம் உதவுகின்றது.
3. கேசோலினில் ஆன்டி - ஆக்ஸிடென்டாகப் பயன் படுகின்றது. (anti -oxidant)

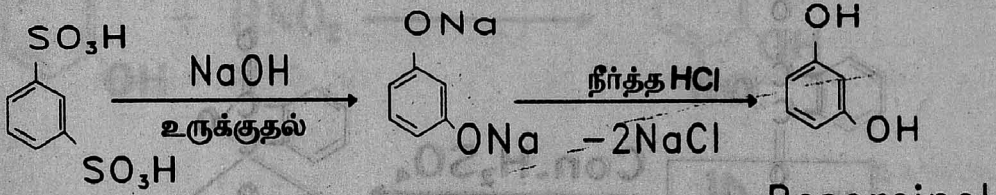
ரெசார்சினால் (Resorcinol)



m - டைஹைடிராக்சி பென்சீன்

தயாரிக்கும் முறை

பென்சீன்டைசல்போனிக் அமிலத்தை NaOH உடன் சேர்த்து உருக்கி பின் நீர்த்த HCl உடன் வினையுறச் செய்து ரெசார்சினால் பெறப் படுகின்றது.



பென்சீன் டை சல்போனிக் அமிலம்

Resorcinol
ரெசார்சினால்

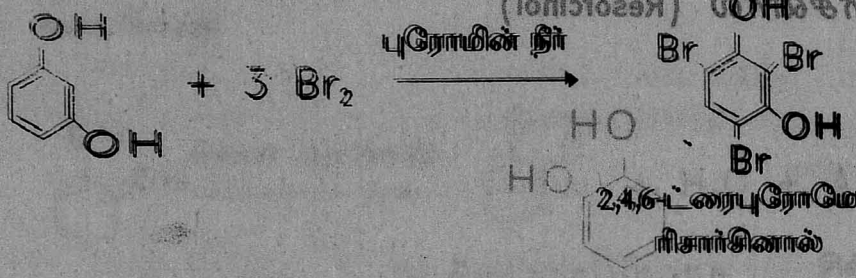
இம்முறையில் ரெசார்சினால் அதிக அளவில் பெறப் படுகின்றது.

பண்புகள்

1. ரெசார்சினால் வெண்ணிற, ஊசி வடிவ படிகப் பொருள். அதன் உருகு நிலை 118°C. காற்றில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால் சாம்பல் நிறமாக மாறுகின்றது. நீரில் எளிளதில் கரையும். அதுபோலவே ஆல்கஹால், ஈதர் போன்றவைகளிலும் கரையும் தன்மை வாய்ந்தது.

2. பெரிக்குளோரைடுடன் ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கின்றது.

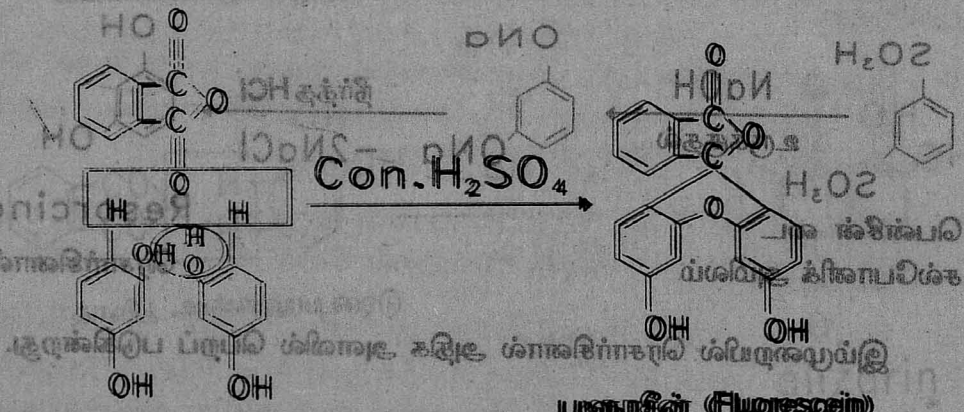
3. புரோமின் நீருடன் சேர்த்து குலுக்கும் பொழுது வெண்மை நிற வீழ் படிவைக் கொடுக்கின்றது.



2,4,6-ட்ரைபுரோமோ பினோல்

4. இச்சேர்மம் ஒரு ஒடுக்கியாகச் செயல்படுகின்றது. டாலன் கரைசல், பெலிங் கரைசல் முதலியவற்றை ஒடுக்குகின்றது.

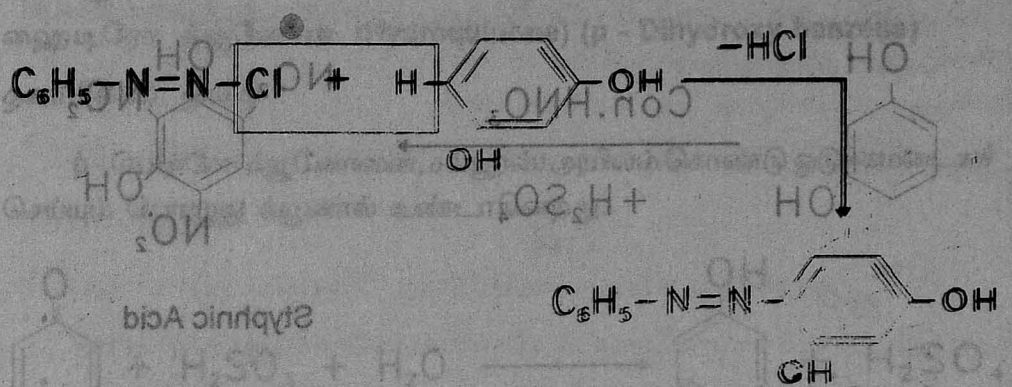
5. தாலிக் அன்ஹைட்ரைடு, அடர் H_2SO_4 முதலியவற்றுடன் சூடு செய்யும் பொழுது புளூரசீன் (Fluorescein) உண்டாகின்றது.



புளூரசீன் (Fluorescein)

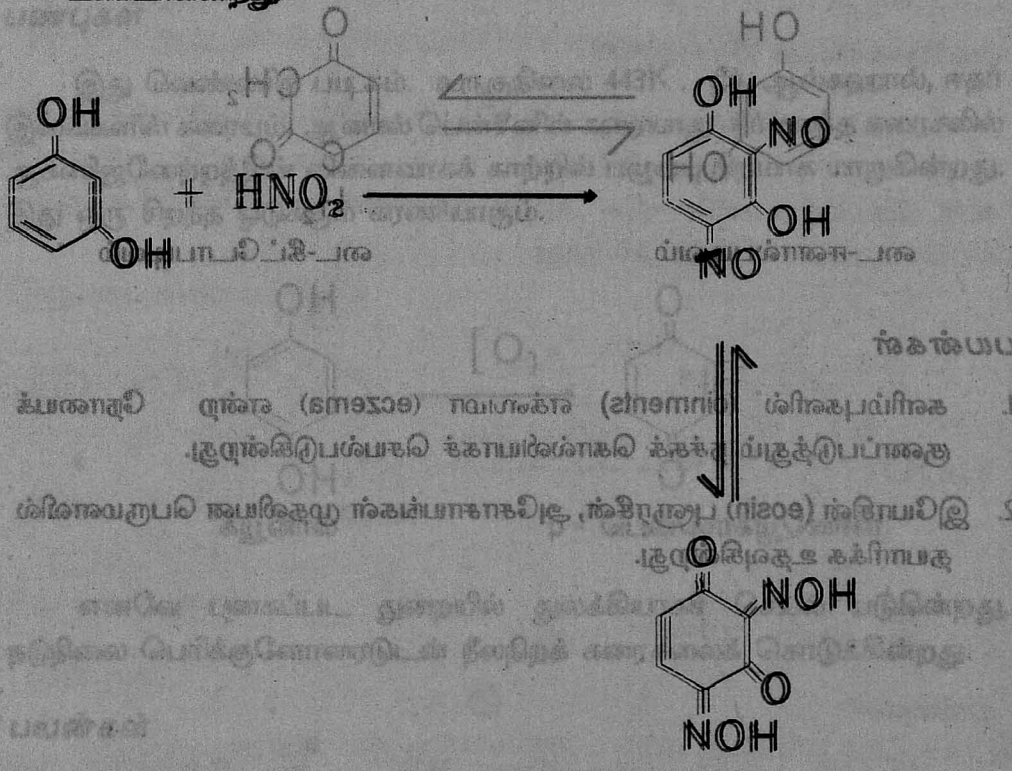
NaOH உடன் பசுமை கலந்த மஞ்சள் நிறக் கரைசலைத் தருகின்றது.

6. டையசோனியம் குளோரைடுடன் இணைதல் (Coupling reaction) வினையில் ஈடுபடுகின்றது.

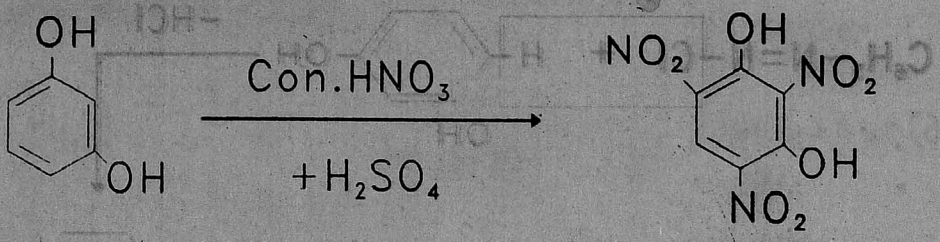


சிவப்புநிற சாயம்

7. நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினையுற்று டை நைட்ரசோ ரிசார்சினால் உண்டாகின்றது.

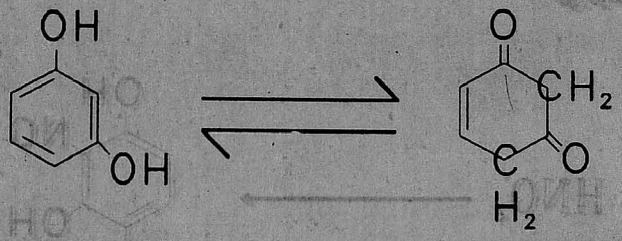


8. நைட்ரோ ஏற்றம் அடையச் செய்யும் பொழுது 2,4,6- ட்ரைநைட்ரோ ரிசார்சினால் (styphnic acid) உண்டாகின்றது.



Styphnic Acid

9. ரிசார்சினால் , டைஆக்ஸைம், மற்றும் பைசல்பைட்டு கூட்டுச் சேர்மங்களைக் கொடுப்பதிலிருந்து, இச்சேர்மம் கீழ்வருமாறு டாட்டமரிக் சேர்மமாக உள்ளது என்பது தெளிவாகின்றது.



டை-ஈனால்படிவம் டை-கீட்டோபடிவம்

பயன்கள்

1. களிம்புகளில் (oinments) எக்ஸிமா (eczema) என்ற நோயைக் குணப்படுத்தும் நச்சுக் கொல்லியாகச் செயல்படுகின்றது.
2. இயோசின் (eosin) புளூரசீன், அசோசாயங்கள் முதலியன பெருமளவில் தயாரிக்க உதவுகின்றது.

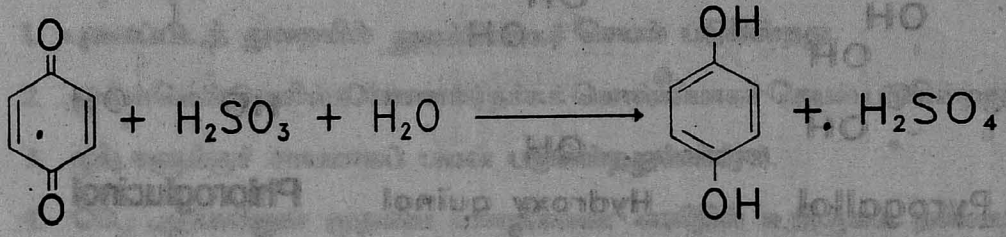
க்யூனால் (Quinol)

அல்லது

ஹைடிரோ க்யூனோன் (Hydroquinone) (p - Dihydroxy benzene)

தயாரிக்கம் முறை

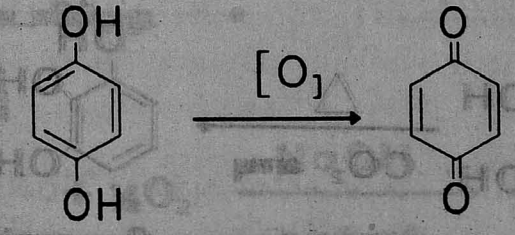
p - பென்சோ க்யூனோனை, சல்பூரஸ் அமிலம் கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது க்யூனால் உண்டாகின்றது.



p - பென்சோக்யூனோன் க்யூனால்

பண்புகள்

இது வெண்ணிற படிகம். உருகுநிலை 443K . நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் இவைகளில் கரையும். ஆனால் பென்சீனில் கரையாது. நீர் கலந்த கரைசலில் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின் விளைவாகக் காற்றில் பழுப்பு நிறமாக மாறுகின்றது. இது ஒரு சிறந்த ஒடுக்கும் கரணியாகும்.



க்யூனால் p - பென்சோக்யூனோன்

எனவே புகைப்பட துறையில் துலக்கியாகச் செயல் படுகின்றது. நடுநிலை பெரிக்குளோரைடுடன் நீலநிறக் கரைசலைக் கொடுக்கின்றது.

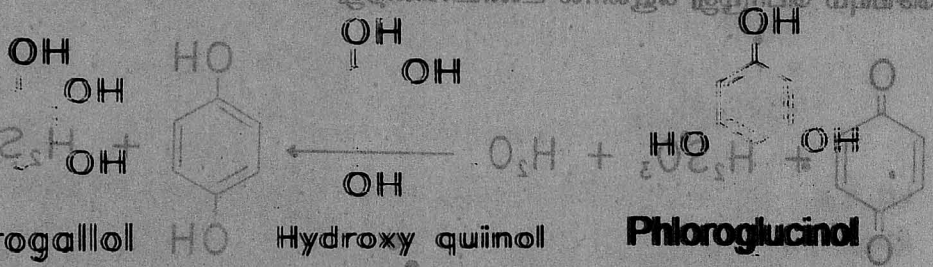
பயன்கள்

1. புகைப் படத் துறையில் துலக்கியாகச் செயல் படுகின்றது.

2. தானே ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் தன்மை வாய்ந்ததால் (Auto-Oxidation) பலபடியாதல் (Polymerisation) வினைகளில் பயன் படுகின்றது.

3. இது "Conjuctivitus" என்ற வியாதியைக் குணப்படுத்தும் நச்சுத் தொல்லையாகச் செயல்படுகின்றது.

ட்ரைஹைட்ரிக் பீனால்கள்

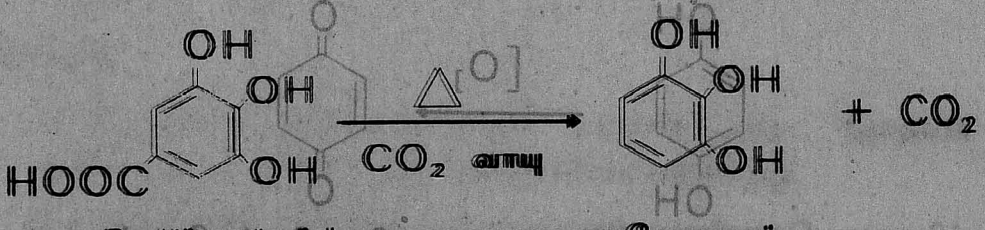


Pyrogallol — Hydroxy quinol — Phloroglucinol

பைரோகாலால் — ஹைட்ராக்சி க்யூனால் — ப்ளோரோக்ளுசினால்

பைரோகாலால் (Pyrogallol)

காலிக் அமிலத்தை, CO_2 வாயு முன்னிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது பைரோகாலால் பெறப் படுகின்றது. காலிக் அமிலத்தை நீருடன் கலந்து 483K வெப்பநிலையில் அதிக அழுத்த நிலையில் சூடு செய்யும் பொழுதும் பைரோகாலால் பெறப்படுகின்றது.



Gallic Acid (Solid) — பைரோகாலால்

திட காலிக் அமிலம்

பண்புகள்

நிறமற்ற படிகம். உருகுநிலை 483K . நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் முதலியவைகளில் கரையும் தன்மை வாய்ந்தது. பெரிக்குளோரைடு

கரைசலுடன் செவ்பழுப்பு நிறக் கரைசலைக் கொடுக்கின்றது. காரம் கலந்த பைரோகாலால் கரைசல் காற்றில் உள்ள ஆக்ஸிஜனால் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால் பழுப்பு நிறக்கரைசலாக மாறுகின்றது. எனவே இது ஒரு சிறந்த ஒடுக்கியாகச் செயல் படுகின்றது. அமோனியா கலந்த $AgNO_3$ கரைசலையும், தங்கம், பிளாட்டினம் உப்புக் கரைசலையும் ஒடுக்கம் செய்து அதனதன் உலோகங்களாகப் பிரித்தெடுக்கப் பயன்படுகின்றது.

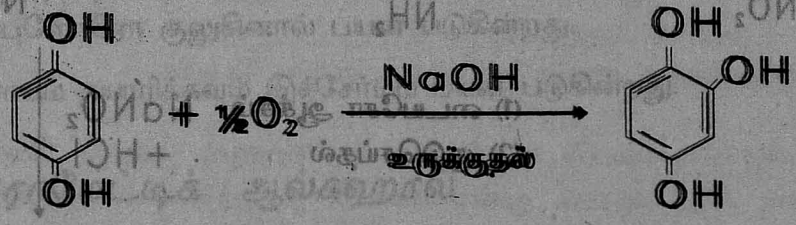
பயன்கள்

1. புகைப்படத் துறையில் துலக்கியாகச் செயல் படுகின்றது.
2. ஆயின்மென்டுகளில் (Ointments) நச்சுக் கொல்லியாகச் செயல் படுகின்றது.
3. முடிகளுக்குச் சாயமாகப் பயன் படுகின்றது(hairdye).
4. CO_2, ஆக்ஸிஜன் முதலிய வாயுக்களை எளிதில் உறிஞ்சும் தன்மை வாய்ந்ததால் வாயுப் பகுப்பாய்வில் பயன் படுகின்றது.

ஹைடிராக்சி க்யூனால் (Hydroxyquinol)
(1,2,4-ட்ரைஹைடிராக்சி பென்சீன்)

தயாரிக்கும் முறை

க்யூனாலுடன் NaOH சேர்த்து காற்றில் உருக்கினால் ஹைடிராக்சி க்யூனால் உண்டாகின்றது.



க்யூனால் ஹைடிராக்சி க்யூனால்

பண்புகள்

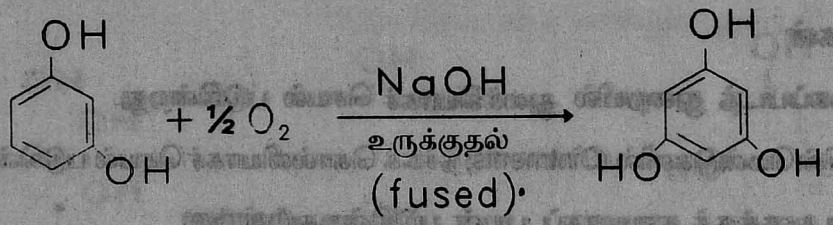
நிறமற்ற படிகம். உருகுநிலை 413K .. நீரில் கரையும் .. $FeCl_3$ உடன் பச்சை கலந்த பழுப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கின்றது.

ஃபுளோரோ குலுசினால்

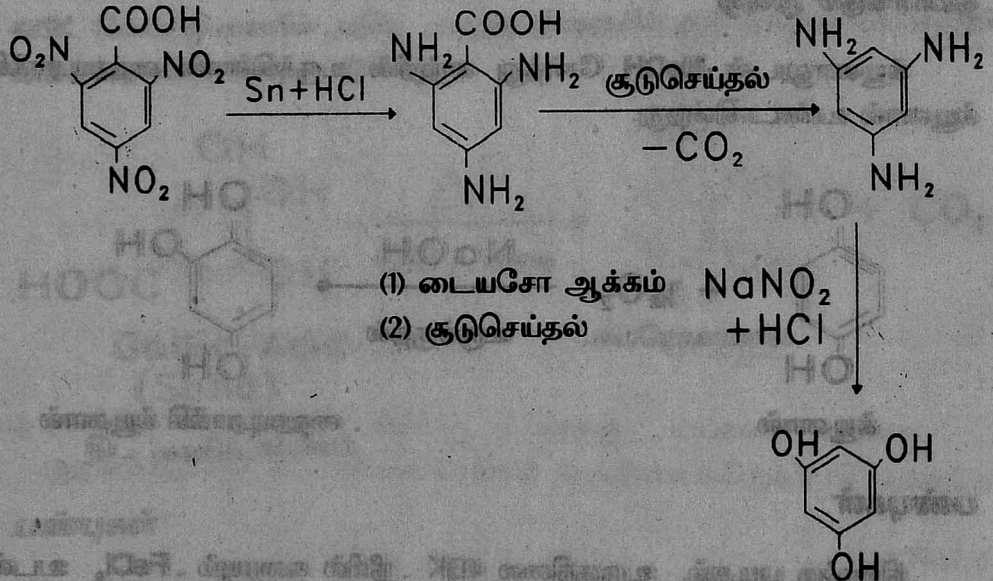
1,3,5 - ட்ரைஹைடிராக்சி பென்சீன்

தயாரிக்கும்முறை

1) ரிசார்சினாலைக் காற்றில் NaOH சேர்த்து உருக்கும் பொழுது ஃபுளோரோகுலுசினால் கிடைக்கின்றது.



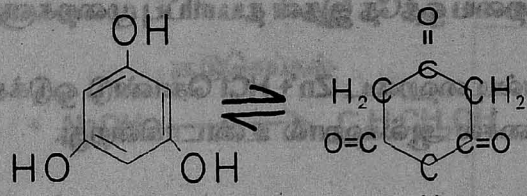
2) சோதனைச் சாலையில் ட்ரைநைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலத்திலிருந்து பெறப்படுகின்றது. இதை டின் + HCl கலவை கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்து பின் கூடுசெய்யும் பொழுது கார்பாக்சிலிக் அமிலத் தொகுதி நீக்கமடைகின்றது. பின்னர் கிடைக்கும் ட்ரை அமினோ சேர்மத்தை டையசோ ஆக்கலுக்கு உட்படுத்தி பின் நீரில்கூடு செய்யும் பொழுது ஃபுளோரோகுளுசினால் உண்டாகின்றது.



புளோரோ குலுசினால்

பண்புகள்

நிறமற்ற படிகம். உருகு நிலை 218°C. நிரில் எளிதில் கரையும். பெரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் அடர்த்தியான ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கின்றது. இதன் காரக் கரைசல் எளிதில் காற்றில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால் கருமை நிறமாக மாறுகின்றது. இது கீட்டோ - ஈனால் இயங்கு நிலை மாற்றத்தைப் பெற்றிருக்கின்றது.



ட்ரை ஈனால் படிவம் ட்ரைகீட்டோ படிவம்

ஈனால் படிவம், அசிட்டிக் அன்ஹைடிரைடுடன் சூடு செய்யும் பொழுது ட்ரை அசிட்டேட்டைக் கொடுக்கின்றது. KOH உடன் வினையுற்று ட்ரை பொட்டாசியம் உப்பைக் கொடுக்கின்றது. ஹைடிராக்சில் அமீனுடன் வினையுற்று ட்ரை ஆக்ஸைம் கொடுப்பதிலிருந்து கீட்டோ படிவத்தைக் கொண்டிருப்பதும் தெளிவாகின்றது.

பயன்கள்

1) கந்தக அமிலம் முன்னிலையில் கார்போ ஹைடிரேட்டுடன் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுப்பதனால் கார்போஹைடிரேட்டைக் கண்டறிய புளோரோ குலுசினால் பயன் படுகின்றது.

2) சாயம் தயாரிக்கவும் இச்சேர்மம் பயன் படுகின்றது.

அரோமேட்டிக் ஆல்கஹால்

அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில் உள்ள பக்கத் தொடரில் ஹைடிராக்சி தொகுதியுள்ள சேர்மங்களை அரோமேட்டிக் ஆல்கஹால்கள் என அழைக்கிறோம். இவற்றை அலிபாட்டிக் ஆல்கஹால்களின் அரைல் வழிப் பொருட்கள் எனவும் கருதலாம். இவை அலி பாட்டிக் ஆல்கஹால்களை ஒத்திருப்பதோடல்லாமல், அரோமேட்டிக் இயல்பையும் கொண்டிருக்கின்றன.

$C_6H_5CH_2OH$: பென்சைல் ஆல்கஹால் அல்லது ஃபினைல் கார்பினால்

பென்சைல் ஆல்கஹால் தயாரிக்கும்முறை

இச்சோர்மம் பெரு (Perubalsams) என்னும் மரப்பிசின்களிலும் தொலு (Tolubalsams) என்னும் மரப்பிசின்களிலும் அப்படியே கிடைக்கின்றது. மல்லிகைப் பூவின் எண்ணெயில் (Jasmine oil) தனித்த நிலையிலும் மற்றும் எஸ்டராகவும் கிடைக்கின்றது. அமிழ்ட்டிக் ஓரிணைய ஆல்கஹால் தயாரிக்கும் முறையை ஒத்தே இதன் தயாரிப்பு முறைகளும் அமைந்துள்ளது.

1. பென்சால்டிஹைடை Zn + HCl கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது பென்சைல் ஆல்கஹால் உண்டாகின்றது.

$$C_6H_5\text{-}CHO + 2[H] \xrightarrow{Zn/HCl} C_6H_5CH_2OH$$

பென்சால்டிஹைடு — பென்சைல் ஆல்கஹால்

2. கானிசரோ வினையின் மூலம் : அடர் KOH கரைசலுடன் பென்சால்டிஹைடைக் குழப்பி (emulsified) சாதாரண வெப்பநிலையில் வைத்திருக்கும் பொழுது பென்சால்டிஹைடு தன் மூலக்கூறுகளின் மூலமாகவே ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமும், ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கமும் அடைகின்றது. ஆல்டிஹைடின் பாதி மூலக்கூறுகள் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றம் அடைந்து பென்சாயிக் அமிலமாகவும், இன்னொரு பாதி ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கமுற்று பென்சைல் ஆல்கஹாலாக மாறுகின்றது.

$$2C_6H_5\text{-}CHO + KOH \rightarrow C_6H_5COOK + C_6H_5CH_2OH$$

இவ்வினைக்கு கானிசரோ வினை என்று பெயர்.

பென்சால்டிஹைடுடன் ஃபார்மால்டிஹைடும் கலந்து மேற்கண்ட வினையை காரக்கரைசல் முன்னிலையில் நிகழ்த்தினால் அவ்வினைக்கு 'Crossed Cannizzaro's reaction என்று பெயர்.

$$C_6H_5\text{-}CHO + HCHO + NaOH \rightarrow C_6H_5CH_2OH + HCOONa$$

சோடியம் ஃபார்மேட்

இதில் ஃபார்மில்டிஹைடு எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகின்றது. பென்சால்டிஹைடு ஒடுக்கமடைகின்றது.

பெருமளவில் தயாரிக்கும் முறை

பென்சைல் குளோரைடை NaOH உடன் சேர்த்து குடுசெய்து நீராற்பகுப்படையச் செய்யும் பொழுது அதிக அளவில் பென்சைல் ஆல்கஹால் பெறப் படுகின்றது.

குடுசெய்தல்

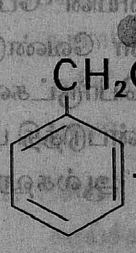
$$C_6H_5CH_2Cl + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + NaCl$$

பண்புகள்

இது ஒரு நிறமற்ற திரவம். விரும்பத்தகுந்த மண முடையது. இதன் கொதி நிலை 205°C . இது நீரில் சிறிதளவு கரையக் கூடியது. எனினும் கரிமகரைப்பானில் இது அதிக அளவு கரையும்.

இச்சேர்மத்தில் ஓரிணைய அலிபாட்டிக் ஆல்கஹால் தொகுதி இருப்பதால் அத்தொகுதிக்குரிய வினையையும், பினைல் தொகுதி இருப்பதால் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினையிலும் ஈடுபடும் தன்மை வாய்ந்தது.

ஓரிணைய ஆல்கஹாலுக்குரிய வினைகள்



Na

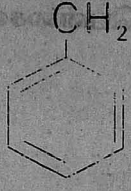
$C_6H_5CH_2ONa + \frac{1}{2}H_2$

சோடியம் பென்சாக்ஸைடு

PCl_5

$C_6H_5CH_2Cl + POCl_3 + HCl$

பென்சைல் குளோரைடு



பென்சைல் ஆல்கஹால்

எஸ்டர் ஆக்கம்

அசிட்டிக் அன்ஹைடிரைடு — $C_6H_5CH_2$-O-CO-CH_3 + CH_3COOH பென்சைல் அசிட்டேட்

H_2/Pd — C_6H_5-CH_3 டொலுவீன் + H_2O

HI + P — C_6H_5-CH_3

ஆக்ஸிஜனேற்றம்

பென்சால்டிஹைடு

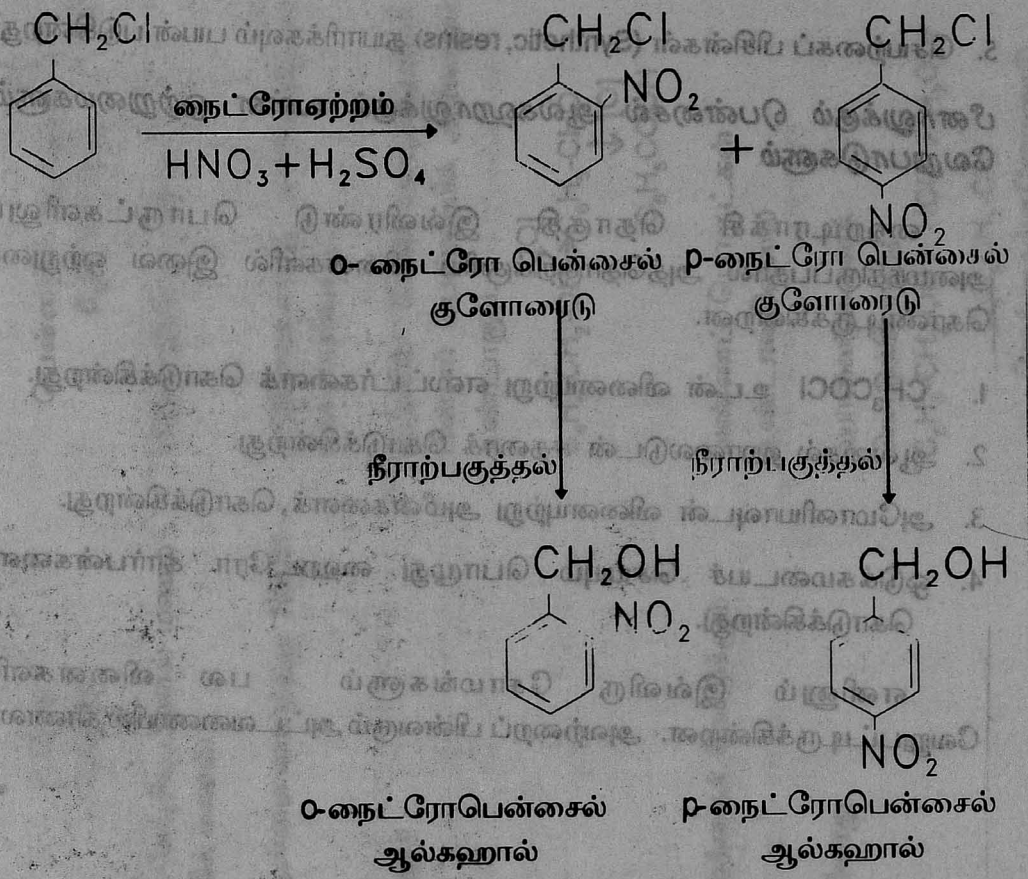
C_6H_5CHO

[O]

C_6H_5COOH

பென்சாயிக் அமிலம்

இந்த வினைகளைத் தவிர பென்சீன் கருவின் காரணமாக நடைபெறக் கூடிய எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினையையும் கொடுக்கும் தன்மை வாய்ந்தது. எனவே ஹாலஜனேற்றம், சல்போனேற்றம், நைட்ரோஏற்றம் முதலிய வினைகளைக் கொடுக்கும். எனினும் இவ்வினையின் போது ஹைடிராக்சில் தொகுதி பாதிக்காதவாறு பார்த்துக் கொள்ள வேண்டும். எனவே கருவில் பதிலீடு கொண்ட (nuclear substituted) சார்புப் பொருட்களை உண்டாக்க வேண்டுமெனில் பென்சைல் குளோரைடைப் பயன்படுத்தி பின் கிடைக்கின்ற பொருட்களை நீராற் பகுப்பதன் மூலம் ஆல்கஹால் தொகுதியைப் பெறலாம்.



பயன்கள்

1. பென்சைல் ஆல்கஹாலும், அதன் எஸ்ட்டர்களும் வாசனைப் பொருட்கள் தயாரிக்கும் தொழிலில் அதிகமாகப் பயன் படுகின்றது. பென்சைல் அசிட்டேட் மல்லிகை வகை வாசனைப் பொருட்கள் உற்பத்தி செய்யப் பயன் படுகின்றது.

2. சாலி ஜெனின் (Saligenin) எனப் பெயர்பெற்ற மருந்துப் பொருள் காய்ச்சலின் போது உடல் வெப்ப நிலையைக் குறைக்கப் பயன் படுகின்றது. இது பென்சைல் ஆல்கஹாலின் பெறுதியாகும்.

3. பென்சைல் ஆல்கஹால் களிம்புகளில் நச்சுக் கொல்லியாகச் (antiseptic) செயல் படுகின்றது.

4. பென்சைல் பென்சோயேட், கக்குவானுக்கும், ஆஸ்த்துமா நோய்க்கும் மருந்தாகப் பயன் படுகின்றது.

5. செயற்கைப் பிசின்கள் (Synthetic, resins) தயாரிக்கவும் பயன் படுகின்றது.

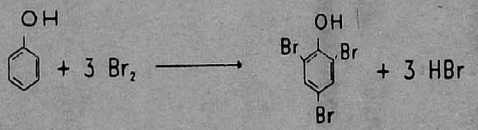
பீனாலுக்கும் பென்சைல் ஆல்கஹாலுக்கும் உள்ள ஒற்றுமைகளும், வேறுபாடுகளும்

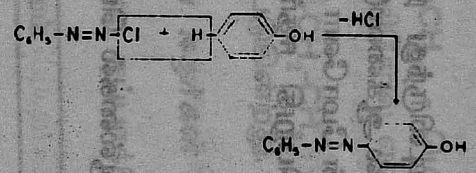
ஹைடிராக்சி தொகுதி இவ்விரண்டு பொருட்களிலும் அமைந்திருப்பதால் அத்தொகுதிக்குரிய வினைகளில் இவை ஒற்றுமை கொண்டிருக்கின்றன.

1. CH_3COCl உடன் வினையுற்று எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றது.
2. ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் ஈதரைக் கொடுக்கின்றது.
3. அமோனியாவுடன் வினையுற்று அமீன்களைக், கொடுக்கின்றது.
4. ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது ஹைட்ரோ கார்பன்களைக் கொடுக்கின்றது.

எனினும் இவ்விரு சோமங்களும் பல வினைகளில் வேறுபட்டிருக்கின்றன. அவற்றைப் பின்வரும் அட்டவணையில் காணலம்.'

பண்புகள்	பீனால் C_6H_6OH	பென்சைல் ஆல்கஹால் $C_6H_5-CH_2-OH$
1. மணம்	இவற்றிற்கேயுரிய பீனால் மணம் (கார்பாலிக் மணம்)	விரும்பத்தக்க மணம்
2. அமிலத்தன்மை	அமிலத்தன்மை வாய்ந்தது. NaOH கரையும்	நடுநிலையானது. காரங்களுடன் வினைபுரியாது.
3. ஆக்ஸிஜனேற்றம்	நிறம் மாறும்	முதலில் பென்சால்டிஹைடும், பின்னர் பென்சாயிக் அமிலமும் உண்டாகும். $C_6H_5-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} C_6H_5-CHO \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH$
4. பெரிக்குளோரைடுடன் (நடுநிலைக் கரைசல்)	ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கும்	வண்ணப் பொருட்கள் உண்டாவதில்லை
5. ஹாலஜன் அமிலங்களுடன்	வினைபுரியாது.	ஹாலைடுகளைக் கொடுக்கின்றது. $C_6H_5-CH_2-OH + HCl \rightarrow H_2O +$ $C_6H_5CH_2-Cl$ பென்சைல்குளோரைடு

6. புரோமின் நீருடன் வினை	வெண்மை நிற வீழ் படிவு 2,4,6-ட்ரை புரோமோ பீனாலைக் கொடுக்கும்  வெண்மைநிற வீழ் படிவு	வீழ்படிவைக் கொடுக்காது.
7. லிபர்மான் வினை $NaNO_2$ + அடர் H_2SO_4 சேர்த்து சூடு செய்து பின் NaOH கரைசலுடன் சேர்க்க வேண்டும்.	நீலநிறக் கரைசலைக் கொடுக்கும்.	லிபர்மான் வினையில் ஈடுபடாது.
8. தாலின் உருக்குச் சோதனை தாலிக் அன்ஹைடிரைடு + அடர் H_2SO_4 சேர்த்து சூடுசெய்து பின் NaOH சேர்க்க வேண்டும்	பிங்க் நிறக் கரைசல் உண்டாகும்.	வினை இல்லை

9. டையசோனியம் குளோரைடுடன்	அசோ சாயங்களைக் கொடுக்கின்றது.  சிவப்புச் சாயம்	சாயங்களைக் கொடுப்பதில்லை
10 ஹாலஜனேற்றம், நைட்ரோ ஏற்றம், சல்போனேற்ற வினைகள்	பென்சீன் வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை நடைபெறுகின்றது.	எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை நடைபெறுவதில்லை.

12. ஈதர்கள்
(Ethers)

ஈதர்களின் பொது வாய்ப்பாடு $C_nH_{2n+2}O$ ஆகும். (ஒற்றை ஹைடிரிக் ஆல்கஹாலுக்கும் இந்த வாய்ப்பாடு பொருந்தும்) ஈதர்களின் பொது வடிவமைப்பு R-O-R ஆகும். பொதுவாக ஈதர்கள், ஆல்கஹாலில் இருந்து நீர் நீக்கம் அடையச் செய்து பெறப் படுகின்றன.

$$R\text{-}OH + HOR' \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R' + H_2O$$

ஆல்கஹால் ஈதர்

(ஆல்கைல் ஹைடிராக்ஸைடு (ஆல்கைல் ஆக்ஸைடு)

ஆல்கஹால் (or) ஆல்கைல் ஹைடிராக்ஸைடிலிருந்து நீர் நீக்கம் அடையச் செய்து பெறப்பட்டதால், ஈதர்கள் ஆல்கைல் ஆக்ஸைடு அல்லது ஆல்கஹாலின் நீரிலிகள் எனவும் பெயர் பெறும். நீரின் மோனோ ஆல்கைல் பெறுதி ஆல்கஹால் எனவும் டை ஆல்கைல் பெறுதி ஈதர் எனவும் கொள்ளலாம்.

H-O-H R-O-H R-O-R

நீர் ஆல்கஹால் ஈதர் (டை ஆல்கைல் பெறுதி)
(மோனோ ஆல்கைல் பெறுதி)

இரண்டு ஆல்கைல் தொகுதிகளும் ஒன்றேயாயின் அந்த ஈதர் சீர்மைத் தன்மை பொருந்திய அல்லது எளிய ஈதர் எனப்படும். $CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$ டைமெதில் ஈதர் அத்தகைய ஈதர் ஆகும். வெவ்வேறு ஆல்கைல் தொகுதிகள் இருப்பின் அது சீர்மைத் தன்மையற்ற அல்லது கலப்பு ஈதர் (mixed ether) எனப் பெயர் பெறும். எடுத்துக் காட்டு $CH_3\text{-}O\text{-}C_2H_5$ எதில் மெத்தில் ஈதர்.

ஈதர்களின் வகைமீடு

1) அலிபாட்டிக் ஈதர்

ஆக்ஸிஜனுடன் இணைந்த இரண்டு தொகுதிகளும் ஆல்கைல் தொகுதிகளாக இருந்தால், அவை அலிபாட்டிக் ஈதர்கள் எனப்படும்.

எடுத்துக் காட்டு CH_3-O-CH_3 - டை மெத்தில் ஈதர்

ஆல்கைல் தொகுதிகள் இரண்டும் ஒத்தன்மையுடையவனவாக இருந்தால் அவை சீர்மையான அல்லது எளிய ஈதர் ஆகும். C_2H_5-O-C_2H_5 எளிய ஈதருக்கு எடுத்துக் காட்டு ஆகும். இரண்டு ஆல்கைல் தொகுதிகளும் வெவ்வேறாக இருப்பின் அவை கலப்பின ஈதர் என வழங்கப்படும். CH_3-O-C_2H_5 எத்தில்மெத்தில் ஈதர் ஒரு கலப்பின ஈதர்.

2) அரோமேட்டிக் ஈதர்

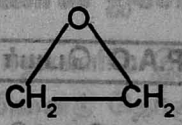
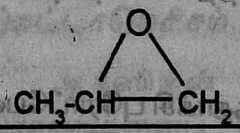
ஆக்ஸிஜனுடன் இணைந்த தொகுதிகளில் ஒன்றோ அல்லது இரண்டுமே அரைல், தொகுதிகளாக இருந்தால் அவை அரோமேட்டிக் ஈதர்கள் என வழங்கப் படுகிறது.

C_6H_5-O-CH_3 - மெத்தில் பினைல் ஈதர் (methyl phenyl ether) இந்த ஈதருக்கு அனிசோல் என்ற பொதுப் பெயரும் உண்டு.

C_6H_5-O-CH_2-CH_3 எத்தில்பினைல் ஈதா. இது பெனிட்டோல் என்றும் அழைக்கப் படுகின்றது.

3) வளைய ஈதர்கள்

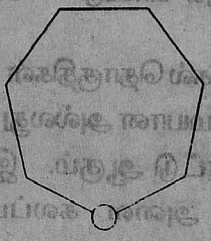
இவற்றை ஈப்பாக்சி சேர்மங்கள் என்றும் கூறுவர்.

சேர்மம்	பொதுப்பெயர்	I.U.P.A.C. பெயர்
	எத்திலீன் ஆக்ஸைடு	ஈப்பாக்சி ஈத்தேன்
	புரோப்பிலீன் ஆக்ஸைடு	1,2,- ஈப்பாக்சி புரோப்பேன்

அதிக கார்பன் எண்ணிக்கை கொண்ட வளைய ஈதர்களில் ஆக்ஸிஜன், மெத்திலீன் தொகுதிக்குப் பதிலாக இருப்பதாகக் கருதப் படுகின்றது. பெயரிடும் பொழுது ஆக்ஸிஜனின் இருப்பிடத்தை எண்ணிக்கையில் குறிப்பிட்டு பின் ஆக்ஸா (oxa) சேர்க்க வேண்டும்.



1,4-Dioxane



Oxacyclo hexane

ஈதர்களைப் பெயரிடும் முறை

பொதுப்பெயர் : இம்முறைப்படி ஆக்ஸிஜன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள இரண்டு ஹைடிரோகார்பன் தொகுதிகளின் பெயரை ஆங்கில அகர வரிசைப்படி கூறி பின் ஈதர் என்று முடிக்க வேண்டும். C_2H_5-O-CH_3 Ethylmethyl ether.

I.U.P.A.C முறைப்படி ஈதர்கள் என்பவை, ஒரு ஹைடிரஜன் அணுவை ஒரு ஆல்காக்சில் (alkoxyl) தொகுதி கொண்டு பதிலீடு செய்யப் பட்ட ஹைடிரோகார்பன்களாகக் கருதப் படுகின்றன.

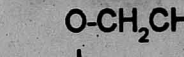
பெரிய ஆல்கைல் உறுப்பு ஆல்கேனாக எடுத்துக் கொள்ளப் படுகின்றது.

C_2H_5-CH_2-O-CH_3

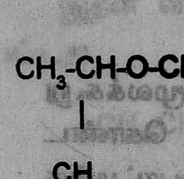
மீத்தாக்சி புரோப்பேன். இவ்விரண்டு முறைகளின் படியும் சில ஈதர்களின் பெயர்களைக் கீழே காணலாம்.

சேர்மம்	பொதுப் பெயர்	I.U.P.A.C பெயர்
CH_3-O-C_2H_5	எத்தில் மெத்தில் ஈதர் ethyl methyl ether	மீத்தாக்சி ஈத்தேன்
CH_3-O-C_3H_7	மெத்தில் புரோபைல் ஈதர் methylpropylether	மீத்தாக்சி புரோப்பேன்
CH_3-O-CH_3	டைமெத்தில் ஈதர் (மெத்தில் ஈதர்)	மீத்தாக்சி மீத்தேன்

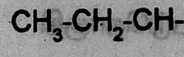
C_2H_5-O-C_2H_5 டைஎத்தில் ஈதர் (எத்தில் ஈதர்) ஈத்தாக்சி ஈத்தேன்



ஈத்தைல்ஐசோபுரோப்பைல்ஈதர் 2-ஈத்தாக்சி
ethylisopropylether புரோப்பேன்



டைஐசோபுரோப்பைல்ஈதர் ஐசோபுரோப்பாக்சி
ஐசோபுரோப்பேன்



மீத்தைல் (1-ஈத்தைல்) 3 - மீத்தாக்சி பென்டேன்
புரோப்பைல் ஈதர்
methyl(1-ethyl)propylether



மெத்தில் பீனைல் ஈதர் மீத்தாக்சி பென்சீன்
அல்லது அனிசோல்
(methyl phenylether)



எத்தில் பினைல் ஈதர் ஈத்தாக்சி பென்சீன்
அல்லது பெனிட்டோல்
ethyl phenylether

ஈதர்களின் ஐசோமெரிசம்

ஈதர்களில் இருவகை ஐசோமெரிசம் உள்ளது. 1) மெட்டா மெரிசம் 2) வினைத் தொகுதி ஐசோமெரிசம்

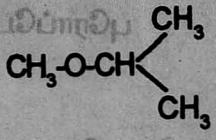
மெட்டாமெரிசம்

ஆக்ஸிஜன் அணுவுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள ஆல்கைல் தொகுதிகளைப் பொருத்து அவைகளின் வடிவமைப்பு மாறுபடும். இவ்வகையான ஐசோமெரிசம் மெட்டாமெரிசம் ஆகும். இந்த ஐசோமெரிகள் மெட்டாமெர்கள் ஆகும்.

C_4-H_{10}-O என்ற மூலக்கூறு வாய்ப்பாட்டிற்கு வேறுபட்ட வடிவமைப்புடைய ஈதர்கள் கீழ்வருமாறு.

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ - டை எத்தில் ஈதர்

$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ - மீத்தைல் புரோப்பைல் ஈதர்



- ஐசோபுரோப்பைல் மீத்தைல் ஈதர்

2) வினைபடுதொகுதி ஐசோமெரிசம் - ஒத்த மூலக்கூறு வாய்ப்பாட்டையும், வேறுபட்ட வினைபடு தொகுதியையும் கொண்ட சேர்மங்கள் வினைபடுதொகுதி ஐசோமர்கள் ஆகும். இந்த இயற்பாட்டிற்கு வினைபடு தொகுதி ஐசோமெரிசம் என்று பெயர்.

C_2-H_6-O என்ற மூலக்கூறு வாய்ப்பாட்டிற்கு இருவித வினைபடுதொகுதி ஐசோமெர்கள் உள்ளன.

CH_3-O-CH_3	CH_3-CH_2-OH
டைமெத்தில் ஈதர்	எத்தில் ஆல்கஹால்

C_3-H_8-O விறகு 3 ஐசோமர்கள் உள்ளது. அவை

1. $CH_3-O-C_2H_5$ - எத்தில் மெத்தில் ஈதர்

2. $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ - n - புரோப்பைல் ஆல்கஹால்

3. $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2$ - ஐசோபுரோப்பைல் ஆல்கஹால்

சோடியத்துடன் வினைபுரிவதைக் கொண்டு இவ்வகை மாற்றியங்களை வேறுபடுத்தலாம். ஈதர்கள் சோடியத்துடன் வினைபுரிவதில்லை. ஆனால் ஆல்கஹால்கள் சோடியத்துடன் வினைபட்டு ஹைடிரஜனை வெளியேற்றும்.

ஈதர்கள் தயாரிக்கப் படும் பொதுமுறைகள்

அதிக அளவு ஆல்கஹாலை அடர் கந்தக அமிலம் அல்லது தூய பாஸ்பாரிக் அமிலத்துடனோ சேர்த்து 413 K வெப்பநிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது, நீர் மூலக்கூறு வெளியேறி ஈதர் உண்டாகின்றது.

$$R\text{-}OH + HOR \xrightarrow[\text{or தூய பாஸ்பாரிக் அமிலம் } 413K]{\text{அடர் } H_2SO_4} R\text{-}O\text{-}R + H_2O$$

இதன் வினை வழி முறை கீழ்வருமாறு இருக்கலாம் என அறியப் பட்டது.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + H_2SO_4 \longrightarrow [CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{O}H_2]HSO_4^-$$

$$\downarrow$$

$$CH_3\text{-}CH_2^+ + H_2O + HSO_4^-$$

எத்தில் கார்போனியம் அயனி

இந்த எத்தில் கார்போனியம் கேட்டயான் ஒரு புரோட்டானின் வெளியேற்றி எதிலீனாக மாறலாம். அல்லது மற்றொரு ஆல்கஹால் மூலக்கூறுடன் வினையுற்று கீழ்வருமாறு ஈதரைக் கொடுக்கலாம்.

$$C_2H_5\text{-}\ddot{O}\text{:} + C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_5\text{-}\overset{+}{\ddot{O}}\text{-}C_2H_5$$

$$\quad\quad\quad

2) வில்லியம்சன் தொகுப்பு முறை [Williamson's synthesis]

சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் ஆல்காக்ஸைடை ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் சூடுபடுத்தும் பொழுது ஈதர் கிடைக்கின்றது.

$$RO\boxed{Na + X}R' \rightarrow R\text{-}O\text{-}R' + NaX$$

$$C_2H_5ONa + BrH_5C_2 \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaBr$$

டை எத்தில் ஈதர்

வினைவழி முறை - S_N2 வினை வழி முறை

$$RONa \longrightarrow RO^- + Na^+$$

$$RO^- + R'\text{-}X \rightarrow [R\text{-}O.....R'.....X]^{\delta-} \rightarrow ROR' + X^-$$

இடைப்பட்ட நிலை

கலப்பின ஈதர்

இம்முறையில் ஓரிணைய ஆல்கைல் ஹாலைடையே பயன் படுத்த வேண்டும். ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்கைல் ஹாலைடைப் பயன் படுத்தினால் விளைச்சல் அதிகம் இருக்காது. ஏனெனில் அவை எளிதில் சிதைவுற்று ஆல்கீனை உண்டாக்கும் தன்மை வாய்ந்தவை. இம்முறையில் பொதுவாகக் கலப்பபின ஈதர்களே அதிக அளவில் பெறப் படுகின்றன.

3) ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் உலர்ந்த சில்வர் ஆக்ஸைடு சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுதும் ஈதர் பெறப் படுகின்றது.

$$RX + Ag_2O + RX \xrightarrow{\Delta} R\text{-}O\text{-}R + 2AgX$$

வெவ்வேறு ஆல்கைல் ஹாலைடைப் பயன் படுத்தினால் கலப்பின ஈதர்கள் உண்டாகும்.

$$CH_3I + Ag_2O \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}O\text{-}C_2H_5 + 2AgI$$

CH_3I உலர்ந்த — எத்தில் மெத்தில் ஈதர்

4. அதிக அழுத்த நிலையில் ஆல்கஹால் ஆவியை, 525k வெப்பநிலையில் சூடுபடுத்திய அலுமினா அல்லது தோரியா வழியாகச் செலுத்தும் பொழுது ஈதர் உண்டாகின்றது.

$$R\text{-}OH + HOR \xrightarrow[\text{or } Tho_2\ 525K]{Al_2O_3} R\text{-}O\text{-}R + H_2O$$

5. ஹாலஜன் பதிலீடு அடைந்த ஈதர் கிரிக்னார்டு கரணியுடன் வினையுற்று ஈதரைக் கொடுக்கின்றது.

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}Cl + BrMgH_5C_2 \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}C_2H_5 + Mg\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix}$$

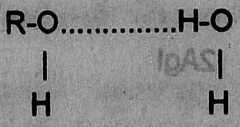
மெத்தில் புரோப்பைல் ஈதர்

இம் முறையில் குறைந்த மூலக்கூறு எடையுள்ள ஈதரிலிருந்து அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள ஈதரைப் பெறலாம்.

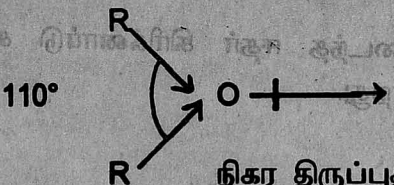
ஈதர்களின் பொதுப்பண்புகள்

டைமெத்தில் ஈதர், எத்தில் மெத்தில் ஈதர் ஆகிய இரண்டுமே வாயுக்கள் ஆகும். மற்ற எல்லா ஈதர்களும் எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையுடைய திரவங்கள் ஆகும். இவை எளிதில் தீப்பற்றி எரியும் இயல்புடையவை. நீரில் இவைகளின் கரைதிறன், அதன் ஐசோமெரிக் ஆல்கஹாலின் கரைதிறனை ஒத்துள்ளது.

எடுத்துக் காட்டு - டை எத்தில் ஈதரின் கரைதிறனும், 1 - புயூட்டனாலின் கரைதிறனும், ஏறத்தாழ ஒன்றே ஆகும். (~ 9 gram per 100 gram of water). இதற்குக் காரணம் நீருடன் ஏற்படும் ஹைடிரஜன் பிணைப்பேயாகும்.



ஈதரில் உள்ள C-O-C பிணைப்புக் கோணம் 110° ஆக இருப்பதால் இரண்டு C-O பிணைப்புகளின் இருமுனை திருப்புத்திறன் ஒன்றையொன்று எதிர்க்காமல் இருக்கின்றன. இதன் விளைவாக இதற்குச் சிறிதளவு இருமுனைத் திருப்புத் திறன் உண்டு. (டை எத்தில் ஈதருக்கு 1.18D உண்டு) குறைந்த அளவு முனைவு கொள் தன்மை இருப்பினும் இது ஈதர்களின் கொதிநிலையைப் பாதிக்கவில்லை.

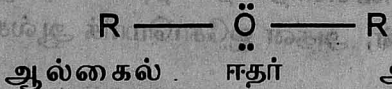


நிகர திருப்புத் திறன்

இதன் முனைவு கொள் தன்மை ஆல்கஹாலை விடக் குறைவு. எனவே இதன் கொதி நிலை அதே மூலக்கூறு எடையுள்ள ஆல்கஹாலை விடக் குறைவு. இவைகளின் கொதி நிலை சற்றேறக் குறையச் சமமான மூலக்கூறு எடையுள்ள ஆல்கேன்களுடைய கொதி நிலைக்குச் சமமாக இருக்கின்றது.

வேதிப்பண்புகள்

ஆல்கஹாலுடன் ஒப்பிடும் பொழுது ஈதர் மந்தத் தன்மை வாய்ந்தது ஆகும். இதில் எளிதில் வினையுறும் வினைபடுதொகுதியே இல்லாததால் காரங்கள், நீர்த்த அமிலங்கள், கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள், PCl_5, உலோக சோடியம் முதலியவற்றுடன் வினையுறா.



ஆல்கைல் தொகுதி — ஈதர் ஆக்ஸிஜன் — ஆல்கைல் தொகுதி

ஈதரின் அமைப்பைப் பார்க்கும் பொழுது அது கீழ்க்கண்ட தொகுதிகளின் வினைகளைக் கொடுக்கின்றது எனத் தெளிவாகிறது.

1) ஆல்கைல் தொகுதிக்குரிய வினைகள்

2) ஈதர் ஆக்ஸிஜனுக்குரிய வினைகள் - இரு கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையில் அமைந்துள்ள ஆக்ஸிஜன் மந்தத் தன்மை வாய்ந்தது. ஆக்ஸிஜன் மேல் உள்ள தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்களால் கனிம அமிலங்களுடன் கூட்டுப் பொருளைக் கொடுக்கும் தன்மை வாய்ந்தது.

3) வலுக்குறைந்த C-O பிணைப்பு பிளவு படுவதால் ஏற்படும் வினைகள்

ஈதரின் வினைகள், டைஎத்தில் ஈதரை உதாரணமாகக் கொண்டு கீழே விளக்கப் படுகின்றது.

ஆல்கைல் தொகுதிக்குரிய வினைகள்

1) ஹாலஜனேற்றம்

குளோரின், புரோமின் இவைகளுடன் பதிலீட்டு வினையில் ஈடுபடுகின்றது. ஈதர் ஆக்ஸிஜனுடன் இணைந்தத கார்பனின் ஹைடிரஜன்களே எளிதில் பதிலீட்டு வினையில் ஈடுபடுகின்றது. வினையின் சூழ்நிலைக்கு ஏற்ப வெவ்வேறு விளைபொருள் உண்டாகின்றது.

$$CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{\text{இருட்டில்}} CH_2(Cl)\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

மோனோ குளோரோ டை எத்தில் ஈதர்

$$CH_2(Cl)\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2(Cl)\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH(Cl)\text{-}CH_3$$

1, 1' - டை குளோரோ டை எத்தில் ஈதர்

சூரிய ஒளி முன்னிலையில் ஈதரில் உள்ள எல்லா ஹைடிரஜன்களும் பதிலீடு அடைந்து பெர்குளோரோ டை எத்தில் ஈதரைக் கொடுக்கின்றது.

$$C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 \xrightarrow[\text{சூரிய ஒளி}]{Cl_2} C_2Cl_2\text{-}O\text{-}C_2Cl_5$$

பெர்குளோரோ டை எத்தில் ஈதர்

2) காற்றில் எரிதல்

ஈதர்கள் எளிதில் தீப்பற்றிக் கொள்ளும் தன்மை வாய்ந்தவை. காற்றில் எரிந்து கரி அமிலவாயுவும், நீரும் உண்டாகின்றது.

3) பெராக்ஸைடாக மாறுதல்

ஈதர்களைக் காற்று பட வைத்திருக்கும் பொழுது அல்லது ஒளி பட வைத்திருக்கும் பொழுது அவை பெராக்ஸைடாக மாற்றம் அடைகின்றன.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{வெளிச்சம் முன்னிலையில்}]{O_2} CH_2(O\text{-}O\text{-}H)\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

இப்பெராக்ஸைடு, கனமான, கார நெடியுடைய, வெடிக்கும் தன்மை கொண்ட எண்ணெய் போன்ற திரவம் ஆகும். ஈத்தரை விட அதிகக் கொதிநிலை கொண்டவை. எனவே ஈதரைக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது குடுவையின் அடியில் தங்கும் இப்பெராக்ஸைடு வெடித்து விடும். இப்பெராக்ஸைடு உருவாகாமல் தடுக்க ஈதருடன் சிறிதளவு குப்புரஸ் ஆக்ஸைடு சேர்க்க வேண்டும்.

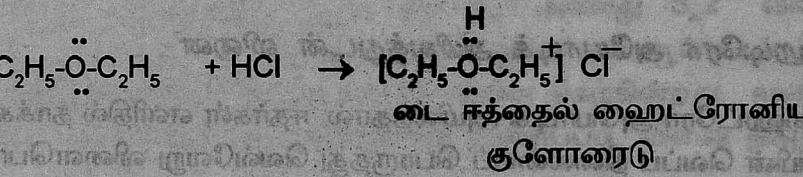
ஈதரில், பெராக்ஸைடு உள்ளதா என்பதை அறிய வேண்டுமெனில் ஈதருடன், புதிதாகக் தயாரித்த $FeSO_4$ பெரஸ் சல்பேட் கரைசலும், பொட்டாசியம் தயோ சயனேட் கரைசலும் சேர்க்க வேண்டும். இரத்தச் சிவப்பு நிறம் தோன்றினால் ஈதரில் பெராக்ஸைடு உள்ளது உறுதி. பெராக்ஸைடு Fe^{2+} ஐ Fe^{3+} ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்வதால் பொட்டாசியம் தயோ சயனேட்டுடன் Fe^{3+} வினை புரிந்து சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கின்றது.

ஈதரில் உள்ள பெராக்ஸைடை நீக்க வேண்டுமெனில் ஈதருடன் பெரஸ்சல்பேட் கரைசல் (ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கி) சேர்த்து குலுக்க வேண்டும். துத்தநாகத்தூளும், அமிலமும், சோடியம் உலோகம் போன்ற மற்ற ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கிகளையும் பெரஸ் சல்பேட்டுக்குப் பதிலாக பயன் படுத்தலாம்.

ஈதர் ஆக்ஸிஜனுக்குரிய வினைகள்

4) ஆக்சோனியம் உப்பு உண்டாதல்

ஈதரில் உள்ள ஆக்ஸிஜனில் தனித்த இணை எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளதால், ஈதர் காரத் தன்மை வாய்ந்தது. எனவே கனிம அமிலங்களுடன் வினையுற்று ஆக்சோனியம் உப்புக்களைக் கொடுக்கின்றது. உலர்ந்த ஈதரில், ஹைடிரஜன் குளோரைடைக் கரைத்த கரைசலைச் சேர்த்து மிகக் குறைந்த வெப்ப நிலைக்குக் குளிர வைக்குப் பொழுது படிக வடிவமுள்ள ஆக்சோனியம் உப்புக்கள் பிரிகின்றன. இத்தகைய உப்புக்கள் குறைந்த வெப்ப நிலையில் மட்டுமே நிலையானவையாகும்.



டை ஈத்தைல் ஹைட்ரோனியம் குளோரைடு

ஈதர்களின் இவ்வியல்பின் காரணமாக அவைகளை ஆல்க்கேன்கள், ஆல்கைல் ஹாலைடுகள் இவைகளிலிருந்து எளிதில் பிரித்தெடுத்து விடலாம்.

C-O- பிணைப்ப பிளவு படுவதால் ஏற்படும் வினைகள்

5) நீராற்பகுத்தல்

அதிக அழுத்த நிலையில் நீர்த்த கந்தக அமிலம் சேர்த்து சூடுசெய்யும் பொழுது ஈதர்கள் நீராற்பகுப்படைந்து ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது.



$$C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 2C_2H_5OH$$
H OH

எத்தில் ஆல்கஹால்

6) அடர் கந்தக அமிலத்துடன் வினை

அடர் கந்தக அமிலத்துடன் ஈதரைச் சேர்த்து இலேசாகச் சூடு செய்யும் பொழுது ஆல்கைல் ஹைடிரஜன் சல்பேட் உண்டாகின்றது.

$$C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5OH + C_2H_5HSO_4$$
H HSO_4

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

எத்தில் ஹைடிரஜன் சல்பேட்

7) ஹைடிரோ அயோடிக் அமிலத்துடன் வினை

ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தால் ஈதர்கள் எளிதில் தாக்கப் படும். வினையின் வெப்ப நிலையைப் பொருத்து வெவ்வேறு விளைபொருட்கள் உண்டாகின்றன.

குளிர்ந்த நிலையில் - HIஉடன் வினையுற்று ஆல்கஹாலும் ஆல்கைல் அயோடைடும் உண்டாகின்றது. கலப்பின ஈதராக இருந்தால் குறைந்த கார்பன் எண்ணிக்கை கொண்ட ஆல்கைல் தொகுதியுடன் அயோடின் இணைந்து ஆல்கைல் அயோடைடைக் கொடுக்கின்றது.

குளிர்ந்த நிலை

$$C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + HI \longrightarrow C_2H_5OH + C_2H_5I$$
H I

$$CH_3\text{-}O\text{-}C_2H_5 + HI \longrightarrow CH_3I + C_2H_5OH$$
I H

உயர் வெப்பநிலையில் - ஈதருடன் ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலம் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது இரண்டு மூலக்கூறு ஆல்கைல் அயோடைடு உண்டாகின்றது.

$$R\text{-}O\text{-}R + 2HI \longrightarrow 2RI + H_2O$$

$$C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + 2HI \longrightarrow 2C_2H_5I + H_2O$$

ஹாலஜன் அமிலங்களுடன் வினையுறும் வேகம் கீழ்வரும் வரிசையில் அமைந்துள்ளது. HI > HBr > HCl

ஈதருடன் HX வினையுறும் வினை வழி முறை

முதல்படி வினையில் ஈதர் புரோட்டனேற்றம் பெறுகின்றது. பின்னர் இந்த புரோட்டனேற்றம் பெற்ற ஈதர் S_N1 அல்லது S_N2 வினைவழி முறைப்படி X^- உடன் வினையுறுகின்றது. ஓரிணைய ஆல்கைல் தொகுதி இருந்தால் S_N2 வினைவழி முறைப்படி வினை நிகழ்கின்றது. மூவிணைய ஆல்கைல் தொகுதியில் S_N1 வினைவழி முறைப்படி வினை நிகழ்கிறது.

$$R\text{-}\ddot{O}\text{-}R' + H^+ \rightarrow \left[R\text{-}\overset{\overset{H}{|}}{\ddot{O}}\text{-}R'\right]^+$$

புரோட்டனேற்றம் பெற்ற ஈதர்

தொடர்வது

(I) $\left[R\text{-}\overset{\overset{H}{|}}{\ddot{O}}\text{-}R'\right]^+ \xrightarrow{\text{slow}} R + R'OH$

$R + X \xrightarrow{\text{fast}} RX$

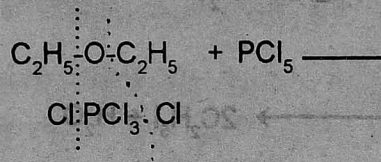
$\rightarrow S_N1$ முறை

(II) $\left[R\text{-}\overset{\overset{H}{|}}{\ddot{O}}\text{-}R'\right]^+ + X^- \longrightarrow \left[X^{\delta-}.....R.....\overset{\overset{H}{|}}{O}R'^{\delta-}\right] \rightarrow RX + R'OH$

இடைப்பட்ட நிலை S_N2 முறை

8) PCl_5 உடன் வினை

சாதாரண வெப்ப நிலையில் வினை இல்லை. சூடு செய்யும் பொழுது ஆல்கைல் ஹாலைடு உண்டாகின்றது.



$$C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + PCl_5 \longrightarrow 2C_2H_5Cl + POCl_3$$

9) அசிட்டைல் குளோரைடுடன் வினை

நீரற்ற $ZnCl_2$ முன்னிலையில் அசிட்டைல் குளோரைடுடன் வினையுற்று ஆல்க்கைல் குளோரைடு உண்டாகிறது.

$$C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + CH_3COCl \xrightarrow[\text{சூடுசெய்தல்}]{ZnCl_2} C_2H_5Cl + CH_3\text{-}COOC_2H_5$$

எதில் குளோரைடு எதில் அசிட்டேட்

மெத்தில் ஈதர் – $CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$

ஈதர்கள் தயாரிக்கப் படும் பொது முறைகளைப் பயன் படுத்தி மெத்தில் ஈதர் பெறப் படுகின்றது. மெத்தனால் வாயுவை 15 வாயு மண்டல அழுத்த நிலையில் 623 - 673° வெப்பநிலையில் அலுமினியம் பாஸ்பேட் வினைவேக மாற்றி வழியாகச் செலுத்தும் பொழுது மெத்தில் ஈதர் பெருமளவில் தயாரிக்கப் படுகின்றது.

$$2CH_3OH \xrightarrow[\text{15 வாயு மண்டல அழுத்தம்}]{\text{அலுமினியம் பாஸ்பேட்}} CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + H_2O$$

623 - 673K

இது ஒரு நிறமற்ற வாயு. இது குளிர்விக்கும் பொருளாகவும், தாழ்ந்த கொதி நிலையுள்ள கரைப்பானாகவும் பயன் படுகின்றது.

டை எத்தில் ஈதர் அல்லது எத்தில் ஈதர்

சோதனைச் சாலையில் வில்லியம் சனின் தொடர் ஈதர் ஆக்கல் முறையில் பெறப் படுகின்றது.

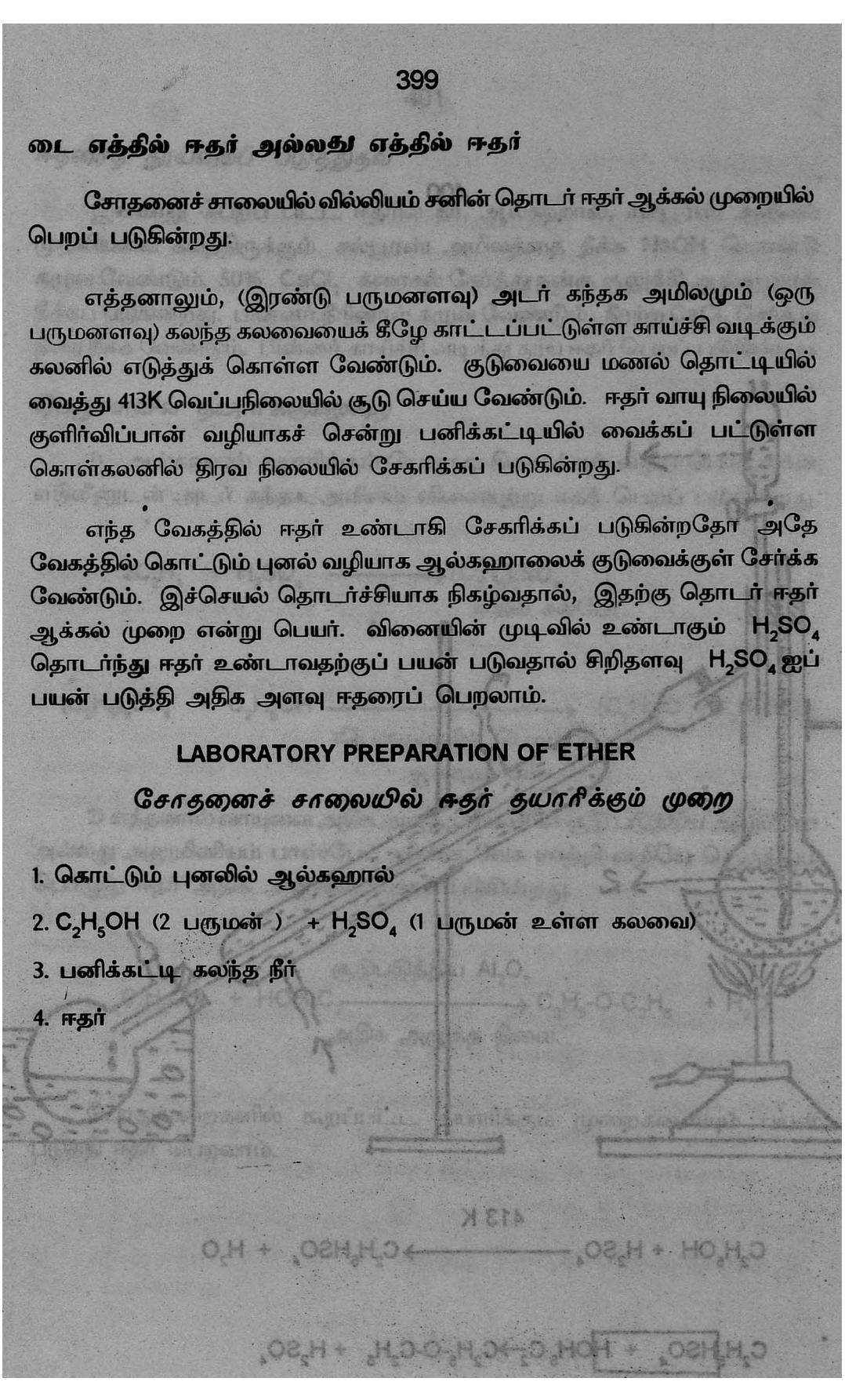
எத்தனாலும், (இரண்டு பருமனளவு) அடர் கந்தக அமிலமும் (ஒரு பருமனளவு) கலந்த கலவையைக் கீழே காட்டப்பட்டுள்ள காய்ச்சி வடிக்கும் கலனில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். குடுவையை மணல் தொட்டியில் வைத்து 413K வெப்பநிலையில் சூடு செய்ய வேண்டும். ஈதர் வாயு நிலையில் குளிர்விப்பான் வழியாகச் சென்று பனிக்கட்டியில் வைக்கப் பட்டுள்ள கொள்கலனில் திரவ நிலையில் சேகரிக்கப் படுகின்றது.

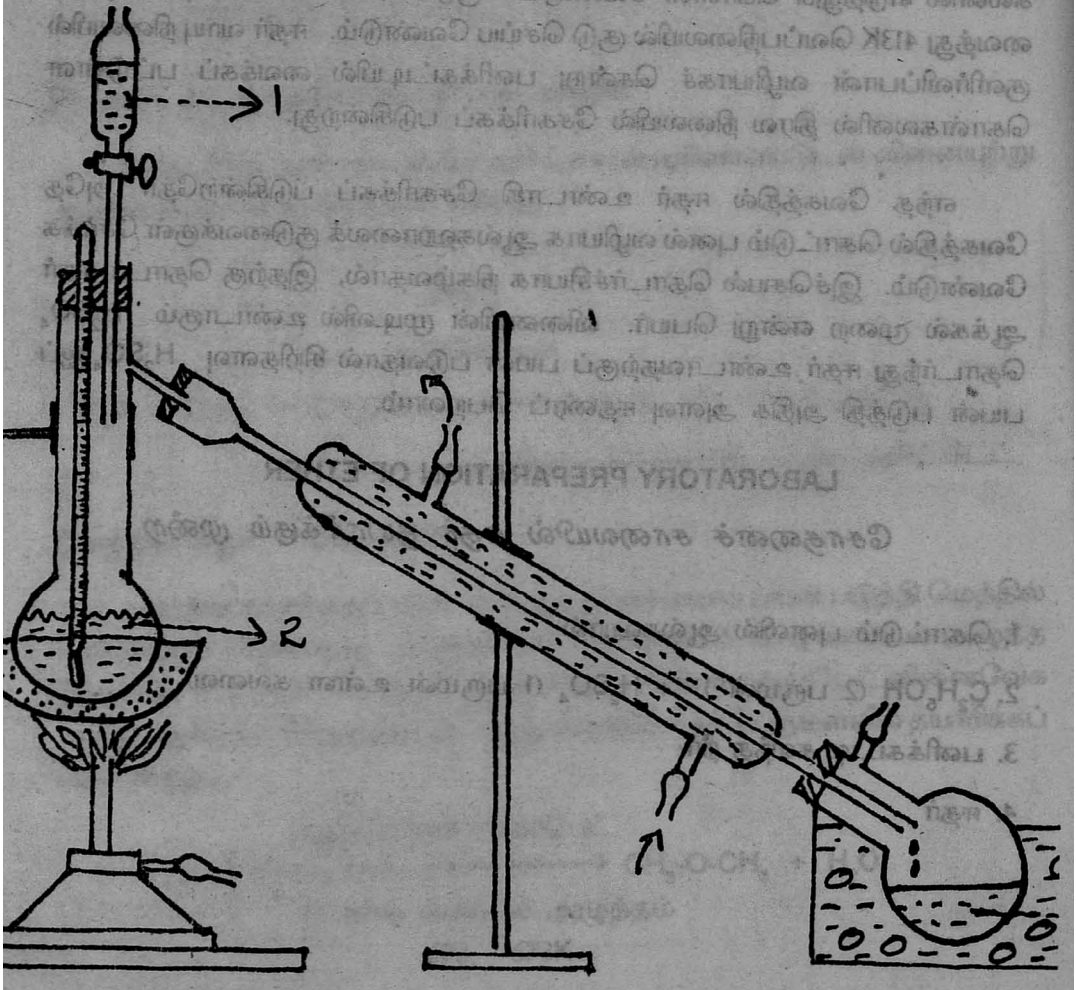
எந்த வேகத்தில் ஈதர் உண்டாகி சேகரிக்கப் படுகின்றதோ அதே வேகத்தில் கொட்டும் புனல் வழியாக ஆல்கஹாலைக் குடுவைக்குள் சேர்க்க வேண்டும். இச்செயல் தொடர்ச்சியாக நிகழ்வதால், இதற்கு தொடர் ஈதர் ஆக்கல் முறை என்று பெயர். வினையின் முடிவில் உண்டாகும் H_2SO_4 தொடர்ந்து ஈதர் உண்டாவதற்குப் பயன் படுவதால் சிறிதளவு H_2SO_4 ஐப் பயன் படுத்தி அதிக அளவு ஈதரைப் பெறலாம்.

LABORATORY PREPARATION OF ETHER

சோதனைச் சாலையில் ஈதர் தயாரிக்கும் முறை

1. கொட்டும் புனலில் ஆல்கஹால்
2. C_2H_5OH (2 பருமன்) + H_2SO_4 (1 பருமன் உள்ள கலவை)
3. பனிக்கட்டி கலந்த நீர்
4. ஈதர்





$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \xrightarrow{413\ K} C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

$$C_2H_5HSO_4 + HOH_5C_2 \rightarrow C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2SO_4$$

ஈதரைத் தூய்மைப் படுத்துதல்

இவ்வாறு பெறப் பட்ட ஈதரில் நீர், ஆல்கஹால், சல்பூரஸ் அமிலம் முதலியவை கலந்திருக்கும். சல்பூரஸ் அமிலத்தை நீக்க NaOH கொண்டு கழுவ வேண்டும். 50% $CaCl_2$ கரைசல் சேர்த்து நன்கு குலுக்கி ஆல்கஹால் நீக்கப் படுகின்றது. பின்னர் நீரினால் கழுவ வேண்டும். நீரற்ற $CaCl_2$ சேர்த்து நீரை நீக்க வேண்டும். பின்னர் காய்ச்சி வடித்து தூய ஈதர் பெறப் படுகின்றது.

பெருமளவில் தயாரிக்கும்முறை

1) ஆல்கஹால் தயாரிக்கும் பொழுது கிடைக்கும் வழிப் பொருளான எதிலீனுடன் அடர் கந்தக அமிலம் வினையுற்று ஈதர் பெறப் படுகின்றது.

$$2C_2H_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2SO_4$$

எதில் சல்பேட்

$$(C_2H_5)_2SO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)O + C_2H_5HSO_4$$

(பெருமளவில் பெறப்பட்ட ஆல்கஹால்)

2) எத்தனால் வாயுவை அதிக அழுத்தநிலையில் சூடு படுத்திய அலுமினா அல்லது அலுமினியம் பாஸ்பேட் வினை வேக மாற்றி வழியே செலுத்தும் பொழுது ஈதர் அதிக அளவில் பெறப் படுகின்றது.

$$C_2H_5OH + HOH_5C_2 \xrightarrow{\text{சூடுபடுத்திய } Al_2O_3} C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2O$$

அதிக அழுத்த நிலை

பொதுமுறைகளில் கூறப்பட்ட தயாரிக்கும் முறைகளையும் பயன் படுத்தி ஈதர் பெறலாம்.

இயல்புகள்

நிறமற்ற எளிதில் ஆவியாகும் திரவம். கொதிநிலை 34.5°C. நீரில் சிறிதளவு கரையும். எத்தனாலில் எல்லா விகிதங்களிலும் கரையும். எளிதில் தீப்பற்றி எரியும் ஈதரின் ஆவி மயக்க நிலையை உண்டாக்க வல்லது. இதன் வேதி வினைகள் முன் பகுதியில் தெளிவாக விளக்கப் பட்டுள்ளது.

ஈதரின் பயன்கள்

1. இது கிரிக்னார்டு கரணியின் வினையில் கரைப்பானாகப் பயன் படுகின்றது. மேலும் கொழுப்பு வகைப் பொருட்களுக்கும், எண்ணெய்ப் பொருட்கள், ஆல்கலாய்டுகள், ரெசின் போன்ற பொருட்களுக்கும் கரைப்பானாகப் பயன் படுகின்றது.

2. இது ஒரு மந்த திரவம். (inert liquid) பெரும் பாலான கரிமச் சேர்மங்களைக் கரைக்கும் தன்மையுடையதால் இது சாறெடுக்கும் (extraction) பொருளாகப் பயன் படுகின்றது.

3. இது தனியாகவோ அல்லது குளோரோ பார்முடன் சேர்ந்தோ மயக்கத்தைத் தரும் பொருளாகப் பயன் படுகின்றது.

4. கார்பன் டை ஆக்ஸைடு, ஈதர் கலவை -80°C வெப்பநிலையைக் கொடுப்பதால், இதை குளிர்விக்கும் பொருளாகவும் பய்ன படுத்தலாம்.

ஈதரின் வடிவமைப்பு

1. ஈதரின் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_4H_{10}O$ ஆகும்.

2. இது சோடியத்துடன் வினையுறுவதில்லை. பாஸ்பரஸ் பென்டா குளோரைடுடன் சேர்ந்து இரண்டு மூலக்கூறு ஈதைல் குளோரைடைக் கொடுக்கின்றது. ஆனால் HCl ஐக் கொடுக்க வில்லை. எனவே -OH தொகுதி ஈதரில் இல்லை எனத் தெரிகின்றது.

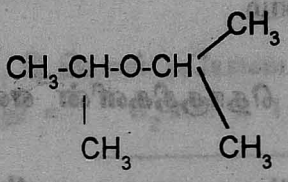
3. ஈதர், ஹைடிரோ அயோடிக் அமிலத்துடன் வெப்பப் படுத்தும் பொழுது ஈதைல் அயோடைடு மூலக்கூறுகள் இரண்டினைத் தருகின்றது. ஆகையால் ஈதரில் இரண்டு ஈதைல் தொகுதிகள் இருக்க வேண்டும். எனவே ஈதரின் அமைப்பு

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ ஆகும்.

சோடியம் ஈத்தாக்ஸைடும் ஈதைல் அயோடைடும் வினைபுரிந்து ஈதரைக் கொடுக்கின்றது. இவ்வினை மேற்கண்ட ஈதரின் வடிவமைப்பை உறுதிப் படுத்துகின்றது.

$$C_2H_5\text{-}O\text{-}Na + I H_5C_2 \longrightarrow C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + NaI$$

ஐசோபுரோப்பைல் ஈதர்



புரோப்பிலீனை 3 - 7 வாயு மண்டல அழுத்த நிலையில் 348 - 398K வெப்பநிலையில் 75% H_2SO_4 வழியாகச் செலுத்தும் பொழுது ஐசோபுரோப்பைல் ஈதர் பெறப் படுகின்றது.

$$2\,CH_3\text{-}CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{3-7 வாயு மண்டலம் 348-398K}]{75\%\ H_2SO_4} \underset{\text{ஐசோபுரோப்பைல் ஈதர்}}{(CH_3)_2CH\text{-}O\text{-}CH(CH_3)_2}$$

இம்முறையில் இரண்டு மூலக்கூறு புரோப்பிலீனுடன் ஒரு மூலக்கூறு நீர் சேர்க்கப் படுகின்றது.

இச்சேர்மம் ஒரு நிறமற்ற திரவம். கொதி நிலை 67.5°C. இது சிறிதளவு தண்ணீரில் கரையும். ஆகையால் ஈதருக்குப் பதிலாக இதைக் கரைப்பானாகப் பயன் படுத்தலாம்.

வினைல் ஈதர்

$$CH_2=CH\text{-}O\text{-}CH=CH_2$$

இது ஒரு நிறைவுறாத ஈதர் ஆகும். 2, 2' - டை குளோரோ டை எத்தில் ஈதருடன் ஆல்கஹால் கலந்த KOH சேர்த்து வினையுறச் செய்து இச்சேர்மம் பெறப் படுகின்றது.

$$2KOH + CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \xrightarrow[\text{கலந்த KOH}]{\text{ஆல்கஹால்}} CH_2{=}CH\text{-}O\text{-}CH{=}CH_2 + 2KCl + 2H_2O$$

(Cl, Cl)

2, 2' - டை குளோரோ டைஎத்தில் ஈதர்

இது ஒரு நிற மற்ற திரவம். இதன் கொதி நிலை 35° C. இதை மயக்கம் தரும் பொருளாகப் பயன் படுத்தலாம்.

மீத்தாக்சி அல்லது ஈத்தாக்சி தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையை அளவிடல்
(Estimation of the number of methoxy groups or ethoxy groups in a compound)

Zeisel's method ஜீசல் முறை

ஆல்காச்சி தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை இம்முறையில் அறியப் படுகின்றது. மூலக்கூறு எடை M கொண்ட மீத்தாக்சி சேர்மத்திலிருந்து w_1 கிராமை 57% ஹைடிரோ அயோடிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து வினையுறச் செய்யும் பொழுது மீத்தைல் அயோடைடு உண்டாகின்றது.

$$R\text{-}O\text{-}CH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I$$

இவ்வாறு கிடைக்கப் பெற்ற CH_3I உடன் ஆல்கஹால் கலந்த $AgNO_3$ சேர்க்கும் பொழுது சில்வர் அயோடைடு வீழ்படிவாகிறது. வீழ்படிவை வடிகட்டி உலர்த்தி எடை அறிய வேண்டும். இதன் எடை w_2 கிராம் ஆகும்.

$$CH_3I + AgNO_3 + H_2O \rightarrow CH_3OH + AgI + HNO_3$$

மேற்கண்ட சமன்பாட்டின் படி ஒரு மோல் சில்வர் அயோடைடு வீழ்படிவானால் சேர்மத்தில் ஒரு மீத்தாக்சி தொகுதி உள்ளது.

w_1 கி எடையுள்ள மீத்தாக்சி சேர்மத்திலிருந்து பெறப்பட்ட சில்வர் அயோடைடின் எடை = W_2 கி.

∴ 1 மூலக்கூறு எடை (M) மீத்தாக்சி சேர்மத்திலிருந்து பெறப்பட்ட சில்வர் அயோடைடு = $(w_2 \times M) / w_1$ கி.

AgI ன் மூலக்கூறு எடை = 235.

235 கிராம் சில்வர் அயோடைடு உண்டானால் சேர்மத்தில் உள்ளது = 1 மீத்தாக்சி தொகுதி

∴ $(w_2 \times M) / w_1$ கி. சில்வர் அயோடைடு உண்டானால் சேர்மத்தில் உள்ள மீத்தாக்சி தொகுதி = $\frac{w_2 \times M \times 1}{w_1 \times 235} = X$

சேர்மத்தில் உள்ள மீத்தாக்சி தொகுதி = X ஆகும்

மாதிரிக் கணக்கு

0.226 கி. எடையுள்ள மீத்தாக்சி சேர்மம் ஜீசல் முறைக்கு உட்படுத்தப் படும் பொழுது 0.626 கி. எடையுள்ள சில்வர் அயோடைடு உண்டாகிறது. மீத்தாக்சி சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடை 339 என்றால் அச்சேர்மத்திலுள்ள மீத்தாக்சி தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையைக் கண்டறிக.

0.226 கி. மீத்தாக்சி சேர்மத்திலிருந்து பெறப்பட்ட சில்வர் அயோடைடு = 0.626 கி.

∴ 339 கி. (ஒரு மூலக்கூறு) சேர்மத்திலிருந்து பெற்ற பட்ட = $\frac{0.626 \times 339}{0.226}$

$$ROCH_3 + HI \rightarrow CH_3I + ROH$$

$$CH_3I + AgNO_3 + H_2O \rightarrow AgI\downarrow + CH_3OH + HNO_3$$

AgI ன் மூலக்கூறு எடை = 235

235 கி. சில்வர் அயோடைடு உண்டானால் சேர்மத்திலுள்ள மீத்தாக்சி தொகுதி = 1

$$\frac{0.626 \times 339}{0.226}$$ கி. சில்வர் அயோடைடு உண்டானால்

சேர்மத்தில் உள்ள மீத்தாக்சி தொகுதி $= \frac{0.626 \times 339 \times 1}{0.226 \quad 235}$

$= 3.996$

= 4 மீத்தாக்சி தொகுதி

சேர்மத்தில் நான்கு மீத்தாக்சி தொகுதி உள்ளது.

அரோமேட்டிக் ஈதர்கள்

அரோமேட்டிக் ஈதர்களில் இரு வகை உண்டு. அவை

1) பீனாலிக் ஈதாகள் அல்லது அல்கா அரைல் ஈதர்.

இதற்கு உதாரணங்கள் $C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3$ அனிசோல்

$C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ பெனிட்டோல்

2) டைஅரைல் ஈதர்

$C_6H_5\text{-}O\text{-}C_6H_5$ டைபினைல் ஈதர்

அரோமேட்டிக் ஈதர்கள் தயாரிக்கப்படும் பொது முறைகள்

1) வில்லியம்சன் தொகுப்பு முறை

சோடியம் பீனாக்ஸைடுடன் எத்தனாலில் கரைத்த ஆல்கைல் ஹாலைடைச் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது ஈதர்கள் கிடைக்கின்றன.

$$C_6H_5ONa + CH_3I \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3 + NaI$$

அனிசோல்

$$C_6H_5ONa + C_2H_5I \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\text{-}O\text{-}C_2H_3 + NaI$$

பெனிட்டோல்

$$C_6H_5ONa + IH_5C_6 \rightarrow C_6H_5\text{-}O\text{-}C_6H_5 + NaI$$

டைபினைல் ஈதர்

2) காரக் கரைசல் முன்னிலையில் பீனால், ஆல்கைல் சல்பேட்டுடன் வினைபுரிந்து அரோமேட்டிக் ஈதர்களைக் கொடுக்கின்றது.

$$C_6H_5ONa + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3 + CH_3NaSO_4$$

அனிசோல்

$$C_6H_5ONa + (C_2H_5)_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5 + C_2H_5NaSO_4$$

பெனிட்டோல்

$$C_6H_5ONa + (C_6H_5)_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5\text{-}O\text{-}C_6H_5 + C_6H_5NaSO_4$$

டை பினைல் ஈதர்

3) பீனாலுடன் டையசோமீத்தேனைச் சேர்த்து வினையுறச் செய்து அனிசோல் அதிக அளவு பெறப் படுகின்றது.

$$C_6H_5\text{-}OH + CH_2N_2 \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + N_2$$

டையசோ மீத்தேன்

4) பீனால் மெத்தனால் கலவையை நீர் நீக்கியான அடர் H_2SO_4 சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது அனிசோல் உண்டாகிறது. சூடு செய்த தோரியா முன்னிலையிலும் வினையை நிகழ்த்தலாம்.

$$C_6H_5\text{-}OH + CH_3OH \xrightarrow[\text{சூடு செய்த தோரியா}]{\text{அடர்}H_2SO_4} C_6H_5O\text{-}CH_3 + H_2O$$

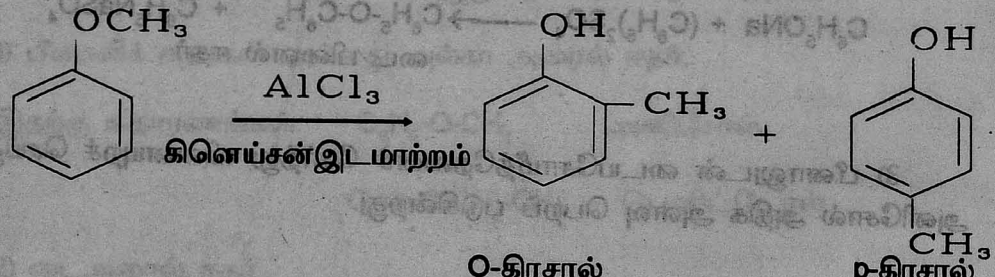
அனிசோல்

பண்புகள்

1. அனிசோல் நறுமணமுள்ள திரவம். அனிசோலும் பெனிட்டோலும் அமிலம் மற்றும் காரங்களால் பாதிக்கப் படாது. ஆனால் ஹைடிரோ அயோடிக் அமிலம் அல்லது ஹைடிரோபுரோமிக் அமிலத்தால் சிதைவுறும் தன்மை வாய்ந்தது.

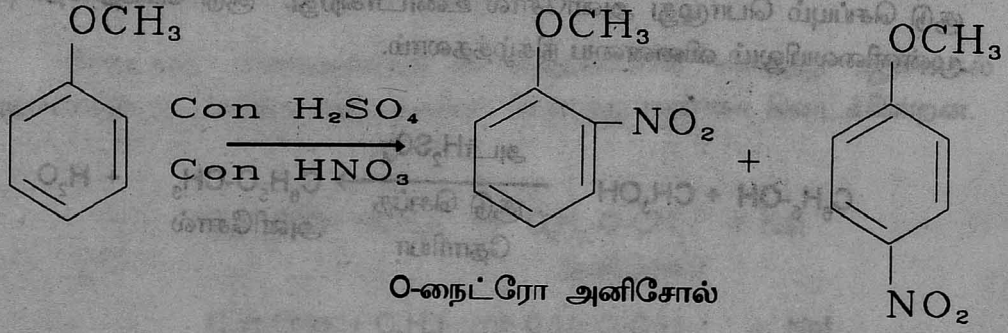
$$C_6H_5\text{-}O\text{-}CH_3 + HI \longrightarrow \underset{\text{பீனால்}}{C_6H_5OH} + CH_3I$$

2. அலுமினியம் குளோரைடு முன்னிலையில் சூடுசெய்யும் பொழுது ஆல்கைல் தொகுதி ஆர்த்தோ அல்லது பாரா இடத்திற்கு இடம் பெயருகின்றது.



O-கிரசால் p-கிரசால்

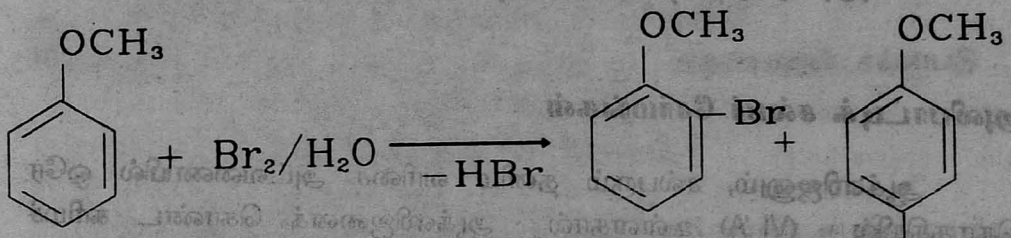
3. அரோமேட்டிக் ஈதர்கள் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடுகின்றது. ஆல்க்காக்சி தொகுதி, ஆர்த்தோ, பாரா ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதியாதலால், நைட்ரோ ஏற்றம், ஹாலஜனேற்றம் முதலியவை ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களில் நடைபெறுகின்றது.



O-நைட்ரோ அனிசோல்

p-நைட்ரோ அனிசோல்

புரோமினுடன் வினையுறும் பொழுது o, p - ஐசோமர் உண்டாகின்றது.



o-புரோமோ அனிசோல்

p-புரோமோ அனிசோல்

அனிசோலின் பயன்கள்

1. நறுமணத்தைப் பெற்றுள்ளதால் வாசனைப் பொருட்கள் தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது.

நைட்ரோ மற்றும் புரோமோ அனிசோல்கள் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்ற

13. சல்பர், பாஸ்பரஸ் சேர்மங்கள்

அலிபாட்டிக் சல்பர் சேர்மங்கள்

ஆக்ஸிஜனும், சல்பரும் தனிம வரிசை அட்வணையில் ஒரே தொகுதியில் (VI A) உள்ளதால் ஆக்ஸிஜனைக் கொண்ட கரிமச் சேர்மங்களைப் போலவே சல்பர் சேர்மங்களும் உள்ளன.

			O ||
R-OH	R-O-R	RCHO	R-C-R
ஆல்கஹால்	ஈதர்	ஆல்டிஹைடு	கீட்டோன்
R-SH	R-S-R	R-CH-S	R-C-R || S
தயோஆல்கஹால்	தயோஈதர்	தயோஆல்டிஹைடு	தயோ கீட்டோன்

இவைகளில் தயோஆல்கஹாலும், தயோஈதரும் மிக முக்கியமான சேர்மங்கள் ஆகும்.

தயோ ஆல்கஹால்கள் (or) மெர்கேப்டன்கள்

ஆல்கஹால்களின் சல்பர் பெறுதிகள் தயோ ஆல்கஹால்கள் அல்லது தயால்கள் அல்லது மெர்கேப்டன்கள் என்று அழைக்கப் படுகின்றன.

இவைகளின் அமைப்பு வாய்ப்பாடு RSH ஆகும்.

இவைகள் ஹைடிரஜன் சல்பைடின் ஆல்கைல் பெறுதிகளாகவும் கருதப் படுகின்றது. எனவே இவைகள் ஹைடிரோ சல்பைடுகள் என்றும் அழைக்கப் படுகின்றன.



ஆல்கஹால் ஹைடிரஜன் சல்பைடு

தயோ ஆல்கஹால் (or)

ஆல்கைல் ஹைடிரோ சல்பைடு

தயோ ஆல்கஹால்கள் எளிதில் மெர்க்குரிக் ஆக்ஸைடுடன் வினையுற்று மெர்க்குரி உப்புக்களைக் கொடுப்பதால் இவைகள் ஆல்கைல் மெர்கேப்டன்கள் என்றும் அழைக்கப் படுகின்றன. (Mercaptans = Mercury Catching)

பெயரிடுதல்

இவைகளின் பொதுப் பெயர் ஆல்கைல் தயோ ஆல்கஹால் அல்லது ஆல்கைல் மெர்கேப்டன்கள் ஆகும். I.U.P.A.C முறையில் பெயரிடும் பொழுது ஆல்கேனின் பின்னால் தயோல் என்று முடிக்க வேண்டும்.

அமைப்பு வாய்ப்பாடு	பொதுப்பெயர்	I.U.P.A.C பெயர்
RSH	ஆல்கைல் மெர்கேப்டன் (or) ஆல்கைல் தயோ ஆல்கஹால்	(Alkanethiol) ஆல்கேன் தயோல்
CH_3SH	மெத்தில் மெர்கேப்டன் (or) மெத்தில் தயோஆல்கஹால்	Methanethiol மீத்தேன் தயோல்
C_2H_5SH	எத்தில் மெர்கேப்டன் (or) எத்தில் தயோஆல்கஹால் (or) தயோ ஆல்கஹால்	Ethanethiol ஈத்தேன் தயோல்
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-SH$	ஐசோபுயூட்டைல் மெர்கேப்டன் (or) ஐசோ புயூட்டைல் தயோ ஆல்கஹால்	2-methyl propanethiol 2- மீத்தைல் புரோப்பேன் தயோல்

இவைகள் விரும்பத் தகாத மணத்தைப் பெற்றுள்ளது.

இவைகளின் கொதி நிலை மற்றும் நீரில் கரையும் திறன் ஆல்கஹாலை விடக் குறைவு.

வேதிப்பண்புகளில் இவை ஆல்கஹாலை ஒத்துள்ளன. கீழ்க் கண்ட இரு வினைகளில் மட்டும் ஆல்கஹாலினின்றும் வேறுபடுகின்றது.

1. அமிலத் தன்மை - தயோ ஆல்கஹால்கள், ஹைடிரஜன் சல்பைடின் (வீரியம் குறைந்த அமிலம்) பெறுதியாதலால், வீரியம் குறைந்த அமிலமாகச் செயல் படுகின்றது.

$$C_2H_5SH \rightleftharpoons C_2H_5S^- + H^+$$

எனவே வீரியம் மிகுந்த காரத்துடன் (NaOH, KOH) வினையுற்று அதன் உப்பைத் தருகின்றது. ஆல்கஹால்கள், நடுநிலைத்தன்மை கொண்ட நீரின் பெறுதியாதலால், நடுநிலைத்தன்மை வாய்ந்தவை.

2. ஆக்ஸிஜனேற்றம் - ஈரிணை திறன் கொண்ட சல்பர் + 6 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைக்கு மாறும் தன்மை வாய்ந்ததால் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து சல்போனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றது.

ஆல்கஹாலை ஒத்த வேதி வினைகள்

3. சோடியத்துடன் வினை - உலோகத்துடன் வினையுற்று ஹைடிரஜனை வெளியேற்றுகின்றது.

$$C_2H_5SH \rightarrow \underset{\text{சோடியம்}}{C_2H_5S^-Na} + H_2$$

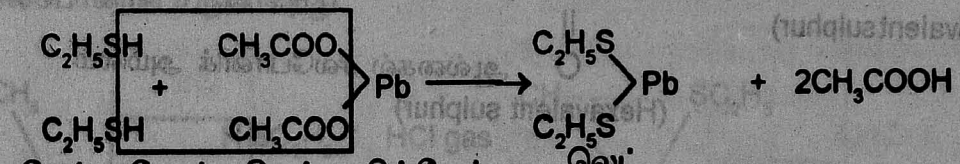
மெர்கேப்டைடு

இவைகள் கார உலோகத்தின் உப்பாதலால் $[RS]^-Na^+$ நீரினால் சிதைவடைகின்றது.

$$C_2H_5SNa + H_2O \rightarrow C_2H_5SH + NaOH$$

குறைந்த மூலக்கூறு எடையுள்ள ஆல்கேன் தயால்களுக்கு இவ்வினை மீளும்தன்மை (Reversible) வாய்ந்தது.

4. உப்புக்கள் உண்டாதல் - உலோக உப்புக் கரைசலுடன் வினையுற்று மெர்கேப்டைடுகளைக் கொடுக்கின்றது.



ஈதேன் தயோல் லெட் அசிட்டேட் லெட் மெர்கேப்டைடு

உலோக ஆக்ஸைடுடன் வினையுற்று மெர்கேப்டைடு உண்டாகிறது.

$$C_2H_5SH + HgO \rightarrow (C_2H_5S)_2Hg + H_2O$$

மெர்க்குரி மெர்கேப்டைடு

5. தயோல் எஸ்டர்கள் உருவாதல் - கனிம அமிலங்கள் முன்னிலையில் அசிட்டிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது தயோல் எஸ்டர்கள் உண்டாகின்றன.

$$CH_3COOH + HSC_2H_5 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3\text{-}CO\text{-}S\text{-}C_2H_5 + H_2O$$

எத்தில் தயோ அசிட்டேட் (தயோல் எஸ்டர்)

6. ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைதல் - ஆக்ஸிஜனேற்றக் கரணியின் தன்மையைப் பொருத்து வெவ்வேறு விளைபொருட்கள் உண்டாகின்றது.

1) வீரியம் குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்றிகளான காற்று, H_2O_2 இவைகளால், டை ஆல்கைல் டை சல்பைடாக மாறுகின்றது.

$$2C_2H_5SH + H_2O_2 \rightarrow C_2H_5\text{-}S\text{-}S\text{-}C_2H_5 + 2H_2O$$

டைஎத்தில்டைசல்பைடு

2) வீரியம் மிகுந்த ஆக்ஸிஜனேற்றியான நைட்ரிக் அமிலத்தால் சல்போனிக் அமிலமாக மாறுகின்றது.

$$R\text{-}SH + 3[O] \xrightarrow{HNO_3} R\text{-}S(=O)_2\text{-}OH$$

(bivalent sulphur) → (Hexavalent sulphur)

ஆல்கைல் சல்போனிக் அமிலம்

7. ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன்களுடன் வினை - கார்போனைல் சேர்மங்களான ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன்களுடன் HCl வாயு முன்னிலையில் குறுக்க வினையில் ஈடுபட்டு மெர்காப்டாலையும் (mercaptals) மெர்கேப்டோலையும் (mercaptols) கொடுக்கின்றது.

$$CH_3\text{-}C(=O)\text{-}H + 2HSC_2H_5 \xrightarrow{HCl} CH_3\text{-}C(H)(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

அசிட்டால்டிஹைடு — டைஎத்தில்மெத்தில் மெர்காப்டால் (diehtylmethyl mercaptal)

$$(CH_3)_2C=O + 2HSC_2H_5 \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

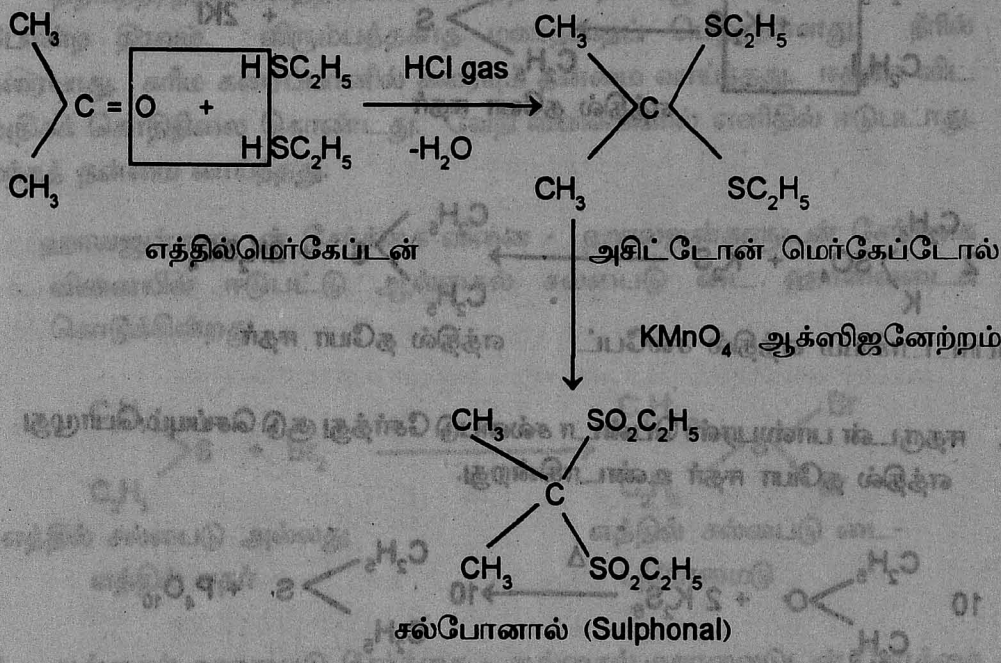
அசிட்டோன் — டைஎத்தில் டை மெத்தில் மெர்கேப்டோல் Diethyldimethyl mercaptol

மெர்கேப்டனின் பயன்கள்

1. விரும்பத்தகாத மணத்தைப் பெற்றுள்ளதால், இயற்கை வாயுடன் மெர்கேப்டனைக் கலந்து வாயுக் குழாய்களில் ஏற்படும் கசிவைக் கண்டறியப் பயன் படுத்துகின்றனர்.
2. தொட்டிச் சாயங்கள் தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது.
3. கிப்னாடிசத்திற்கு (Hypnotics) பயன் படும் சல்போனால் மெர்கேப்டனிலிருந்து பெறப் படுகின்றது.

சல்போனால் (Sulphonal)

அசிட்டோனையும் எத்தில் மெர்க்காப்டனையும் HCl வாயு முன்னிலையில் குறுக்க வினைக்கு உட்படுத்திக் கிடைக்கும் அசிட்டோன் மெர்க்காப்டோலை $KMnO_4$ ஆல் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்தால் சல்போனால் உருவாகிறது.

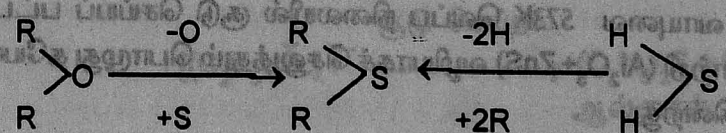


சல்போனால் (Sulphonal)

இது ஒரு நிறமற்ற படிகம். இதன் உருகுநிலை 400K . சூடான் நீரில் கரையும் தன்மை வாய்ந்தது. இது தூக்கமருந்தாகப் பயன் படுகின்றது.

தயோ ஈதர்கள் அல்லது ஆல்கைல் சல்பைடுகள்

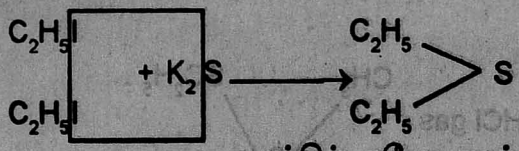
ஈதரை ஒத்த சல்பர் சேர்மங்கள் தயோ ஈதர்கள் எனப்படும். ஹைடிரஜன் சல்பைடின் இரண்டு ஹைடிரஜன்களும் ஆல்கைல் தொகுதியால் பதிலீடு அடைந்த சேர்மங்களாகவும் கருதலாம்.



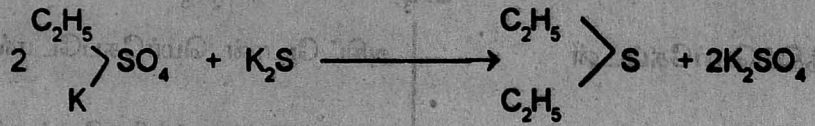
ஈதர் தயோஈதர் அல்லது ஹைடிரஜன் சல்பைடு
டை ஆல்கைல் சல்பைடு

தயாரிக்கப் படும் பொது முறைகள்

1. ஆல்கைல் ஹாலைடு அல்லது பொட்டாசியம் ஆல்கைல் சல்பேட்டை பொட்டாசியம் சல்பைடுடன் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது தயோ ஈதர் பெறப் படுகின்றது.

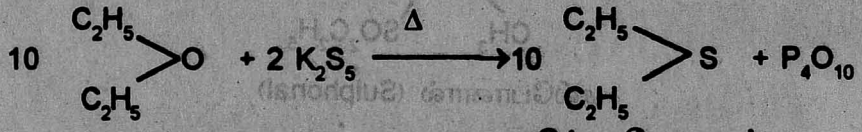


எத்தில் தயோ ஈதர்



பொட்டாசியம் எத்தில் சல்பேட் எத்தில் தயோ ஈதர்

2. ஈதருடன் பாஸ்பரஸ் பென்டா சல்பைடு சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது எத்தில் தயோ ஈதர் உண்டாகின்றது.



எதில் தயோ ஈதர்

3. ஆல்கைல் ஹாலைடை சோடியம் மெர்கேப்டைடுடன் சேர்த்து (வில்லியம் சன் தொகுப்பு முறை) வினையுறச் செய்து தயோ ஈதர் பெறப் படுகின்றது.



சோடியம் மெர்கேப்டைடு சூடுசெய்தல் எத்தில் தயோ ஈதர்

4. மெர்கேப்டன் வாயுவை 573K வெப்ப நிலையில் சூடு செய்யப் பட்ட வினைவேக மாற்றி (Al_2O_3+ZnS) வழியாகச் செலுத்தும் பொழுது தயோ ஈதர் உண்டாகின்றது.

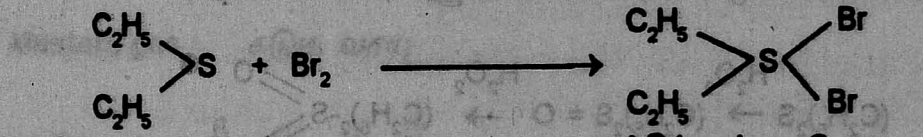
$$2RSH \xrightarrow[573K]{Al_2O_3 + ZnS} R\text{-}S\text{-}R + H_2S$$

தயோ ஈதர்

தயோ ஈதரின் பண்புகள்

நிறமற்ற, நடுநிலைத்தன்மை வாய்ந்த எளிதில் ஆவியாகும் எண்ணெய் போன்ற திரவம். விரும்பத்தகாத மணத்தைப் பெற்றுள்ளது. நீரில் கரையாது. கரிம கரைப்பானில் கரையும் தன்மை வாய்ந்தது. ஈதரை விட அதிக் கொதிநிலை கொண்டது. வேதி வினைகளில் எளிதில் ஈடுபடாது. மந்தத் தன்மை வாய்ந்தது.

1. ஹாலஜன்களுடன் சேர்க்கை வினை - ஹாலஜன்களுடன் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபட்டு ஆல்கைல் சல்பைடு டை ஹாலைடைக் கொடுக்கின்றது.



எத்தில் சல்பைடு அல்லது எத்தில் ஈதர்

எத்தில் சல்பைடு டை-புரோமைடு

2. ஆல்கைல் ஹாலைடு சேர்க்கை - ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபட்டு சல்போனியம் உப்பைக் கொடுக்கின்றது.

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5I \rightarrow [(C_2H_5)_3S^+:]\ I^-$$

ட்ரை ஈதைல் சல்போனியம் அயோடைடு

இதைச் சூடு செய்யதால் சிதைவுறுகின்றது.

$$[(C_2H_5)_3\overset{+}{S}:]\ I^- \xrightarrow{\text{சூடு செய்தல்}} (C_2H_5)_2S + C_2H_5I$$

ஆல்கைல் சல்பைடு

சல்போனியம் அயோடைடு ஈரம் கலந்த Ag_2O உடன் வினையுற்று சல்போனியம் ஹைடிராக்ஸைடைக் கொடுக்கின்றது. இதைச் சூடு செய்தால் தயோ ஈதரும் ஆல்கீனும் உண்டாகின்றன.

$$[(C_2H_5)_3\overset{+}{S}:]\bar{I} + AgOH \rightarrow [(C_2H_5)_3\overset{+}{S}:]OH^{-} + AgI$$

ட்ரை ஈதைல் சல்போனியம் ஹைடிராக்ஸைடு

$$[(C_2H_5)_3\overset{+}{S}:]OH^{-} \xrightarrow{\text{சூடு செய்தல்}} (C_2H_5)_2S + C_2H_4 + H_2O$$

ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைதல் - தூய அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைந்த H_2O_2, $KMnO_4$, HNO_3, குளோரின் நீர் போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றக் காரணிகளால் தயோ ஈதர் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து முதலில் சல்போக்ஸைடும் பின்னர் சல்போனும் உண்டாகின்றன.

$$(C_2H_5)_2S \xrightarrow{H_2O_2} (C_2H_5)_2S=O \xrightarrow{H_2O_2} (C_2H_5)_2-S(=O)_2$$

டை ஈத்தைல் சல்போக்ஸைடு
Diethylsulphoxide

டை ஈதைல் சல்போன்
Diethylsulphone

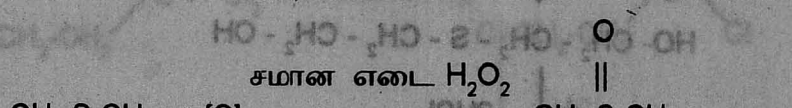
4. நீராற் பகுத்தல் - காரக் கரைசலுடன் சூடு செய்யும் பொழுது நீராற் பகுக்கப் பட்டு ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றது

$$C_2H_5\text{-}S\text{-}C_2H_5 \xrightarrow{H_2O} 2C_2H_5OH + H_2S$$

ஹைடிரஜன் சல்பைடின் டை எஸ்டரே ஆல்கைல் சல்பைடு என இவ்வினையின் மூலம் உறுதியாகின்றது.

டை மீத்தைல் சல்பாக்ஸைடு (Dimethyl sulphoxide DMSO)

முனைவுள்ள மற்றும் முனைவற்ற சேர்மங்களைக் கரைக்க இது ஒரு சிறந்த கரைப்பானாகச் செயல் படுகின்றது. S_N2 வினை நிகழவும் ஒரு சிறந்த ஊடகமாகப் பயன் படுகின்றது. இது திசுக்கள் மூலம் ஊடுருவும் தன்மை கொண்டதால் வலி நிவாரணியாகவும் பயன் படுகின்றது. டை மெத்தில் ஈதரை ஒரு சமான எடையுள்ள H_2O_2 ஆல் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்யும் பொழுது DMSO உண்டாகிறது.



டைமெத்தில் ஈதர் அல்லது டைமீத்தைல் சல்பாக்ஸைடு

சோடியம் மெட்டாபெர்
அயோடேட்

Mustard gas கடுகு வாயு

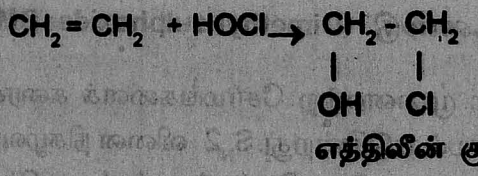
β α α' β'
Cl-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-Cl

β, β' டை குளோரோ டை ஈத்தைல் சல்பைடு
(β, β' - dichlorodiethyl sulphide)

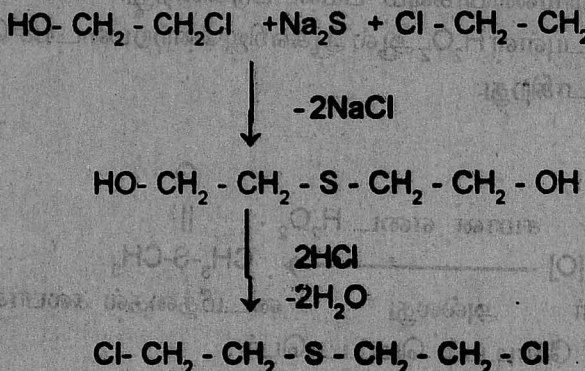
முதல் உலகப் போரில் (1914 - 18) இந்த நச்சு வாயு கடுகு வாயு என்ற பெயரில் பயன் படுத்தப் பட்டது.

தயாரிக்கப் படும் முறை

1) ஜெர்மன் நாட்டில் முதன்முதலில் எத்தலீனிலிருந்து இச்சேர்மம் தயாரிக்கப் பட்டது. எத்திலீன், ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலத்துடன் வினையுற்று எத்திலீன் குளோரோ ஹைடிரினைக் கொடுக்கின்றது. பின்னர் இதை Na_2S உடன் வினையுறச் செய்து கிடைக்கும் சேர்மத்தை HCl உடன் வினையுறச் செய்யும் பொழுது கடுகு வாயு பெறப் படுகின்றது.

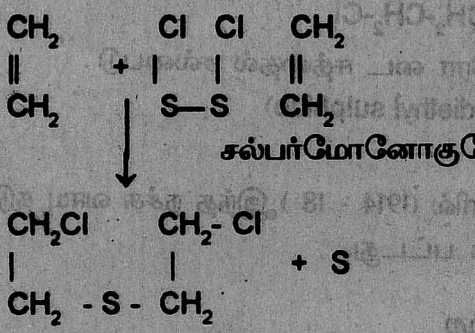


எத்திலீன் குளோரோஹைடிரின்



கடுகு வாயு

2. அமெரிக்காவில், சல்பர்மோனோ குளோரைடு எத்திலீனுடன் வினையுறச் செய்து கடுகுவாயு பெறப் பட்டது.



சல்பர்மோனோகுளோரைடு

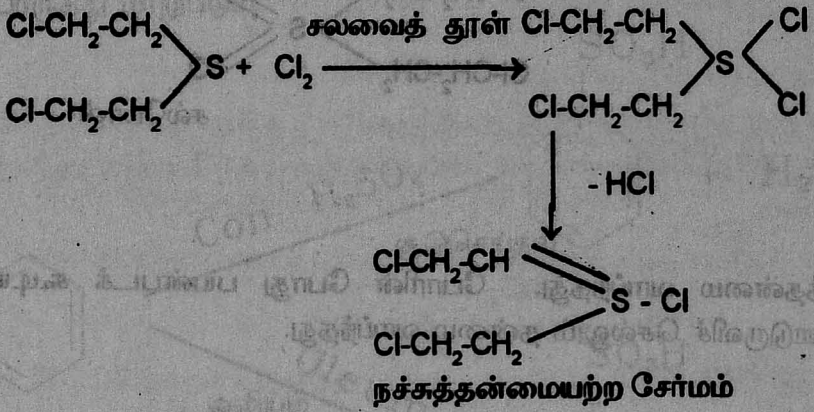
Mustard Gas

பண்புகள்

இது எண்ணெய் போன்ற திரவம். கொதிநிலை 215°C. சிறிய கூட்டிலிருந்து உடைந்து சிதறும் பொழுது ஆவியாக மாறுகின்றது. தோலின் மேல் தீப்புண்ணைப் போன்ற காயத்தை ஏற்படுத்தும் தன்மை வாய்ந்தது. நுரையீரல், மூச்சுக் குழாய்களைக் கடுமையாகப் பாதிப்பதால் மரணம் ஏற்படச் செய்கின்றது.

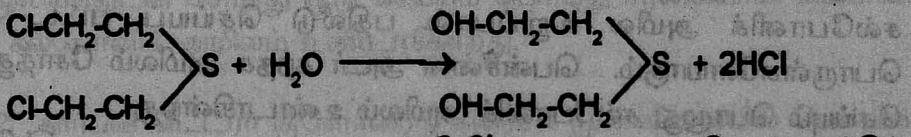
வேதிப்பண்புகள்

1. குளோரினுடன் வினையுறும் பொழுது நச்சுத்தன்மையற்ற சேர்மமாக மாறுகின்றது. எனவே கடுகுவாயுவின் நச்சுத்தன்மையைப் போக்க வேண்டுமெனில் எளிதில் குளோரினை வெளியேற்றும் சலவைத் தூளுடன் வினையுறச் செய்ய வேண்டும்.



நச்சுத்தன்மையற்ற சேர்மம்

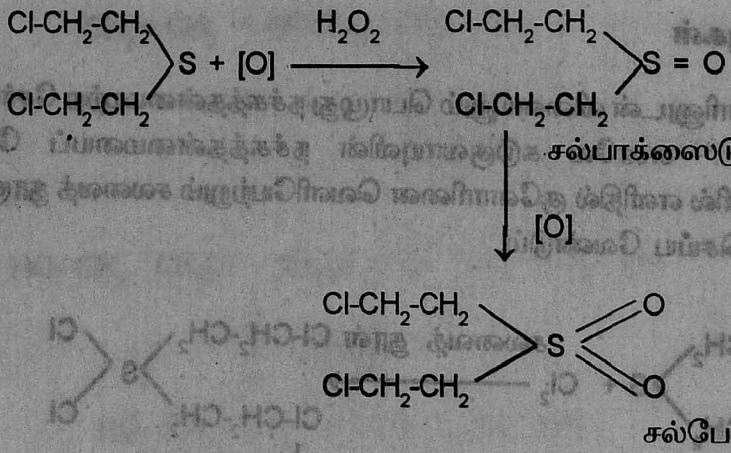
2. நீராற் பகுத்தல் - நீருடன் வினையுறும் பொழுது இச்சேர்மத்திலுள்ள குளோரின் எளிதில் நீராற்பகுக்கப் பட்டு ஹைடிராக்சி சேர்மமாக மாறுகின்றது.



கடுகு வாயு

β, β' டைஹைடிராக்சி - டை எத்தில் சல்பைடு

3. ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல் - H_2O_2 அல்லது $KMnO_4$ ஆல் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைந்து முதலில் சல்பாக்ஸைடும் பின்னர் சல்போனும் உண்டாகின்றன.



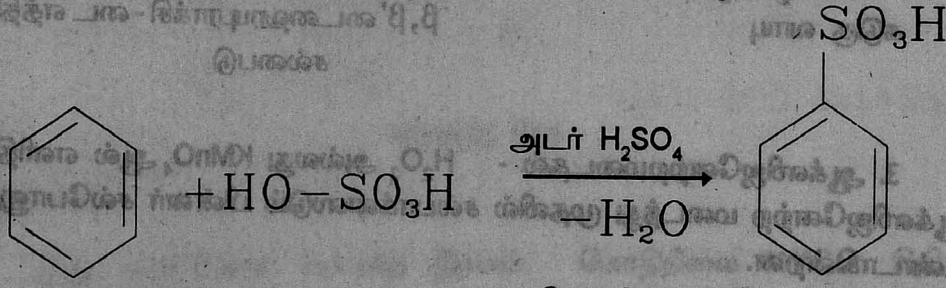
பயன்கள்

நச்சுத்தன்மை வாய்ந்தது. போரின் போது பயன்படக் கூடியது. ரப்பரை ஊடுருவிச் செல்லும் தன்மை வாய்ந்தது.

Aromatic sulphonic acids

அரோமேட்டிக் சல்போனிக் அமிலங்கள்

சல்போனிக் அமிலங்கள் என்பவை, ஹைடிரோ கார்பனிலிருந்து ஒன்று அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஹைடிரஜன் அணுக்களுக்குப் பதில் சல்போனிக் அமில உறுப்பால் பதிலீடு செய்யப் பட்ட சார்புப் பொருள்களேயாகும். பென்சீனை அடர் கந்தக அமிலம் சேர்த்துச் சூடு செய்யும் பொழுது சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகின்றது.

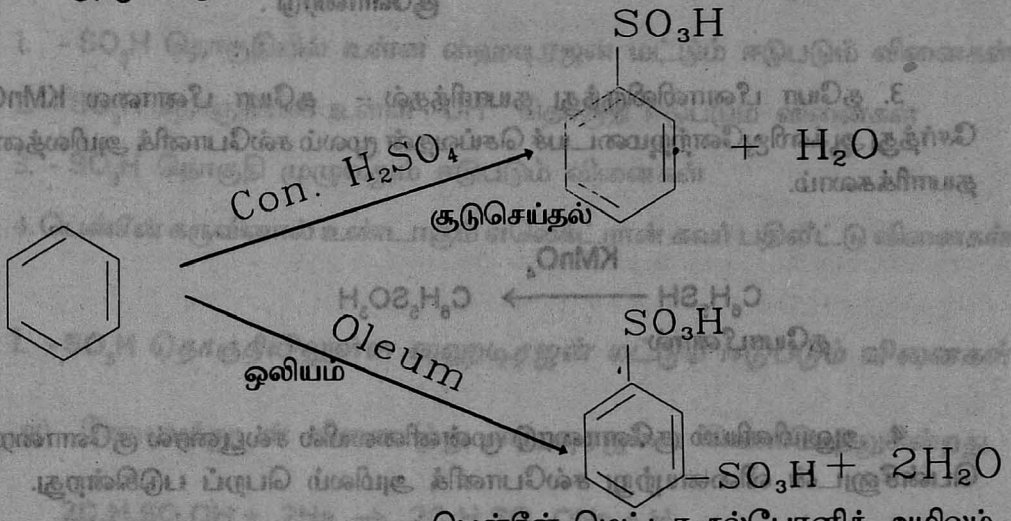


பென்சீன் சல்போனிக் அமிலம்

பென்சீனில் உள்ள ஹைடிரஜன், $-SO_3H$ தொகுதியால் பதிலீடு அடையும் வினைக்கு சல்போனேற்றம் என்று பெயர்.

பென்சீன் சல்போனிக் அமிலம் தயாரிக்கும் முறைகள்

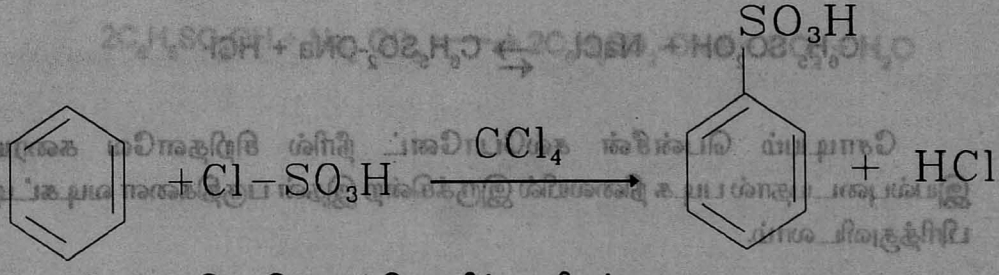
1. பென்சீனுடன் அடர் கந்தக அமிலம் சேர்த்து சூடுசெய்யும் பொழுது பென்சீன் சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகின்றது. அடர் H_2SO_4க்குப் பதிலாக ஓலியம் பயன் படுத்தும் பொழுது பென்சீன் டைசல்போனிக் அமிலம் உண்டாகின்றது. சல்போனிக் அமிலத் தொகுதி பென்சீனுடன் இணையும் எண்ணிக்கை, வெப்பநிலையையும், கந்தக அமிலத்தின் அடர்வையும் பொருத்து மாறுபடும்.



பென்சீன் மெட்டா சல்போனிக் அமிலம்

ஓலியத்துடன் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது சீர்மையான பென்சீன் ட்ரை சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகின்றது.

2. கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு கரைசல் முன்னிலையில் பென்சீன், குளோரோ சல்போனிக் அமிலத்துடன் வினையுற்று பென்சீன் சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகின்றது.



பென்சீன் குளோரோ சல்போனிக் அமிலம்

குளோரோ சல்போனிக் அமிலம் ஒரு மூலக்கூறு எடுத்துக் கொண்டால் தான் பென்சீன் சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகும. குளோரோ சல்போனிக் அமிலத்தின் அளவு அதிகரித்தால் பென்சீன் சல்போனைல் குளோரைடு உண்டாகின்றது.

$$C_6H_6SO_3H + ClSO_3H \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + H_2SO_4$$

பென்சீன் சல்போனைல் குளோரைடு

3. தயோ பீனாலிலிருந்து தயாரித்தல் - தயோ பீனாலை $KMnO_4$ சேர்த்து ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்வதன் மூலம் சல்போனிக் அமிலத்தை தயாரிக்கலாம்.

$$C_6H_5SH \xrightarrow{KMnO_4} C_6H_5SO_3H$$

தயோபீனால்

4. அலுமினியம் குளோரைடு முன்னிலையில் சல்பூரைல் குளோரைடு பென்சீனுடன் வினையுற்று சல்போனிக் அமிலம் பெறப் படுகின்றது.

$$C_6H_6 + SO_2Cl_2 \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + HCl$$

சல்போனிக் அமிலங்கள் நீரில் அதிக அளவு கரையும் இயல்புடையனவாதலால் இவற்றைப் படிகமாக்கிப் பிரித்தெடுப்பது எளிதான செயல் அல்ல. சல்போனேற்றக் கலவையுடன் பூரித NaCl கரைசல் சேர்த்து கலக்கும் பொழுது கீழ்க்காணும் சமநிலை அடைகின்றது.

$$C_6H_5SO_2OH + NaCl \rightleftarrows C_6H_5SO_2\text{-}ONa + HCl$$

சோடியம் பென்சீன் சல்போனேட் நீரில் சிறிதளவே கரையும் இயல்புடையதால் படிக நிலையில் இருக்கின்ற இதன் பகுதிகளை வடிகட்டிப் பிரித்துவிடலாம்.

பண்புகள்

சல்போனிக் அமிலங்கள் படிக வடிவுள்ளவை. நீரில் எளிதில் கரையக் கூடிய திடப் பொருள். இவைகட்குத் திட்டமான உருகு நிலை கிடையாது. காற்றுப் பட்டால் நீர் கசியும் தன்மையுள்ளவை. (hygroscopic) இவை ஆவியாகாத திடப் பொருள்.

வேதிவினைகள் கீழ்வருமாறு வகைப் படுத்தப் படுகின்றது.

1. $-SO_3H$ தொகுதியில் உள்ள ஹைடிரஜன் மட்டும் ஈடுபடும் வினைகள்
2. $-SO_3H$ தொகுதியில் உள்ள -OH தொகுதி ஈடுபடும் வினைகள்
3. $-SO_3H$ தொகுதி முழுவதும் ஈடுபடும் வினைகள்
4. பென்சீன் கருவினால் உண்டாகும் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள்

1. $-SO_3H$ தொகுதியிலுள்ள ஹைடிரஜன் மட்டும் ஈடுபடும் வினைகள்

அ) சோடியத்துடன் வினையுற்று ஹைடிரஜனை வெளியேற்றுகின்றது.

$$2C_6H_5SO_2OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5SO_2\text{-}ONa + H_2$$

சோடியம் பென்சீன் சல்போனேட்

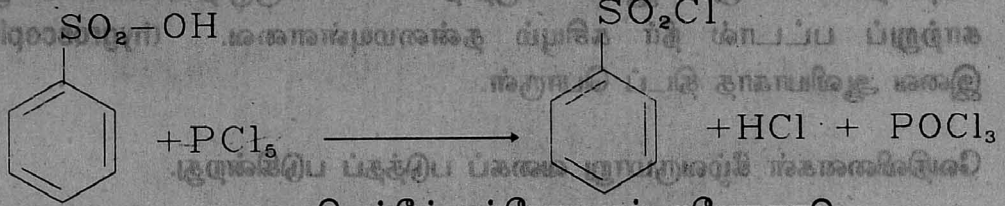
ஆ) வீரியமிக்க அமிலமாதலால் NaOH, Na_2CO_3 இவைகளுடன் வினையுற்று உப்புக்களைக் கொடுக்கின்றது.

$$C_6H_5SO_2OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5SO_2\text{-}ONa + H_2O$$

$$2C_6H_5SO_2OH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2C_6H_5SO_2\text{-}ONa + CO_2 + H_2O$$

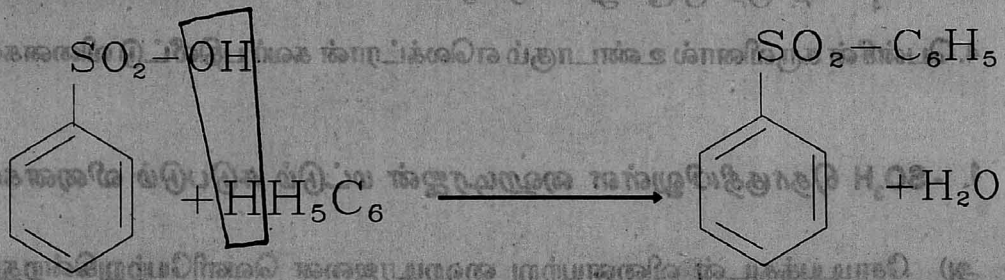
2. $-SO_3H$ தொகுதியிலுள்ள $-OH$ தொகுதி ஈடுபடும் வினைகள்

இ) PCl_5 உடன் வினையுறும் பொழுது சல்போனைல் குளோரைடு உண்டாகின்றது.



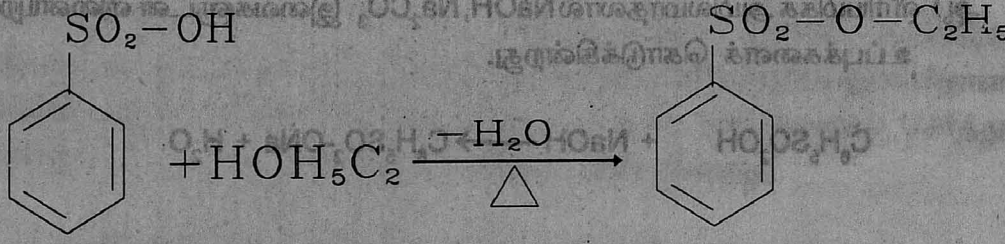
பென்சீன் சல்போனைல் குளோரைடு

ஈ) பென்சீனுடன் வினையுறும் பொழுது நடுநிலைப் பொருளான சல்போன்களைக் கொடுக்கின்றது.



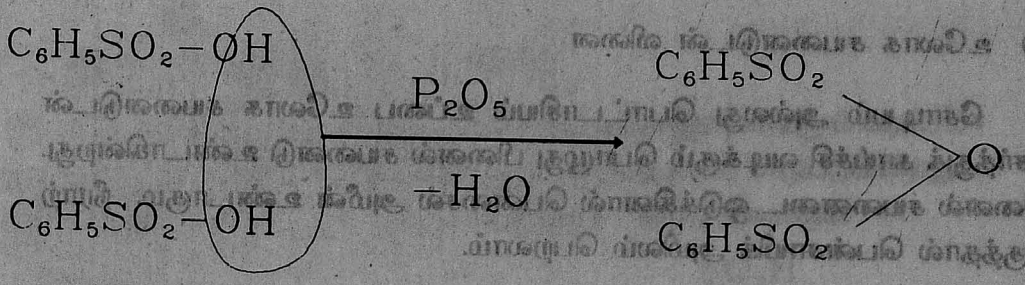
சல்போன்

உ) ஆல்கஹாலுடன் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது எஸ்டர்கள் உண்டாகின்றன.



ஈதைல் பென்சீன் சல்போனேட்

ஊ) பாஸ்பரஸ் பென்டாக்ஸைடுன் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது நீர் நீக்கம் அடைந்து அன்ஹைடிரைடைக் கொடுக்கின்றது.

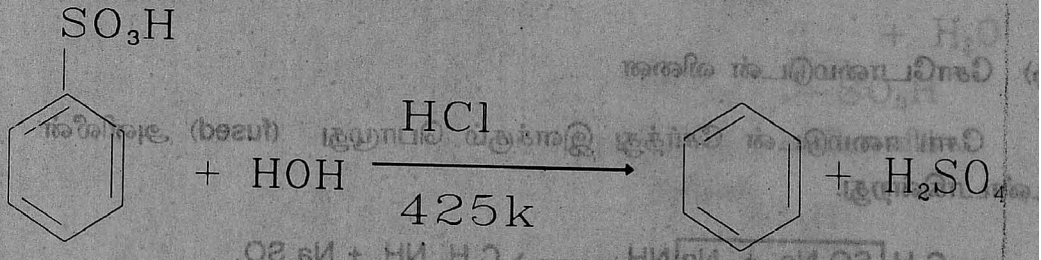


சல்போனிக் அன்ஹைறைடு ரைடு

3. $-SO_3H$ தொகுதி முழுவதும் ஈடுபடும் வினைகள்

சல்போனேற்ற வினை ஒரு மீளும் வினையாதலால் $-SO_3H$ தொகுதி எளிதில் நீக்கப் படுகின்றது. எனவே பல கரிமச் சேர்மங்களின் தொகுப்பில் பென்சீன் சல்போனிக் அமிலம் பயன் படுகின்றது.

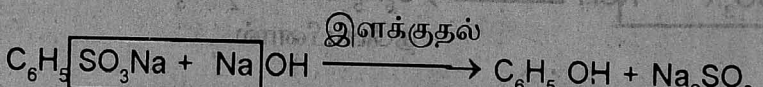
எ) நீராற் சிதைத்தல் - நீர்த்த HCl or H_2SO_4 சேர்த்து ஒரு மூடிய கலனில் 425 - 475K வெப்ப நிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது $-SO_3H$ தொகுதி முழுவதுமாக ஹைடிரஜன் அணுவால் நீக்கப் படுகின்றது.



இவ்வாறு $-SO_3H$ தொகுதி பென்சீன் கருவிலிருந்து பிரிக்கும் முறைக்குச் சல்போனேட் அகற்றல் (desulphonation) என்று பெயர்.

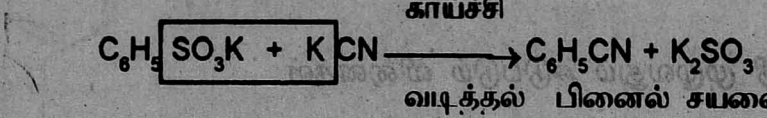
ஏ) திட KOH or NaOH உடன் இளக்குதல்

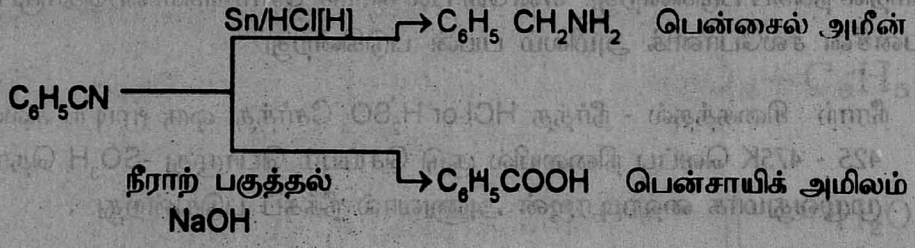
பென்சீன் சல்போனிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பை சேர்த்து இளக்கும் பொழுது (fused) பீனால் உண்டாகின்றது.



ஓ) உலோக சயனைடுடன் வினை

சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் உப்பை உலோக சயனைடுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது பினைல் சயனைடு உண்டாகின்றது. பினைல் சயனைடை ஒடுக்கினால் பென்சைல் அமீன் உண்டாகும. நீராற் பகுத்தால் பென்சாயிக் அமிலம் பெறலாம்.





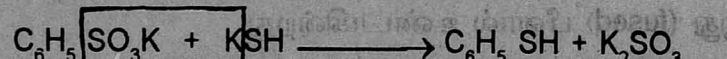
ஓ) சோடோமைடுடன் வினை

சோடாமைடுடன் சேர்த்து இளக்கும் பொழுது (fused) அனிலீன் உண்டாகின்றது.



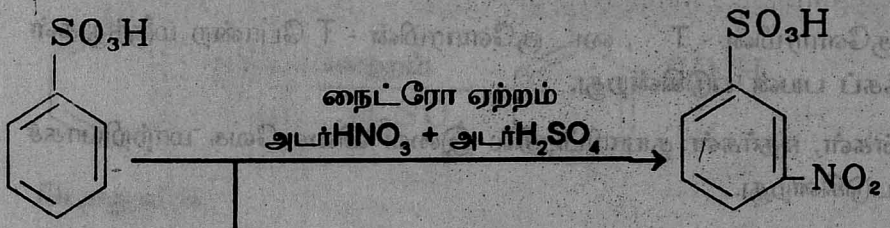
ஓள) பொட்டாசியம் ஹைடிரஜன் சல்பைடுடன் வினை

பொட்டாசியம் பென்சீன் சல்போனேட்டை பொட்டாசியம் ஹைடிரஜன் சல்பைடுடன் சேர்த்து இளக்கும் பொழுது தயோபீனால் உண்டாகின்றது

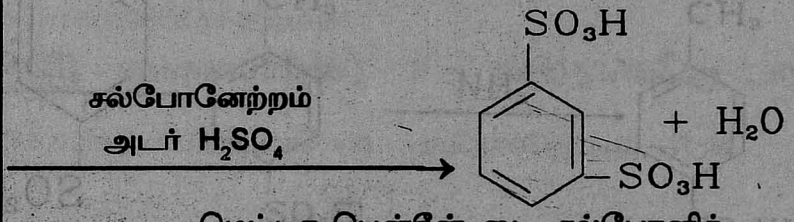


4) பென்சீன் கருவிற்கான வினைகள்

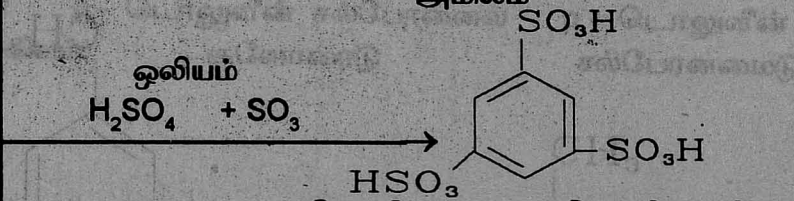
மற்ற ஆரோமேட்டிக் சேர்மங்களைப் போலவே இச்சேர்மமும் நைட்ரோ ஏற்றம், சல்போனேற்றம், ஹாலஜனேற்ற வினைகளில் ஈடுபடுகின்றது C_6H_5. தொகுதி மெட்டா ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதியாகும்.



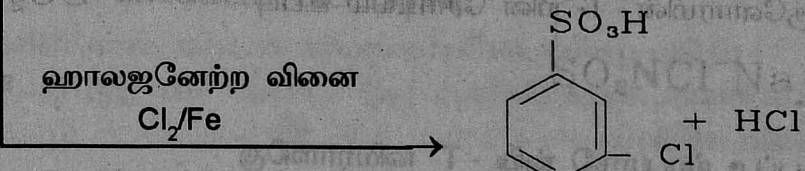
மெட்டா நைட்ரோ பென்சீன் சல்போனிக் அமிலம்



மெட்டா பென்சீன் டை சல்போனிக் அமிலம்



8 பென்சீன் ட்ரை சல்போனிக் அமிலம்

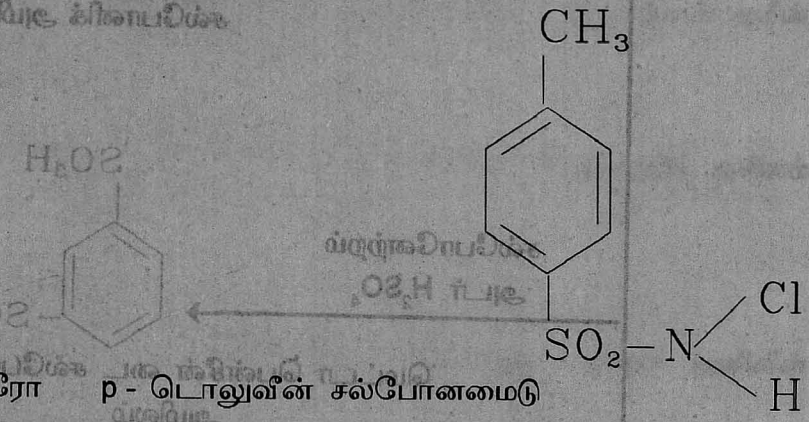


m-குளோரோ பென்சீன் சல்போனிக் அமிலம்

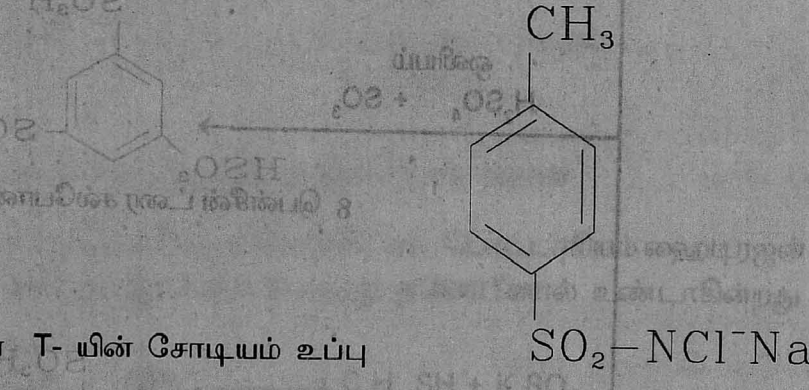
பென்சீன் சல்போனிக் அமிலத்தின் பயன்கள்

1. பல வகையான பென்சீன் பெறுதிகள் தயாரிப்பதற்கு மூலப் பொருளாகப் பயன் படுகின்றது. எடுத்துக் காட்டுக்கள் - பீனால், அனிலீன், பென்சாயிக் அமிலம், பென்சைல் அமீன், தயோபீனால், முதலியவை தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது.
2. சாயம், குளோரமின் - T , டை குளோரமின் - T போன்ற மருந்துகள் தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது.
3. ஒலிபீன்கள், ஈதர்கள் தயாரிப்பதில் இவை வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுகின்றது.

குளோரமின் -T (chloramine - T)



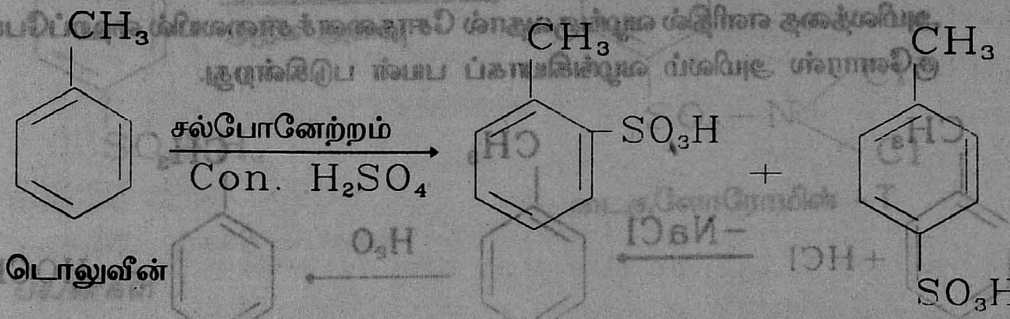
N - குளோரோ p - டொலுவீன் சல்போனமைடு



குளோரமின் T- யின் சோடியம் உப்பு

தயாரித்தல்

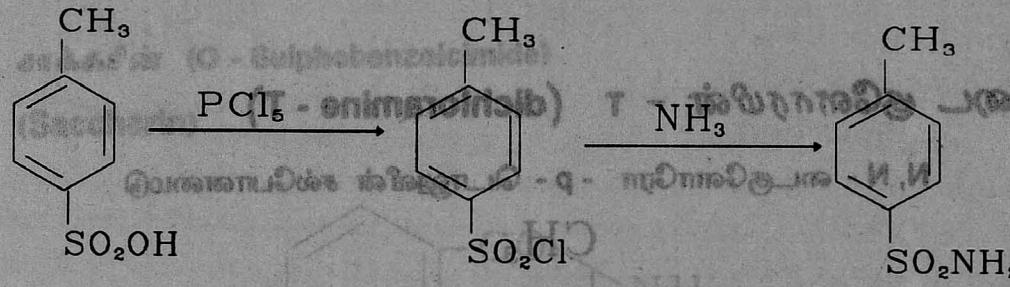
டொலுவீனிலிருந்து கீழ்வருமாறு பெறப் படுகின்றது.



டொலுவீன்

o, p டொலுவீன் சல்போனிக் அமிலம்

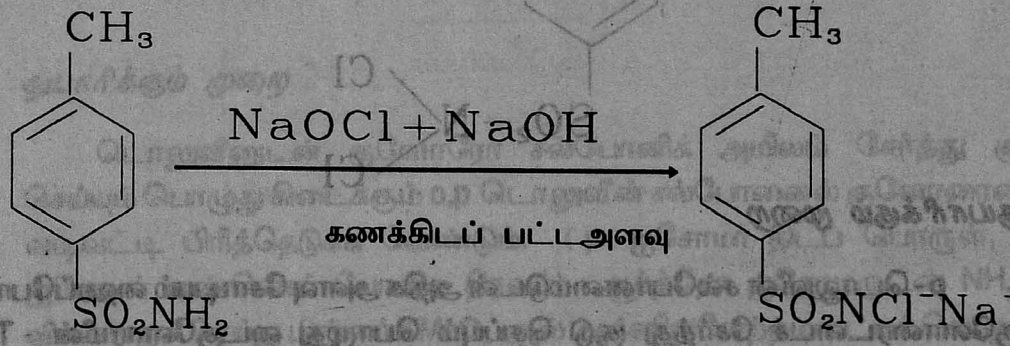
இரு ஐசோமெரையும் பிரித்தெடுக்க வேண்டும்



p - டொலுவீன் சல்போனிக் அமிலம்

p - டொலுவீன் சல்போனைல் குளோரைடு

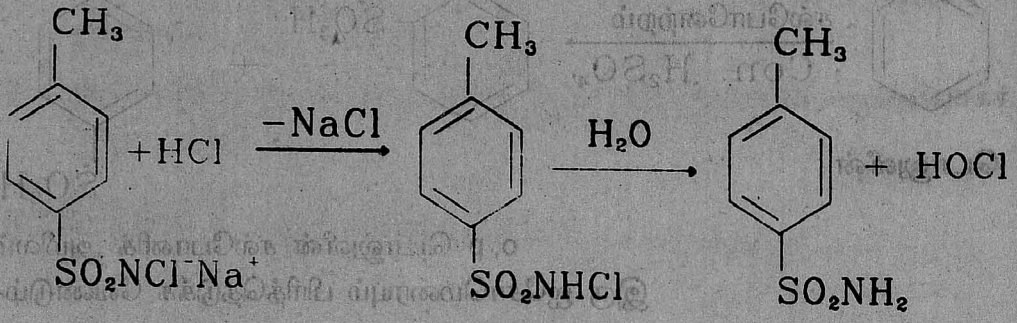
p - டொலுவீன் சல்போனமைடு



குளோரமின் T - யின் சோடியம் உப்பு

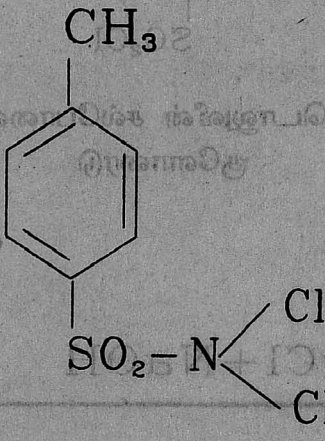
பயன்கள்

1. குளோரமின் - T ஒரு நச்சுக் கொல்லியாகச் (antiseptic) செயல் படுகின்றது.
2. நீர்த்த அமிலங்களுடன் கூடு செய்யும் பொழுது ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலத்தை எளிதில் வழங்குவதால் சோதனைச் சாலையில் ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலம் வழங்கியாகப் பயன் படுகின்றது.



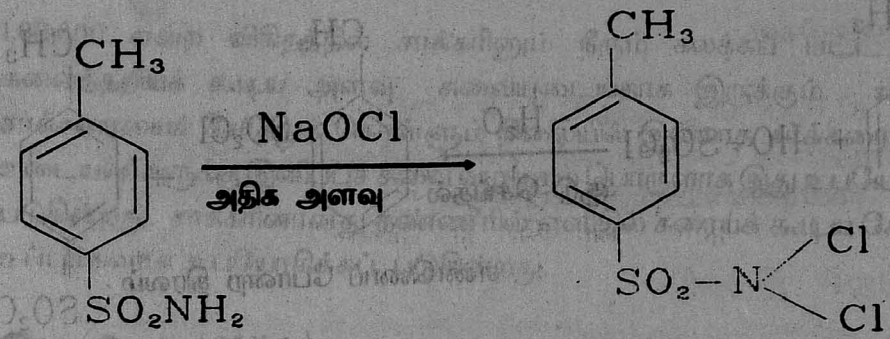
டை குளோரமின் - T (dichloramine - T)

N, N - டைகுளோரோ - p - டொலுவீன் சல்போனமைடு



தயாரிக்கும் முறை

p - டொலுவீன் சல்போனமைடுடன் அதிக அளவு சோடியம் ஹைப்போ குளோரைட்டைச் சேர்த்து கூடு செய்யும் பொழுது டைகுளோரமீன் - T உண்டாகின்றது.



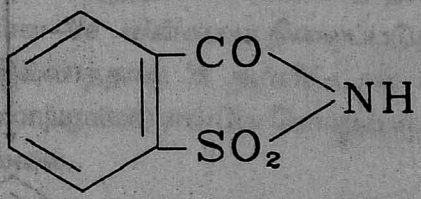
டைகுளோரோமின் - T

பயன்கள்

1. இச்சேர்மம் நச்சுக் கொல்லி (antiseptic) யாகப் பயன் படுகின்றது.

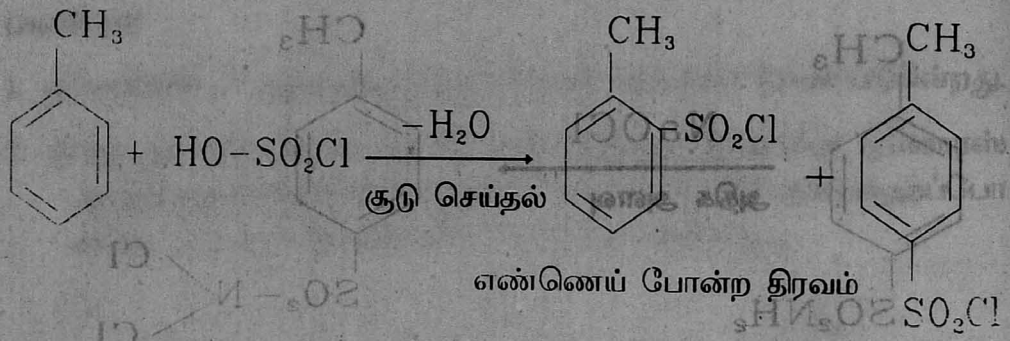
சாக்கரின் (O - Sulphobenzoicimide)

(Saccharin)



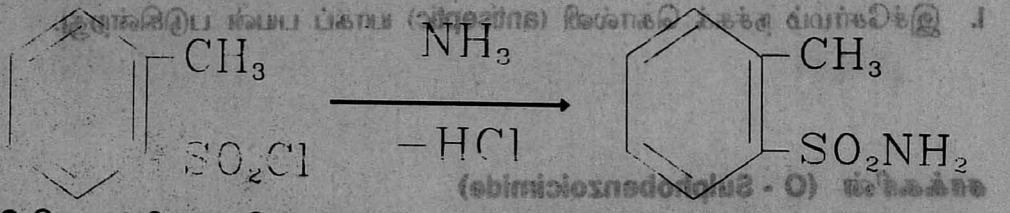
தயாரிக்கும் முறை

டொலுவீனுடன் குளோரோ சல்போனிக் அமிலம் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது கிடைக்கும் o,p டொலுவீன் சல்போனைல் குளோரைடை வடிவட்டி பிரித்தெடுக்க வேண்டும். (p- ஐசோமர் திடப் பொருள், o - ஐசோமர் எண்ணெய் போன்ற திரவம்) ஆர்த்தோ ஐசோமருடன் NH_3 ஐ வினையுறச் செய்து பின்னர் $KMnO_4$ ஆல் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்தால் O- சல்போனமைடு பென்சாயிக் அமிலம் உண்டாகின்றது. இதைக் சூடு செய்யும் பொழுது சாக்கரின் கிடைக்கின்றது.



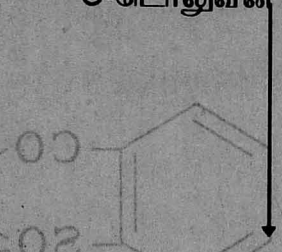
எண்ணெய் போன்ற திரவம்

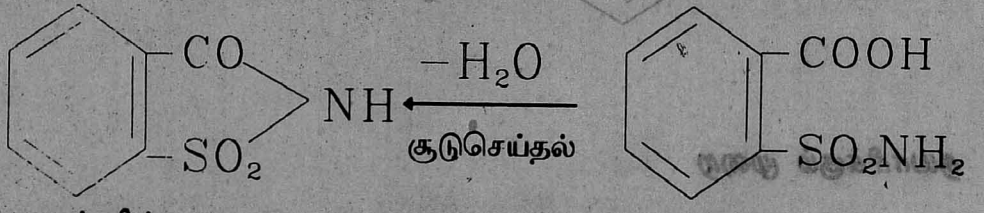
திடப் பொருள்
வடிகட்டி நீக்கப் படுகின்றது.



O-டொலுவீன் சல்போனைல்
குளோரைடு

O-டொலுவீன் சல்போனமைடு





சாக்கரின்

O-சல்போனமைடு
பென்சாயிக் அமிலம்

பண்புகளும் பயன்களும்

1879 ல் ரெம்சன் (Remsen) என்பவரால் சாக்கரின் கண்டுபிடிக்கப் பட்டது. இது படிக வடிவமான திடப் பொருள். உருகு நிலை 497 k. கரும்புச் சர்க்கரையை விட 550 மடங்கு இனிப்புச் சுவை கொண்டது. 1:

1,00,000 என்ற விகிதத்தில் சாக்கரினும் நீரும் கலக்கப் பட்ட நிரவம் சுவைத்தறியக் கூடிய அளவு சுவையுடையதாக இருக்கும். உணவில் சர்க்கரையைச் சேர்த்துக் கொள்ளும் நிலையில் இல்லாத சர்க்கரை வியாதி உடையவர்களுக்கு இனிப்புச் சுவை வழங்கும் பொருளாக இது உபயோகிக்கப் படுகின்றது. சாக்கரினானது தண்ணீரில் எளிதில் கரையக் கூடிய சோடியம் உப்புக்களாக உபயோகிக்கப் படுகின்றது.

இலைடுகள் (Y lides)

N, S, P முதலிய பல் இன அணுக்கள் கார்பனுடன் கீழ் வருமாறு இணைந்து காணப் படும் சேர்மங்கள் இலைடுகள் (Y lides) என அழைக்கப் படுகின்றன.

$$>\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{Z} \rightleftharpoons >C = Z \quad (Z = N, S, P \text{ முதலிய பல்கரு அணுக்கள்})$$

I II

P, S இவைகளில் வெற்று d ஆர்பிட்டல்கள் கார்பனின் p ஆர்பிட்டலுடன் மேற்பொருந்தி உள்ளடங்காத் தன்மையில் ஈடுபடுவதால் கார்பனின் மேல் உள்ள –Ve மின்சுமை நிலைப்படுத்தப் படுகின்றது. N க்கு d ஆர்பிட்டால் இல்லாததால் 'd ஆர்பிட்டால் உள்ளடங்காத் தன்மை ஏற்படாது' (d-orbital conjugation) என்வே ரெசனன்ஸ் அமைப்பு II நைட்ரஜன் இலைடுகளுக்கு இல்லை.

N - இலைடுகள்

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{C}H_2$$

ட்ரைமீத்தைல் அமோனியம் மெத்திலைடு
(trimethylammonium methylide)

S - இலைடுகள்

$$(CH_3)_2\overset{+}{S}\ \overset{-}{C}H_2 \rightleftharpoons (CH_3)_2S = CH_2$$

டை மீத்தைல் சல்போனியம் மெத்திலைடு
(dimethylsulphonium methylide)

P - இலைடுகள்

$$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}\,\overset{-}{C}H_2 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3P = CH_2$$

மெத்திலீன் ட்ரைபினைல் பாஸ்போரேன்
(methylene triphenylphosphorane)

நைட்ரஜன் இலைடு

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}\overset{-}{C}H_2$$

(methylene triphenylphosphorane)

தயாரிக்கும் முறை

குவார்ட்டனரி அமோனியம் ஹாலைடை பினைல் லித்தியத்துடன் சேர்த்து ஈதர் முன்னிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது நைட்ரஜன் இலைடு உண்டாகிறது.

$$(CH_3)_4\overset{+}{N}\,\overset{-}{Cl} + C_6H_5Li \xrightarrow{\text{ஈதர்}} C_6H_6 + LiCl + (CH_3)_3\overset{+}{N}\overset{-}{C}H_2$$

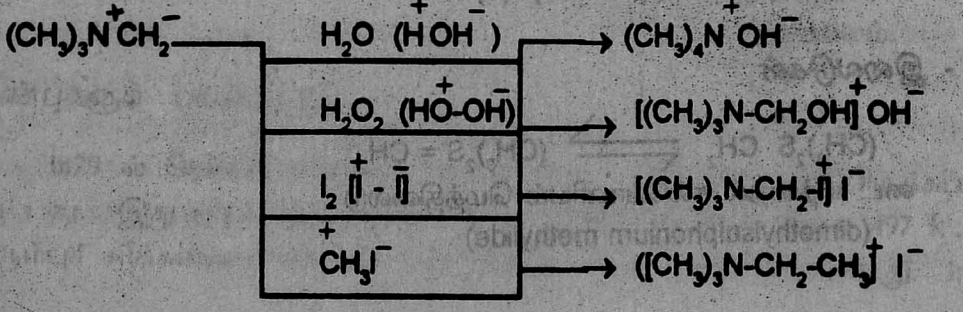
டெட்ரா மீத்தைல் அமோனியம் குளோரைடு

ட்ரை மீத்தைல் அமோனியம் மெத்திலைடு

பண்புகளும், பயன்களும்

இச்சேர்மங்கள் எளிதில் வினையுறும் தன்மை வாய்ந்ததால் பல சேர்மங்கள் தயாரிக்க மூலப் பொருளாகப் பயன் படுகின்றது.

வேறு எம்முறையிலும் தயாரிக்க முடியாத பல சேர்மங்கள் இலைடிலிருந்து பெறப் படுகின்றன. எடுத்துக் காட்டுகள் -



சல்பர் இலைடு

$(CH_3)_2S^+ - \bar{C}H_2$

டைமீத்தைல் சல்போனியம் மெத்திலைடு

தயாரிக்கும் முறை

ட்ரை மீத்தைல் சல்போனியம் ஹாலைடுடன் ஆல்கைல் லித்தியத்தை ஈதர் முன்னிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது சல்பர் இலைடு உண்டாகின்றது.

$$(CH_3)_3S^+X^- \xrightarrow[\text{ether}]{RLi} RH + LIX + (CH_3)_2S^+CH_2^-$$

பண்புகள்

இச்சேர்மம் கீட்டோனுடன் வினையுற்று ஈப்பாக்ஸைடைக் கொடுக்கின்றது.

$$(CH_3)_2S^+ - \bar{C}H_2 + CR_2 \rightarrow (CH_3)_2-S^+-CH_2-CR_2$$

டை மீத்தைல் சல்போனியம் மெத்திலைடு — கீட்டோன

$$(CH_3)_2S + CH_2-CR_2$$

டை மீத்தைல்சல்பைடு + ஈப்பாக்ஸைடு

பாஸ்பரஸ் இலைடு

மெத்திலீன் ட்ரைபினைல் பாஸ்போரேன்

$((C_6H_5)_3P^+ - \bar{C}H_2$

தயாரிக்கும்முறை

பாஸ்போனியம் ஹாலைடுடன் வீரியமிக்க காரமான பினைல் லித்தியத்தை ஈதர் முன்னிலையில் வினையுறச் செய்து பாஸ்பரஸ் இலைடு பெறப் படுகின்றது. அதிக நிலைப்புத்தன்மை வாய்ந்த ட்ரை பீனைல் பாஸ்பீன் ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் வினையுறச் செய்து பாஸ்போனியம் ஹாலைடு பெறப் படுகின்றது. ஈதரில் கரைத்த பினைல் லித்தியத்திற்குப் பதிலாக எத்தனால் கலந்த லித்தியம் ஈத்தாக்ஸைடு, டை மீத்தைல் பார்மமைடு. சோடியம் ஹைடிரைடு, டைமீத்தைல் சல்பாக்ஸைடு கலந்த கலவைகளையும் பயன் படுத்தலாம்.

$$(C_6H_5)_3P + CH_3Br \rightarrow (C_6H_5)_3\overset{+}{P}CH_3\}Br^-$$

ட்ரைபினைல் பாஸ்பீன் பாஸ்போனியம் ஹாலைடு

$$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}CH_3\}\bar{B}r + C_6H_5Li \xrightarrow{\text{ஈதர்}} C_6H_6 + LiBr + (C_6H_5)_3\overset{+}{P}\bar{C}H_2$$

மெத்திலீன்

ட்ரைபினைல் பாஸ்போரேன்

பண்புகள்

இலைடுகள் எளிதில் வினையுறும் தன்மை வாய்ந்தவை. வினையுறும் தன்மைக்குக் காரணம், இதில் உள்ள கார்பேனயானிக் மையம் ஆகும். இது எளிதில் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனால் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகின்றது.

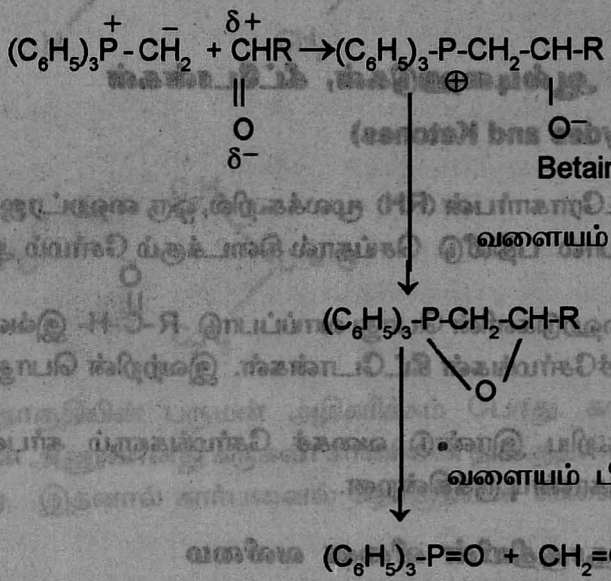
$$Ph_3\overset{\oplus}{P}\bar{C}H_2 \xrightarrow{O_2} Ph_3P{-}CH_2 \rightarrow Ph_3PO + HCHO$$

O O

விட்டிக் வினை Wittig reaction

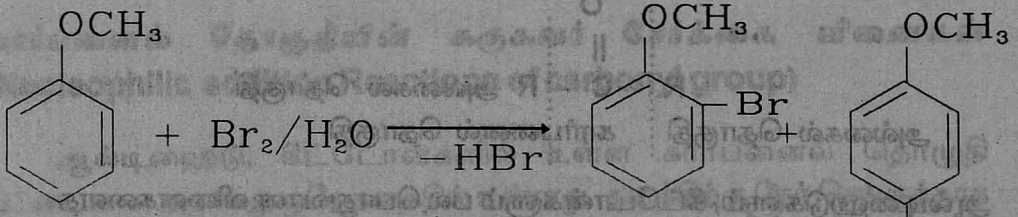
இலைடுகள் பொதுவாக ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன்களுடன் வினையுற்று கிடைக்கும் விளைபொருள் சிதைவடையும் பொழுது ஆல்கீன்கள் உண்டாகின்றன. எனவே, ஆல்கீன்கள் தயாரிக்க இவ்வினை பெரிதும் பயன் படுகின்றது. இலைடு உருவாகும் பொழுது α-ஹைடிரஜன் நீக்கப் படுகின்றது. எனவே இலைடின் அமைப்பு உறுதியாகத் தெரிகின்றது. அதனால் இலைடிலிருந்து பெறப்பட்ட ஆல்கீன்களின் அமைப்பும்

உறுதியானது. விட்டிக் வினை நிகழும் பொழுது இடைப் பட்ட நிலையில் பீட்டைன் (Betain) உருவாகின்றது. வளையம் உண்டாகி பின் இது பிளவு பட்டு ஆல்கீன் கிடைக்கின்றது.



409

புரோமினுடன் வினையுறும் பொழுது o,p - ஐசோமர் உண்டாகின்றது.



o-புரோமோ அனிசோல்

p-புரோமோ அனிசோல்

அனிசோலின் பயன்கள்

1. நறுமணத்தைப் பெற்றுள்ளதால் வாசனைப் பொருட்கள் தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது.

2. நைட்ரோ மற்றும் புரோமோ அனிசோல்கள் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன.

14. அலிஃபாடிக் மற்றும் அரோமாடிக் ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும்

அலிஃபாட்டிக ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள்
(Alphatic Aldehydes and Ketones)

ஒரு ஹைட்ரோகார்பன் (RH) மூலக்கூறில், ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை -CHO தொகுதியால் பதிலீடு செய்தால் கிடைக்கும் சேர்மம் ஆல்டிஹைடு ஆகும். ஆல்டிஹைடுகளின் பொது வாய்ப்பாடு $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$- இவ்வகையொத்த மற்றொரு வகைச்சேர்மங்கள் கீட்டோன்கள். இவற்றின் பொது வாய்ப்பாடு $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$. மேற்கூறிய இரண்டு வகைச் சேர்மங்களும் கார்பனைல் $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)$ தொகுதியைக் கொண்டிருக்கின்றன.

கார்பனைல் தொகுதியின் வினை வலிமை

ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் இரண்டிலும் அல்கைல் தொகுதியும், கார்பனைல் தொகுதியும் உள்ளன. இதனைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

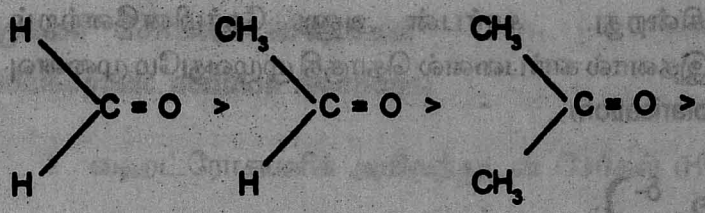
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

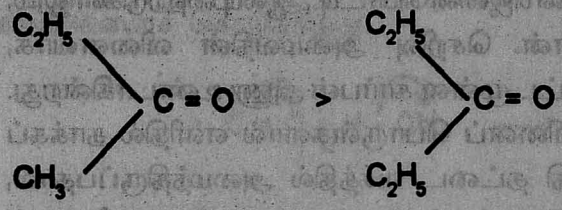
அல்கைல் தொகுதி : கார்பனைல் தொகுதி — ஹைட்ரஜன் அணு

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$$

அல்கைல் தொகுதி : கார்பனைல் தொகுதி — அல்கைல் தொகுதி

ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் பல பொதுவான வினைகளைத தருவதற்கு இவற்றில் உள்ள கார்பனைல் மற்றும் அல்கைல் தொகுதிகளே காரணமாகும். கார்பனைல் தொகுதியின் வினை வலிமை அதனுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள அல்கைல் தொகுதியின் பருமனைப் பொருத்ததாகும். அல்கைல் தொகுதியின் பருமன் குறையக், குறைய கரு கவர் கரணியின் தாக்குதலைப் பொறுத்த வரை கார்பனைல் தொகுதியின் வினை வலிமை அதிகரிக்கிறது. அந்த வினை வலிமையின் வரிசை பின்வருமாறு.





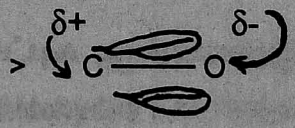
ஆல்கைல் தொகுதியின் பருமன் அதிகரிக்கம் போது. கார்பனைல் தொகுதியின் கார்பன் அணுவானது கருகவர் கரணியின் தாக்குதலின் இருந்து காக்கப் படுகின்றது. இதனால் கார்பனைல் தொகுதியின் வினை வலிமை குறைகின்றது.

ஆல்டிஹைடுகளில் கார்பனைல் தொகுதியுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவானது வினை வலிமை மிக்கது. இது எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து ஹைட்ராக்சில் (OH) தொகுதியாக மாறுகிறது. கீட்டோன்களை விட, ஆல்டிஹைடுகளின் வினை வலிமைக்கு இதுவே காரணமாகும். கீட்டோன்களில் ஹைட்ரஜன் அணுவிற்குப் பதிலாக அல்கைல் தொகுதி இணைக்கப் பட்டுள்ளது.

கார்பனைல் தொகுதியின் கருகவர் சேர்க்கை வினைகள் (Nucleophilic addition Reactions of carbonyl group)

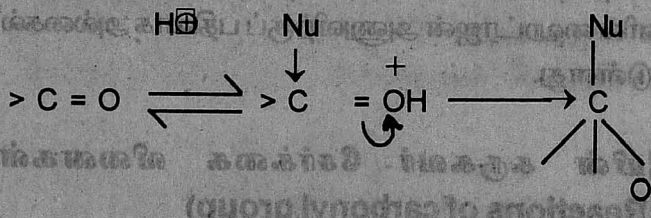
ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன்களில் உள்ள கார்பனைல் தொழுதி தட்டையாக, அதாவது ஒரே தளத்தில் உள்ளது. தளத்திற்கு நேர் செங்குத்தாக மேலேயும், கீழேயும் Π எலெக்ட்ரான்களின் மேகம் சூழ்ந்திருக்கின்றது. கார்பன் அணுவைக் காட்டிலும் ஆக்ஸிஜன் அணு எலெக்ட்ரான் கவர் அல்லது ஈர்ப்புத் தன்மை கூடுதலாகக் கொண்டிருப்பதால் Π எலெக்ட்ரான்களைத் தன் பக்கம் ஈர்க்கின்றது. இதனால் எலெக்ட்ரான் செறிவு கார்பன் அணுவின் பக்கத்திலுள்ளதைத் காட்டிலும் ஆக்ஸிஜன் அணுவின் பக்கம் மிகுந்திருக்கின்றது. எனவே, ஆக்ஸிஜன் அணு எதிர்

மின்னேற்றம் பெறுகின்றது. கார்பன் அணு நேர்மினனேற்றம் கொண்டிருக்கின்றது. இதனால் கார்பனைல் தொகுதி முழுவதுமே முனைவு கொண்டதாகிறது. (Polarisation)



கார்பனைல் தொகுதியில் ஆக்ஸிஜனையொட்டி, ஆல்டிஹைடுகளிலும், கீட்டோன்களிலும், எலெக்ட்ரான் செறிவு அமைவதின் விளைவாக, எலெக்ட்ரான்களை கவர்கின்ற நாட்டமுள்ள கார்பன் அணு உண்டாகின்றது. எனவே, இக் கார்பன் கருகவர் வினைப் பொருள்களால் எளிதில் தாக்கப் படுகின்றது. கார்னைல் தொகுதி தட்டை வசத்தில் அமைந்திருப்பதால், எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையுள்ள கார்பன் அணு கருகவர் கரணிகளால் மேல் கீழ் ஆகிய இரண்டு பக்கங்களிலும் தங்குதடையின்றி கருகவர் வினைப் பொருள்களால் தாக்கப் படுகிறது.

இதனையே கார்பனைனல் கார்பனின் கருகவர் சேர்க்கை வினை என்கிறோம். இச்சேர்க்கை வினையின் காரணமாக SP^2 இனக் கலப்பில் உளள கார்பனைல் கார்பன் அணுவானது நான்முகி (tetrahedral) அமைப்பைப் பெறுகின்றது. அமில வினையூக்கி முன்னிலையில் கருகவர் சேர்க்கை வினையை கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.



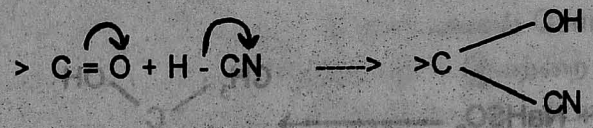
நான்முகி வடிவம்

எலெக்ட்ரானை கொடுக்கும் தொகுதியான அல்கைல் தொகுதிகள் கீட்டோன்களில் உள்ளதால் அவை கார்பனைல் கார்பன் அணுவின் நேர் மின் தன்மையைப் பரவலாக்கி குறைத்து கருகவர் கரணிகளுடனான கார்பனைல் தொகுதியின் வினை வலிமையைக் குறைக்கின்றது. இதனால் கீட்டோன்களைக் காட்டிலும் ஆல்டிஹைடுகள் கருகவர் சேர்க்கை வினைக்கு எளிதில் உள்ளாகின்றது.

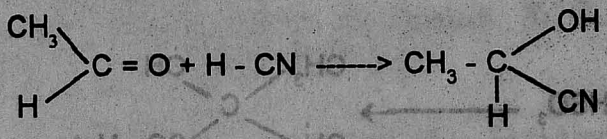
கருகவர் சேர்க்கை வினைகள்
(Nucleophilic addition reactions)

1. ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்துடன் சேர்தல் (HCN addition)

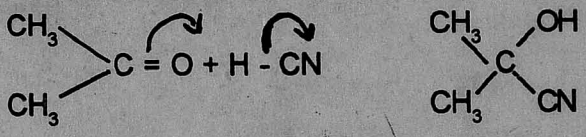
ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து சயனோஹைட்ரின் (cyanohydrin) சேர்க்கை சேர்மங்களைச் கொடுக்கிறது.



சயனோஹைட்ரின்

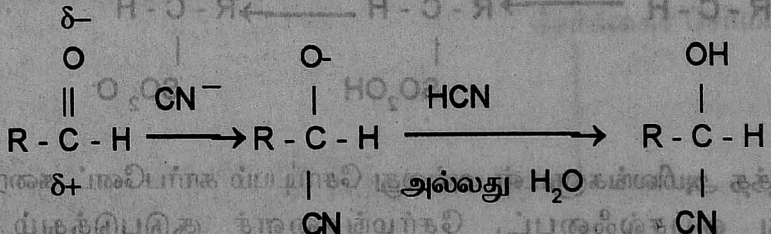


அசிட்டாலிடிஹைடு சயனோஹைட்ரின்



அசிட்டோன் சயனோஹைட்ரின்

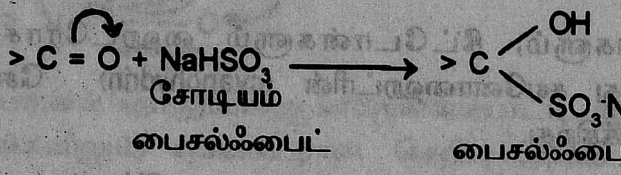
வினை வழி முறை (Mechanism)

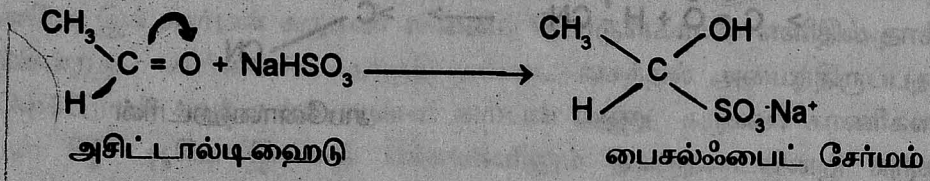


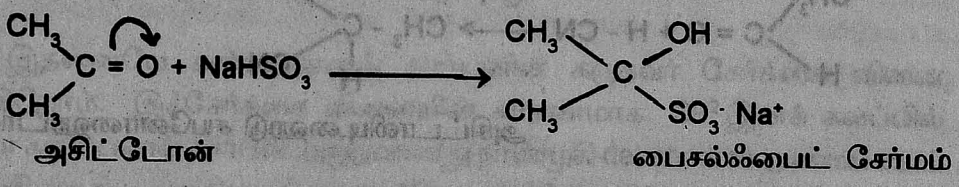
சயனோஹைட்ரின்

2. சோடியம்பைசல்ஃபைட்டுடன் சேர்தல் (With $NaHSO_3$)

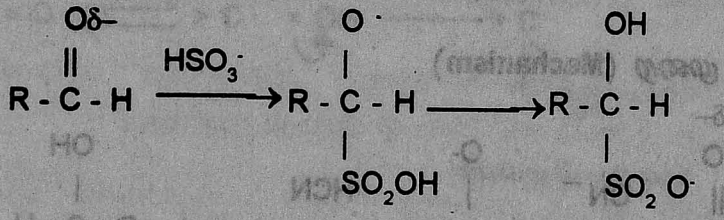
ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் பூரித சோடியம் பைசல்ஃபைட் கரைசலுடன் சேர்ந்து படிக பைசல்ஃபைட் சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றது.



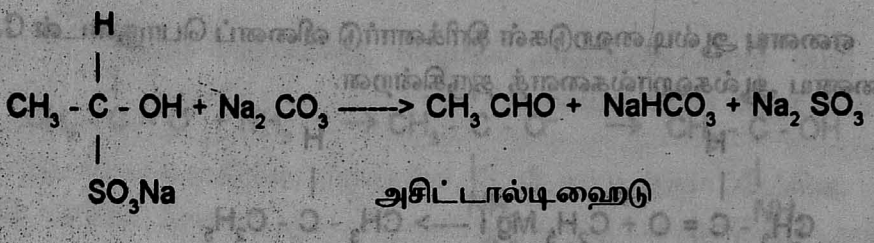




வினைவழி



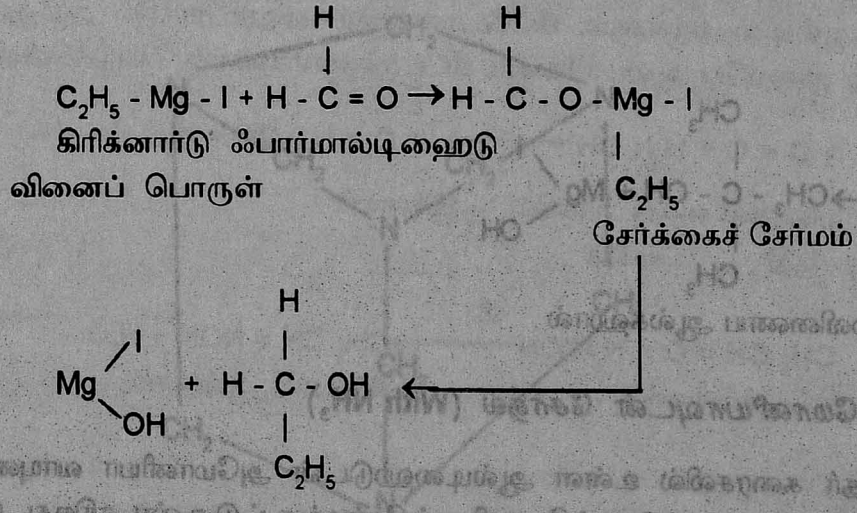
நீர்த்த அமிலங்களுடன் அல்லது சோடியம் கார்பனேட் கரைசலுடன் சேர்த்து பைசல்ஃபைட், சேர்மங்களைச் சூடுபடுத்தும் போது ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் திரும்பப் பெறப் படுகின்றன. கார்பனைல் அல்லாத பிற சேர்மங்களில் இருந்து கீட்டோன்களையும் ஆல்டிஹைடுகளையும் பிரித்தெடுப்பதற்கு இதுவே சிறந்த முறையாகும்.



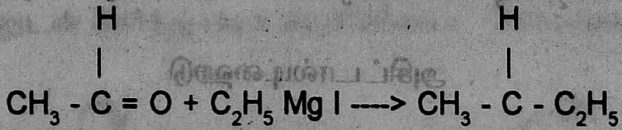
3) கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளுடன் சேர்தல் (Addition of Grignard reagent)

கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளுடன் கார்பனைல் சேர்மங்கள் சேர்ந்து கூட்டுச் சேர்மங்களை உண்டு பண்ணுகிறது. இவற்றை நீரால் பகுத்து ஆல்கஹால்கள் பெறப் படுகின்றன. எடுத்துக் காட்டு - ஃபார்மால்டிஹைடு கிரிக்னார்டு வினைப் பொருள்களுடன் சேர்ந்து ஓரிணைய (Primary) ஆல்கஹாலைத் தருகிறது. ஏனைய ஆல்டிஹைடுகள் ஈரிணைய ஆல்கஹால்களைத் (Secondary) தருகின்றன. கீட்டோன்கள் மூவிணைய ஆல்கஹால்களைக் (tertiary) கொடுக்கும்.

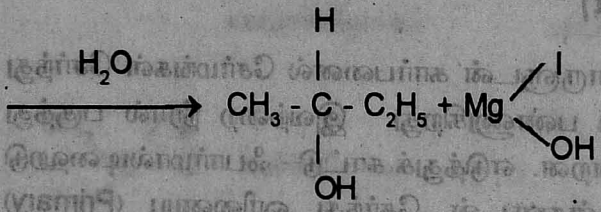
ஈத்தைல்மக்னீசியம்அயோடைடு, ஃபார்மால்டிஹைடிலுள்ள கார்பனைல் தொகுதியுடன் சேர்ந்து n - புரோப்பைல் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது.



ஏனைய ஆல்டிஹைடுகள் கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளுடன் சேர்ந்து ஈரிணைய ஆல்கஹால்களைத் தருகின்றன.

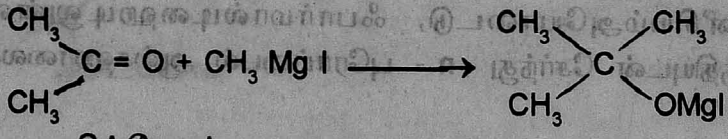


அசிட்டால்டிஹைடு

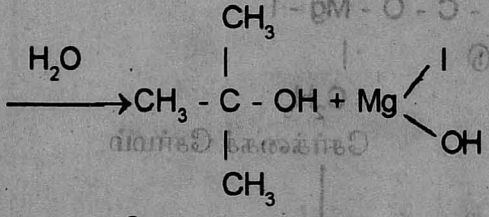


2 - புயூட்டைல் ஆல்கஹால்

கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளுடன் சேர்ந்து கீட்டோன்கள் மூவிணைய ஆல்கஹாலைத் கொடுக்கின்றன.



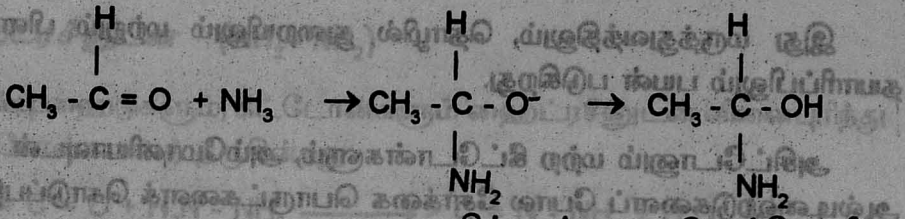
அசிட்டோன்



மூவிணைய ஆல்கஹால்

4. அமோனியாவுடன் சேர்தல் (With NH_3)

ஈதர் கரைசலில் உள்ள ஆல்டிஹைடுடன் அமோனியா வாயுவைச் செலுத்த ஆல்டிஹைடு அம்மோனியாச் சேர்மக் கூட்டு உண்டாகிறது. இது படிகத் திண்மம்.



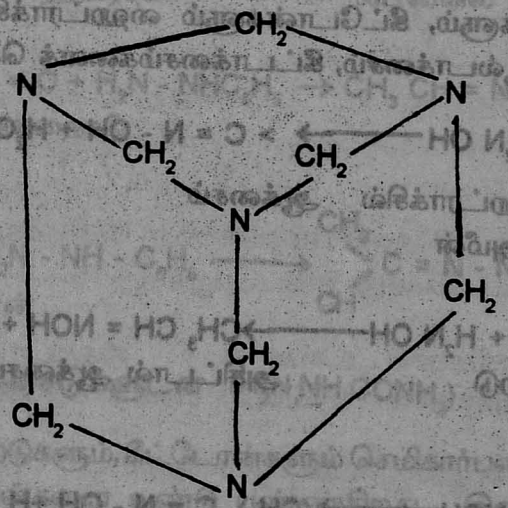
அசிட்டால்டிஹைடு அம்மோனியா

அம்மோனியா கூட்டுச் சேர்மத்திலிருந்து நீர்த்த அமிலத்தால் ஆல்டிஹைடை வெளியேற்றலாம். இம்முறையைக் கொண்டு ஆல்டிஹைடுகளைப் பிரித்தெடுக்கலாம். மற்றும் சுத்தப் படுத்தலாம்.

ஃபார்மால்டிஹைடு இவ்வினையில் மற்ற ஆல்டிஹைடுகளிலிருந்து வேறுபடுகிறது. ஃபார்மலீனையும், அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடையும் சேர்த்து நீராவியைக் கொண்டு ஆவியாக்க அறு மெத்திலீன் நான்கிணைய அமீன் (hexainethyeene tetramine) என்ற கூட்டுப் பொருள் உண்டாகிறது.

$$6\ HCHO + 4NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6 N_4 + 6H_2O$$

இதற்கு யுரோட்ரோபின் (urotropin) என்ற பெயரும் உண்டு. இதன் வடிவமைப்பு வருமாறு.



யுரோட்ரோபின்

இது மருத்துவத்திலும், தொழில் துறையிலும் மற்றும் பிளாஸ்டிக் தயாரிப்பிலும் பயன் படுகிறது.

அசிட்டோனும் மற்ற கீட்டோன்களும், அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து ஆல்டிஹைடுகளைப் போல சேர்க்கை பொருட்களைக் கொடுப்பதில்லை.

கருகவர் சேர்க்கை வினையைத் தொடர்ந்து நீர் நீக்கம் அடைதல் (Nucleophilic addition followed by loss of water)

அமில வினை ஊக்கி முன்னிலையில் அம்மோனியாவின் பல சார்புப் பொருள்கள் (NH_2 - G) கருகவர் சேர்க்கை வினைக்கு உள்ளாகி நீர் நீக்கம் அடைந்த கூட்டு விளை பொருள்களைக் கொடுக்கிறது. பொதுவாக கருகவர் சேர்க்கை வினையால் நீர் நீக்கம் அடைதலைப் பின் வருமாறு கூறலாம்.

$$> C = O \xrightarrow[H^+]{H_2N - G} > C = N - G + H_2O$$

1) *ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன்* (With NH_2OH)

ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் சேர்ந்து முறையே ஆல்டாக்சைம், கீட்டாக்சைம்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$> C = O + H_2N\ OH \longrightarrow > C = N - OH + H_2O$$

கார்பனைல் தொகுதி — ஹைட்ராக்சில் அமீன் — ஆக்சைம்

$$CH_3\ CH = O + H_2N\ OH \longrightarrow CH_3\ CH = NOH + H_2O$$

அசிட்டால்ஹைடு — அசிட்டால் ஆக்சைம்

$$(CH_3)_2 C = O + H_2\ NOH \longrightarrow (CH_3)_2\ C = N - OH + H_2O$$

அசிட்டோன் — அசிட்டோனாக்சைம்

2) ஹைட்ரசீனுடன் ($NH_2 - NH_2$)

ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் ஹைட்ரசீனுடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரசோன்களைத் தருகின்றது.

$$> C = O + H_2N - NH_2 \longrightarrow > C = N - NH_2 + H_2O$$

ஹைட்ரசீன் ஹைட்ரசோன்

$$CH_3\,CH = O + H_2N - NH_2 \longrightarrow CH_3\,CH\,N\,NH_2 + H_2O$$

அசிட்டால்ஹைடு

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad C = O \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} + H_2N - NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2\,C = N - NH_2 + H_2O$$

3) ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன்களுடன் ($C_6H_5NHNH_2$)

ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன்களுடன் கார்பனைல் சேர்மங்கள் சேர்க்கை வினைக்க உள்ளாகி ஃபீனைல் ஹைட்ரோசோன்களைத் தருகின்றது.

$$> C = O + H_2N - NH - C_6H_5 \longrightarrow > C = N - NH - C_6H_5 + H_2O$$

ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன் ஃபீனைல் ஹைட்ரோசோன்

$$CH_3\,CH = O + H_2N - NHC_6H_5 \rightarrow CH_3\,CH = N - NH - C_6H_5 + H_2O$$

அசிட்டால்டிஹைடு

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad C = O \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} + H_2N - NH - C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad C = N - NH - C_6H_5 \\ \diagup \\ CH \end{matrix} + H_2O$$

அசிட்டோன்

4) செமி கார்பசைடுகளுடன் ($H_2N\,NH\,CONH_2$)

ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் செமிகார்பசைடுகளுடன் சேர்ந்து செமி கார்பசோன்களை உண்டு பண்ணுகிறது. இவை திடமான உருகு நிலையை கொண்டவை. இப்படிகத் திண்மங்களைக் கொண்டு, ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன்களைத் கண்டறியலாம்.

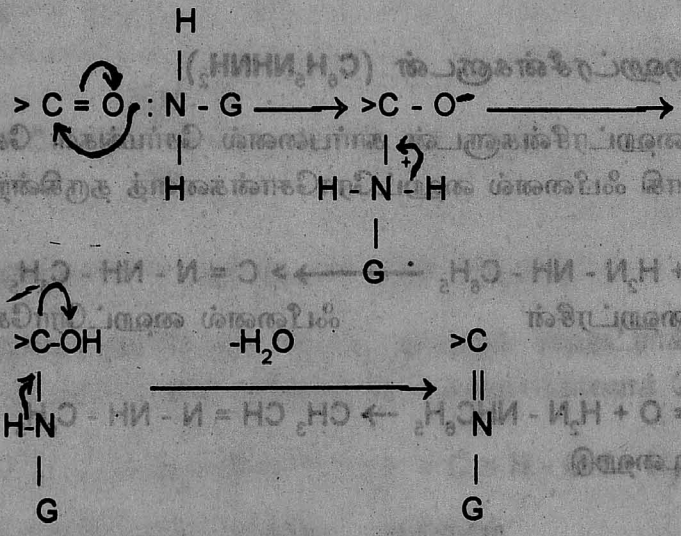
$$> C = O + H_2N . NH\ CONH_2 \rightarrow > C = N - NH - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - NH_2 + H_2O$$

$$CH_3\ CHO + H_2N\ NH\ CONH_2 \rightarrow CH_3\ CH = NH - CO - NH_2 + H_2O$$

$$(CH_3)_2\ CO + H_2\ N\ NH\ CO\ NH_2 \rightarrow (CH_3)_2\ C = N\ .\ NH.\ CO\ NH_2 + H_2O$$

***கருகவர் சேர்க்கை வினையுடன் நீர்நீக்கம் அடைவதற்கான வினை வழி முறை* (Machanism of Nucleophilic addition - Elimination Reaction)**

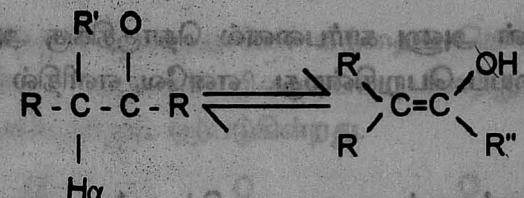
அம்மோனியாவின் சார்புப்பொருளை $NH_2 - G$ எனக் கொண்டால், மேற்குறிப்பிட்ட வினைகளுக்கான வினைவழி முறை பின் வருமாறு



இங்கு கருகவர் சேர்க்கை வினையைத் தொடர்ந்து புரோட்டான் பரிமாற்றமும், பின் நீர் நீக்கமும் நடைபெறுகிறது.

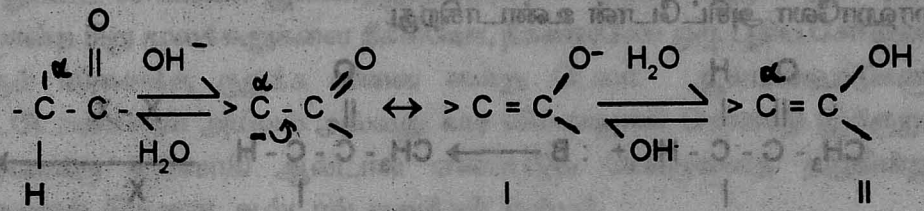
***கார்பனைல் சேர்மங்களில் உள்ள α - ஹைட்ரஜன் அணுவின் அமிலத்தன்மை*(Acidity of α – Hydrogen atom in carbonyl compound)**

ஆல்டிஹைடுகளிலும், கீட்டோன்களிலும் α –ஹைட்ரஜன் அணு இருப்பதால் அவை இயங்கு சமநிலைக்கு உள்ளாகிறது.



கீட்டோ அமைப்பு ஈனால் அமைப்பு

ஈனாலாக்கும் வினை அமிலம் அல்லது கார வினையூக்கி முன்னிலையில் நடைபெறுகிறது. இங்கு α -ஹைட்ரஜன் அணு, வினை வழி முறையில் முக்கிய பங்கு வகிக்கின்றது. α - H அணுவின் அமிலத்தன்மைக்கு முக்கிய காரணம் கார்பனைல் தொகுதியின் எலெக்ட்ரான் கவரும் தன்மையும், ஈனோலேட் அயனியின் நிலைப்புத் தன்மையும் ஆகும். இதனால் α நிலையில் புரோட்டான் நீக்கம் எளிதாகிறது.



ஈனோலேட் அயனி ஈனால்

எதிர் மின்னேற்றம் பெற்ற ஈனோலேட் அயனியில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு அதிகம். இந்த ஈனோலேட் அயனி புரோட்டான் ஏற்றம் அடைவதால் ஏற்படக் கூடிய ஈனால் அமைப்பில் α கார்பன் அணுவைச் சுற்றிலும் எலெக்ட்ரான் செறிவு அதிகம். ஆகையால் ஈனால் மற்றும் ஈனோலேட் அயனி ஆகிய இரண்டு அமைப்பு (I & II) களும் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியின் தாக்குதலுக்கு எளிதில் உள்ளாகின்றன. இதற்கு ஆல்டிஹைடு மற்றும் கீட்டோன்களின் ஹாலோபார்ம் வினை (Halofrom reation) சிறந்த எடுத்துக் காட்டு ஆகும்.

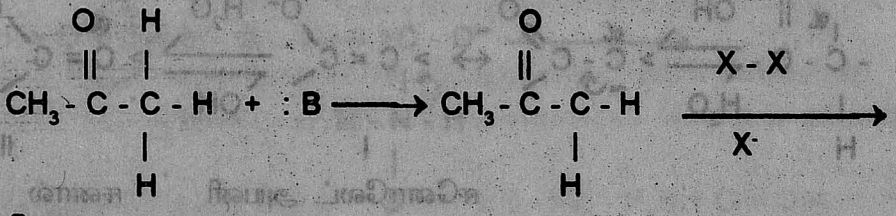
1) ஹாலோபார்ம் வினை (Haloform reation)

காரங்களின் முன்னிலையில் அசிட்டோன் ஹாலஜன்களுடன் வினைக்கு உட்பட்டு டிரைஹாலோ அசிட்டோனைத் (trihaloacetone) தருகின்றது. அசிட்டோனின் ஒரு மீத்தைல் தொகுதியில் உள்ள மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் மூன்று ஹாலஜன் அணுக்களால் பதிலீடு

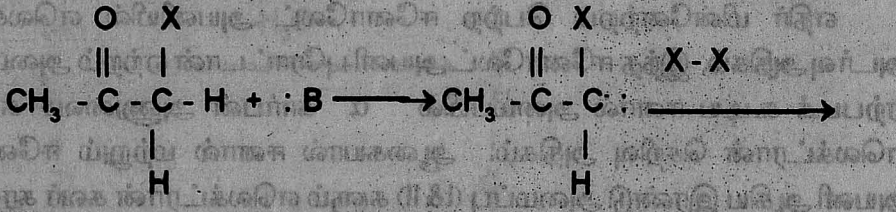
படம் Iல் ஹைட்ரஜன் அணு கார்பனைல் தொகுதிக்கு அருகில் உள்ளதால் அமிலத்தன்மையைப் பெறுகின்றது. எனவே, எளிதில் நீக்கப் படுகின்றது.

படம் IIல் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணு அருகில் உள்ள ஹாலஜன் அணுவின் தூண்டல் விளைவு காரணமாக அதிக அமிலத்தன்மை வாய்ந்தது. ஆகையால் இது முதல் ஹைட்ரஜனை விட எளிதில் காரத்தினால் கவரப் படுகிறது.

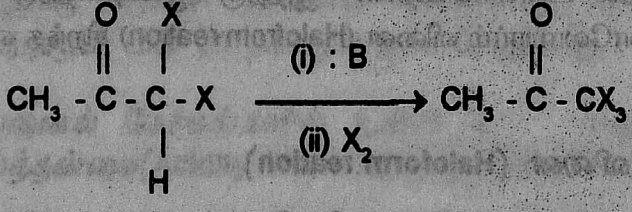
படம் IIIல் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை சுற்றிலும் எலெக்ட்ரான் கவரும் X-அணுக்கள் இரண்டு இருப்பதால் அவைகளின் தூண்டல் விளைவு அதிகம். அதனால் ஹைட்ரஜன் அணு அதிக அமிலத் தன்மை வாய்ந்ததாக உள்ளது. இந்த ஹைட்ரஜன் அணு காரத்தினால் எளிதில் கவரப் பட்டு டிரைஹாலோ அசிட்டோன் உண்டாகிறது.



(I)



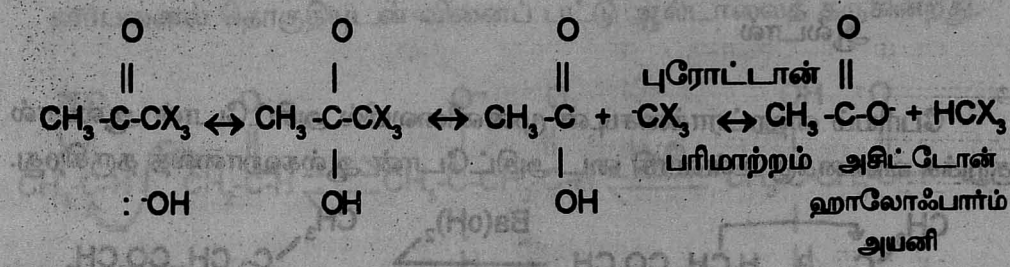
(II)



(III) டிரைஹாலோ அசிட்டோன்

டிரைஹாலோ அசிட்டோன் விளாவிய காரங்களோடு வினைக்கு உட்பட்டு ஹாலோஃபார்ம்களைத் தருகின்றது. முதலில் OH^- அயனி கார்பனைல் கார்பன் அணுவைத் தாக்குகிறது. இதனால் கார்பனைல் கார்பன்

அணுவிற்கும், டிரைஹாலோ மீத்தைல் தொகுதிக்கும் இடையில் உள்ள கார்பன் - கார்பன் பிணைப்பு பிளந்து அசிட்டேட் அயனியும், ஹாலோஃபார்மும் ஏற்படுகின்றது.

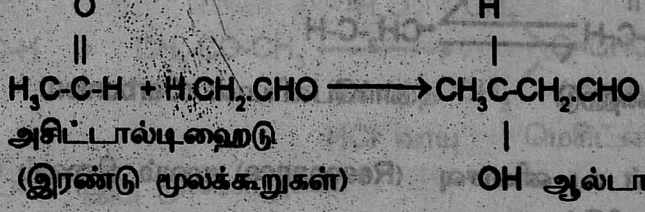


2) ஆல்டால் குறுக்க வினை

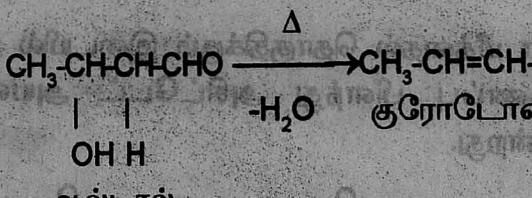
இரண்டு அல்லது இரண்டிற்கு மேற்பட்ட ஒத்த சேர்மங்கள் அல்லது மாறுபட்ட சேர்மங்கள் இணைந்து, நீர், அம்மோனியாக மெத்தில் ஆல்கஹால் போன்ற சிறு மூலக்கூறுகளை நீக்கியோ, நீக்காமலோ ஒரு புதிய சேர்மத்தை தரும் வினைக்கு குறுக்க வினை என்று பெயர். ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் அமிலம் அல்லது கார வினையூக்கி கொண்டு இக்குறுக்க வினைக்கு உள்ளாகி ஆல்டால் எனப்படும் பொருளைத் தருகின்றன. அதனால் இதனை ஆல்டால் குறுக்கம் என்பர்.

ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் ஆல்டால் குறுக்க வினைக்குள்ளாகும் போது கார்பனைல் தொகுதியின் α -கார்பன் அணு குறைந்த பட்சம் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவையாவது பெற்றிருத்தல் அவசியம்.

இரண்டு ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுகளை நீர்த்த காரக் கரைசலுடன் சேர்த்து சூடு படுத்தும் போது அவை குறுக்க வினைக்கு உள்ளாகி ஆல்டால் எனப்படும். α– ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரால்டிஹைடு உண்டாகிறது.



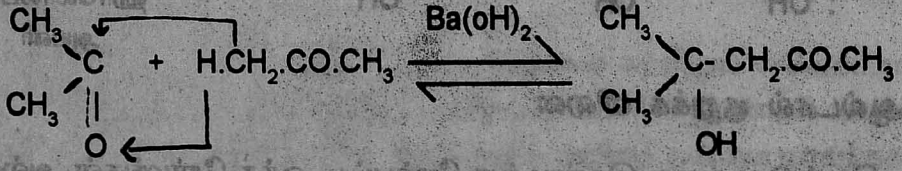
ஆல்டால்களைச் சூடுபடுத்தும் போது அவை நீர் நீக்கம் அடைந்து நிறைவுறாத ஆல்டிஹைடுகளைத் தருகின்றன.



ஆல்டால்

குரோடோனால்டிஹைடு

பேரியம் ஹைட்ராக்சைடின் முன்னிலையில் அசிட்டோன் ஆல்டால் குறுக்க வினைக்கு உள்ளாகி டை அசிட்டோன் ஆல்கஹாலைத் தருகிறது.



டை அசிட்டோன் ஆல்கஹால்

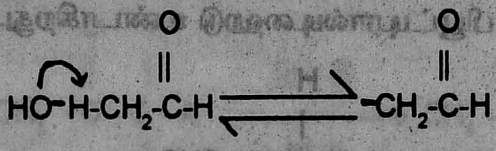
வினை வழி முறை

ஆல்டால் குறுக்கம், பின்வரும் இரு முக்கிய வினைகளின் வழியே நிகழ்கிறது.

1) கார்பானையான் அயனி உண்டாதல்

2) கார்பனைல் தொகுதியுடன் வினைபடல்

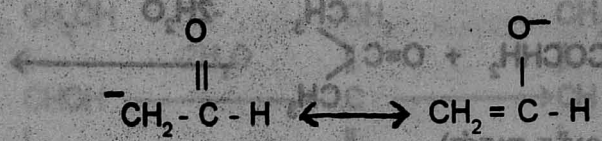
ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன்களில் உள்ள α–H அணு காரத்தினால் கவரப் பட்டு கார்பன் எதிர் அயனி உண்டாகிறது. அதனைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம்.



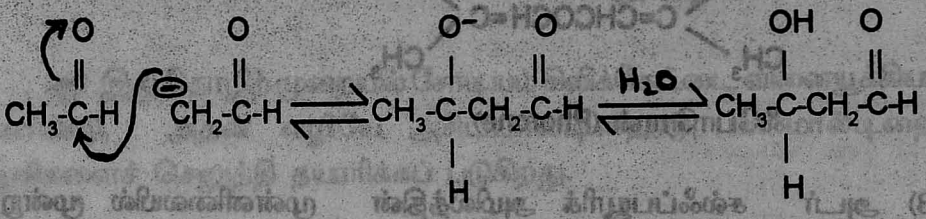
அசிட்டால்டிஹைடு

கார்பேனியான் (Carbonion)

கார்பேனியான் உடனிசைவு (Resonance) மூலம் நிலைப் படுத்தப் படுகிறது. இது எளிதில்

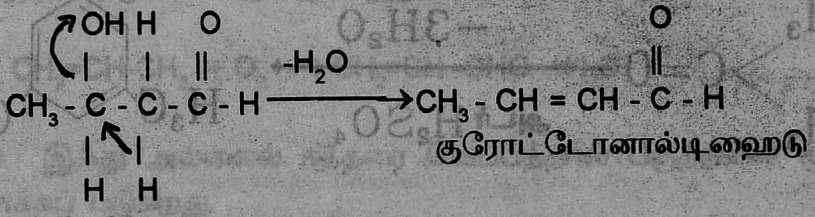


கார்பனைல் தொகுதியுடன் வினைப் பட்டு ஆல்டாலைத் தருகின்றது.



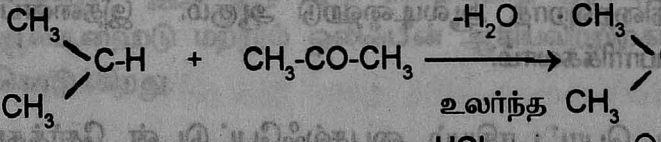
ஆல்டால்

விளைபொருளில், α H அணு இருப்பதால் அதை சூடுபடுத்தும் போதோ அல்லது காரங்களின் முன்னிலையிலோ நீராக எளிதில் நீக்கப் படுகிறது.

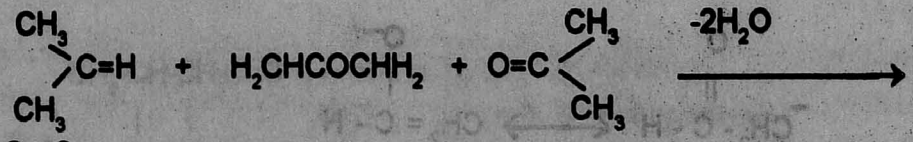


குரோட்டோனால்டிஹைடு

ஆல்டால் குறுக்க வினை, ஆல்டிஹைடுகளுக்கும், கீட்டோன்களுக்கும் பொதுவான வினை ஆகும். அது அமில வினையூக்கி கொண்டும் நிகழ்த்தப் படுகின்றது. உதாரணமாக இரண்டு அசிட்டோன் மூலக்கூறுகள் வழியே நீரற்ற உலர்ந்த ஹைட்ரஜன் குளோரைடை தெவிட்டிய (Saturated) கரைசல் உண்டாகும் வரை செலுத்தும் போது, இரு அசிட்டோன் மூலக்கூறுகளும் குறுகி நீரை இழந்து மெசிட்டைல் ஆக்சைடைத் தருகிறது.



அசிட்டோன் (இரு மூலக்கூறுகள்)

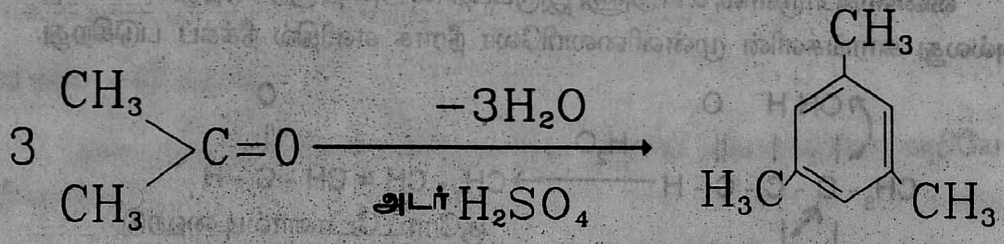


அசிட்டோன் (மூன்று மூலக்கூறுகள்)



ஃபோரோன் (Phorone)

3) அடர் சல்ஃப்பயூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் மூன்று அசிட்டோன் மூலக்கூறுகள் குறுகி மெசிட்டிலீனைத் (Mesitylene) தருகின்றது.



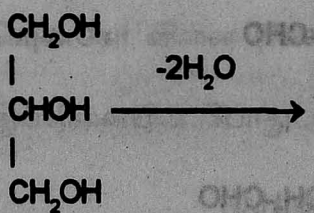
மெசிட்டிலீன் (Mesitylene)

நிறைவுறாத ஆல்டிஹைடுக்கள்

1. அக்ரோலீன் அல்லது அக்ரால்டிஹைடு (Acrolein or Acraldehyde)

இது ஒரு எளிய நிறைவுறாத ஆல்டிஹைடு ஆகும். இதனைப் பின்வரும் முறைகளில் தயாரிக்கலாம்.

அ) கிளிசெராலைப் பொட்டாசியம் பைசல்ஃபேட்டுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தும் போது, நீர் நீக்கம் அடைந்து அக்ரோலீன் கிடைக்கிறது.



அக்ரோலீன்

ஆ) இது தொழிற் முறையில் சோடியம் சிலிக்கேட்டை வினையூக்கியாகக் கொண்டு, அதன் வழியே அசிட்டால்டிஹைடு, பார்மால்டிஹைடு ஆவிகளைச் செலுத்தி தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$CH_3CHO + HCHO \rightarrow CH_2=CH-CHO + H_2O$$

இ) புரோப்பிலீனை, காப்பர் ஆக்ஸைடு கொண்டு நேரடியாக ஆக்ஸிஜன் ஏற்றுவதன் மூலமும் இது பெறப் படுகிறது.

$$CH_2=CH-CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2=CH-CHO + H_2O$$

ஈ) இஃது அல்லைல் ஈத்தரை வெப்பத்தால் பகுத்தலின் மூலமும் உண்டாக்கப் படுகிறது.

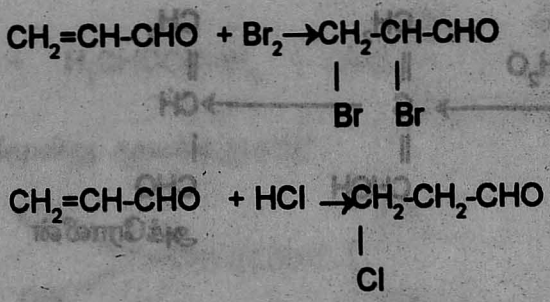
$$(CH_2=CH-CH_2)_2O \rightarrow CH_2=CH-CHO + CH_2=CH-CH_3 + H_2$$

பண்புகள்

இது ஒரு நிறமற்ற கார நெடியுடன் கூடிய நீர்மம். கொதி நிலை 52°C. இதன் எரிச்சலூட்டும் தன்மையால் கண்களிலும் மூக்கிலும் நீரை வரவழைக்கக் கூடியது. இது ஒரு α, β நிறைவுறாத ஆல்டிஹைடு. ஆதலால் இது ஆல்டிஹைடு மற்றும் ஒலிஃபீன் ஆகியவற்றிற்கான பல வினைகளைக் கொடுக்கிறது.

1. இரட்டைப் பிணைப்பிற்குரிய வினை

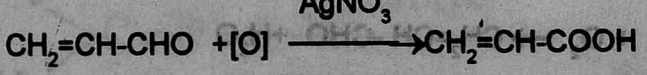
ஹாலஜன், மற்றும் ஹாலஜன் அமிலங்களுடன் அக்ரோலீன் கூட்டுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றது.



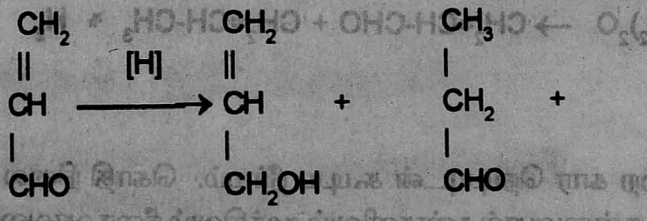
ஹாலஜன் அமிங்களுடனான வினை மார்க்கௌனிகாஃப் விதிக்கு முரணாக நடைபெறுகிறது.

2. ஆல்டிஹைடு தொகுதிக்கான வினை

அ) ஆக்ஸிஜனேற்றம் - அம்மோனியாவில் உள்ள வெள்ளி நைட்ரேட் (டோலன்ஸ் கரணி) கரைசல், அக்ரோலீனை, அக்ரோலீக்அமிலமாக மாற்றுகிறது.

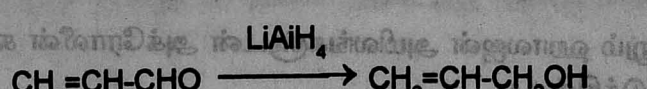


ஆ) ஒடுக்க வினை -ஓர் உலோகமும், அமிலமும் கொண்டு இதனை ஒடுக்கமடையச் செய்யும் போது, அல்லைல் ஆல்கஹால், புரோப்பேனல், புரோப்பனால் போன்ற பல பொருட்கள் கிடைக்கின்றன.



அல்லைல் ஆல்கஹால் புரோப்பேனல்

இ) லித்தியம் அலுமினியம்ஹைட்ரைடு மூலம் இது ஒடுக்கமடைந்து நிறைவுறாத ஆல்கஹாலைத் தருகிறது.



அல்லைல் ஆல்கஹால்

f) டிஷென்கோ வினை (Tischenko reaction)

இவ்வினையின் போது அல்லைல்அக்ரிலேட் உண்டாகிறது.

$$2CH_2=CH.CHO \xrightarrow{(C_2H_5O)_3Al} CH_2=CHCOOCH_2CH=CH_2$$

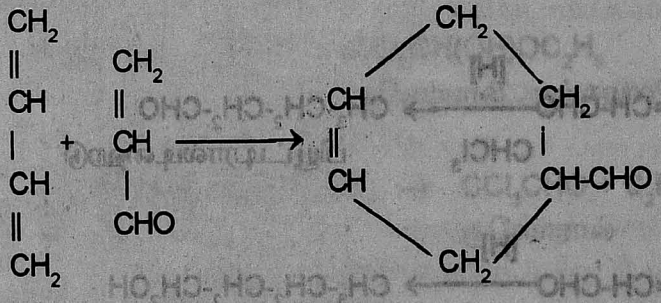
அல்லைல் அக்ரிலேட்

உ) அக்ரோலீன் ஹைட்ரஜன் சயனைடுடன், சயனோ ஹைட்ரினையும், ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுடன் ஃபீனைல் ஹைட்ரசோனையும் தருகிறது.

$$CH_2=CH-CHO + HCN \longrightarrow CH_2=CH-CH(OH)CN$$

$$CH_2=CH-CHO + H_2N.NH.C_6H_5 \rightarrow CH_2=CH-CH=NHN-C_6H_5 + H_2O$$

ஊ) பியூட்டாடையீனுடன் இது வினைப் பட்டு வளையச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.



குரோட்டானால்டிஹைடு (Crotonaldehyde)

$$CH_3-CH=CH-CHO$$

தயாரிக்கும் முறை

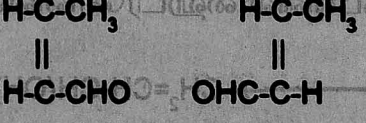
ஆல்டாலைத் தனியாகவோ அல்லது நீரற்ற சின்குளோரைடுடனோ, சூடாக்கும் போது குரோட்டானால்டிஹைடு உண்டாகிறது.

$$CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CHO \xrightarrow[ZnCl_{21}]{-H_2O} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO$$

குரோட்டானால்டிஹைடு

பண்புகள்

இது ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதி நிலை 104°C. வேதி வினைகளில் இஃது அக்ரோலீனைப் போன்றது. குரோட்டானால்டிஹைடு, ஒரு பக்க - மாறுபக்க (Cis-trans) வடிவமாற்றுகளாக இரண்டு வடிவங்களில் இருக்கிறது.



ஒரு பக்க (Cis) வடிவம் மாறுபக்க (Trans) வடிவம்

குளோரோஃபார்ம் உடனிருக்க ரானே நிக்கல் வினையூக்கி முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனேற்றம் அடைந்து இது பியூட்டிரால்டிஹைடைக் கொடுக்கிறது. குளோரோஃபார்ம் இல்லாவிட்டால் பியூட்டனால் உண்டாகிறது.

$$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO \xrightarrow[CHCl_3]{[H]} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

பியூட்டிரால்டிஹைடு

$$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO \xrightarrow{[H]} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$$

பியூட்டனால்

பயன்கள்

குரோட்டனால்டிஹைடு கரைப்பானாகவும், பூச்சிக் கொல்லியாகவும் பயன் படுகிறது.

ஹாலஜன் பதிலீடு அடைந்த ஆல்டிஹைடு

குளோரால் (ChloraL) அல்லது டிரைகுளோரோ அசெட்டால்டிஹைடு (Trichloroacetaldehyde)

தயாரிக்கும் முறை

குளோரால் தொழிற்முறையில் எத்தில் ஆல்கஹாலைக் குளோரின் ஏற்றுவதன் மூலம் பெரும் அளவில் தயாரிக்கப் படுகிறது. குளிர்ந்த எத்தில் ஆல்கஹால் மீது குளோரின் செலுத்தப் படுகிறது. பின்னர் 60°C வெப்பநிலையில் குளோரின் உறிஞ்சப் படாதவரை தொடர்ந்து குளோரின் செலுத்தப் படுகிறது. குளோரால் ஆல்கஹாலேட் திண்மம் முதலில் உருவாகிறது. பின்னர் இது கந்தக அமிலத்தோடு சேர்த்துக் காய்ச்சப் படும் போது குளோரால் உண்டாகிறது.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cl_2} CH_3CHO \xrightarrow{3Cl_2} CCl_3CHO$$

எத்தனால் -2HCl அசிட்டால்டிஹைடு -3HCl

$$CCl_3CHO + C_2H_5OH \rightarrow CCl_3CH(OH)OC_2H_5$$

குளோரால் ஆல்கஹாலேட்

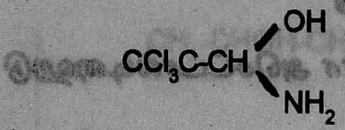
$$CCl_3CH(OH)OC_2H_5 + H_2SO_4 \rightarrow CCl_3CHO + C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

குளோரால்

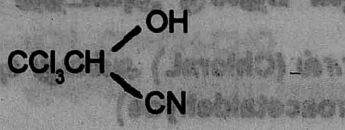
இவ்வினையின் மூலம் பெறப் பட்ட குளோரால் கால்சியம் கார்பனேட்டுடன் சேர்த்து நடு நிலையாக்கப் பட்டு, காய்ச்சி வடித்தலின் மூலம் தூய்மை படுத்தப் படுகிறது.

பண்புகள்

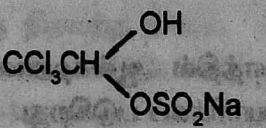
குளோரால் நிறமற்ற எண்ணெய் போன்ற, மூக்கைத் துளைக்கும் காரநெடியுடைய திரவம். கொதி நிலை 97°C. நீர், எத்தனால், ஈத்தரில் கரையக் கூடியது. இது வேதியியல்புகளில் ஆல்டிஹைடை ஒத்துள்ளது. அம்மோனியா, ஹைட்ரஜன் சயனைடு, சோடியம் பை சல்ஃபேட்டுடன் சேர்க்கைச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது.



குளோரால் அம்மோனியா



குளோரால் சயனோ ஹைட்ரின்



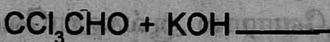
பை சல்ஃபேட் சேர்மம்

அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றம் அடைந்து டிரை குளோரோ அசிட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



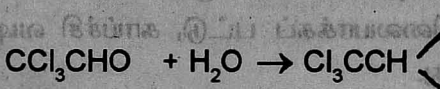
டிரைகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம்

நீர்த்த காரங்களோடு சேர்த்து வெப்பப் படுத்தப் படும் போது குளோரோஃபார்மை உண்டாக்குகிறது.



குளோரோஃபார்ம்

குளோரால் நீரோடு சேர்ந்து நிலையான நீரேறியை உண்டு பண்ணுகிறது. இதற்கு குளோரால் நீரேறி (Choral hydrate) என்று பெயர்.

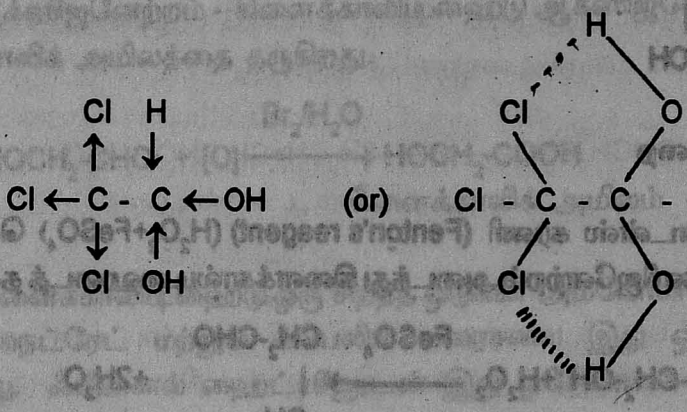


குளோரால் நீரேறி

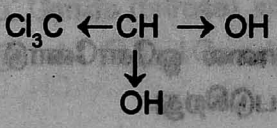
குளோரால் நீரேறி ஒரு அரிய சேர்ம். இரண்டு ஹைட்ராக்சித் தொகுதி ஒரே கார்பன் அணுவில் இணைந்தும் நிலையாக உள்ள சில பொருள்களில் குளோரால் நீரேறியும் ஒன்று. குளோராலில் உள்ள (RCX_2CHO - என்ற வாய்ப்பாடுள்ள எல்லா சேர்மங்களிலும்) குளோரின் அணுக்களின் தூண்டல் விளைவின் காரணமாக ஆல்டிஹைடு கார்பன் அணு சிறிது நேர் மின்னேற்றம்

பெறுகிறது. (Small positive charge) இதனால் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி பிரிவதை இது தடுக்கிறது. எனவே ஹைட்ராக்சில் தொகுதி மூலம் நீர் மூலக்கூறு களையப் படுவதில்லை.

வடிவம் I



வடிவம் II



வடிவம் I - டேவிஸ் (Davis, 1940) என்பார் அக சிவப்பு நிரல் (Infrared spectyum) ஆய்வு மூலம் குளோரால் ஹைட்ரேட்டில் (இது போன்ற பிற சேர்மங்களிலும்) ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு வடிவம் II இருக்கிறதெனக் கூறினார்.

இவ்வடிவம் $>C(OH)_2$ நிலையானதாக இருப்பதற்கு விளக்கம் தருகிறது. இங்கு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு, தூண்டல் விளைவு ஆகிய இரண்டின் மூலமாக நிலைப்பு ஏற்படுகிறது.

பயன்கள்

மருத்துவத்தில் இது தூக்க மருந்தாகப் பயன் படுகிறது. D.D.T போன்ற பூச்சிக் கொல்லிகள் தயாரிக்கப் பயன் படுகிறது.

ஹைட்ராக்சி ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் (Hydroxy aldehydes and Ketones)

1) கிளைக்காலிடிஹைடு அல்லது ஹைட்ராக்சி அசிட்டால்டிஹைடு

$$CH_2(OH)-CHO$$

தயாரிக்கும் முறை

அ) ஃபென்டன்ஸ் கரணி (Fenton's reagent) ($H_2O_2+FeSO_4$) கொண்டு கிளைக்கால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து கிளைக்கால்டிஹைடைத் தருகிறது.

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + H_2O_2 \xrightarrow{FeSO_4} CH_2(OH)\text{-}CHO + 2H_2O$$

கிளைக்காலிடிஹைடு

ஆ) அல்லைல் ஆல்கஹாலை ஓசோனோடு வினைக்கு உட்படுத்தி கிளைக்காலிடிஹைடு பெறப் படுகிறது.

$$\underset{\text{அல்லைல் ஆல்கஹால்}}{H_2C=CH\text{-}CH_2OH} \xrightarrow{O_3} \underset{O-O}{H_2C\text{-}O\text{-}CH.CH_2OH} \xrightarrow[Zn]{H_2O} \underset{\text{கிளைக்காலிடிஹைடு}}{CHO\text{-}CH_2\text{-}OH}$$

இ) டார்டாரிக் அமிலத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்து பெறப் பட்ட டைஹைட்ராக்ஸி மேலீயிக் அமிலத்திலிருந்தும் கிளைக்காலிடிஹைடு பெறப்படுகிறது.

$$\underset{HOOC\text{-}C\text{-}OH}{\underset{\|}{\phantom{HOOC\text{-}C\text{-}OH}}} \longrightarrow 2CO_2 + \underset{HC\text{-}OH}{\underset{\|}{\phantom{HC\text{-}OH}}} \longrightarrow \underset{CH_2OH}{\overset{CHO}{|}}$$

பண்புகள்

திண்ம நிலையில் இது இருபடியாக (dimer) தோன்றுகிறது. உருகுநிலை 96°C ஆனால் விளாவிய கரைசல்களில் இது ஒரு படியாகவும் (monomer), நிலையான ஹைட்ரேட்டுகளையும் ($CH(OH)_2CH_2OH$) தருகிறது.

1. ஆக்ஸிஜனேற்றம் - கிளைக்காலிடிஹைடு ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து கிளைக்காலிக் அமிலத்தை தருகிறது.

$$HOCH_2\text{-}CHO + [O] \xrightarrow{Br_2/H_2O} HOCH_2\text{-}COOH$$

கிளைக்காலிக் அமிலம்

2. கிளைக்காலிடிஹைடு ஒரு சிறந்த ஒடுக்கி. அம்மோனியாவில் உள்ள சில்வர் நைட்ரேட் மற்றும் ஃபெலிங் கரைசலை இது ஒடுக்கமடையச் செய்கிறது. ஃபினைல் ஹைட்ரசீனுடன் இது ஓசோனைக் கொடுக்கிறது.

3. குறுக்க வினை - இது காரவினையூக்கியால் ஆல்டால் குறுக்க வினைக்கு உள்ளாகி டெட்ரோஸ் (tetrose) சர்க்கரைகளைக் கொடுக்கிறது. சோடியம் கார்பனேட்டுடன் ஹெக்சோஸ் (Hexose) சர்க்கரையைக் கொடுக்கிறது.

$$2OHCH_2CHO \xrightarrow{NaOH} HOCH_2\text{-}CHOHCHOH.CHO$$

டெட்ரோஸ்

$$3OHCH_2CHO \xrightarrow{Na_2CO_3} HOCH_2(CHOH)_4\text{-}CHO$$

ஹெக்சோஸ்

2. ஆல்டால் அல்லது β - *ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரால்டிஹைடு* (aldol or β-hydroxybutyraldehyde)

தயாரிக்கும் முறை

அசிட்டால்டிஹைடு, சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சேர்த்து வெப்பப் படுத்தும் போது ஆல்டால் எனப்படும் ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரால்டிஹைடு உண்டாகிறது.

$$2CH_3\text{-}CHO \xrightarrow{NaOH} CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

ஆல்டால்

பண்புகள்

இது ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதி நிலை 83°C. சூடுபடுத்தினால் நீரை இழந்து குரோட்டானால்டிஹைடைத் தருகிறது.

$$CH_3CHOHCH_2CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CH.CHO + H_2O$$

குரோட்டனால்டிஹைடு

ஆல்டால் என்பது β ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரால்டிஹைடும், வளைய ஹெமி அசிட்டலும் கலந்த சம நிலை கலவை என சமீபத்தில் கண்டறிந்துள்ளனர். இது வளைய இயங்கு சம நிலைக்கு ஒரு எடுத்துக் காட்டாகும்.

$$CH_3CHOH.CH_2\,CHO \leftrightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagup\ \diagdown}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}OH$$

3. α ஹைட்ராக்சி அசிட்டோன் அல்லது பைரூவிக் ஆல்கஹால்

$$(CH_3\text{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_2OH)$$ கொ.நி 145°C

தயாரிக்கும் முறை

மெத்தனாலிக் கரைசலில் உள்ள பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் புரோமோ அசிட்டோன் சூடுபடுத்தப் பட்டு ஈத்தைல் ஃபார்மேட் சேர்க்கும் போது ஹைட்ராக்சி கீட்டோன் கிடைக்கிறது.

$$HCOOC_2H_5 + KOH \longrightarrow HCOOK + C_2H_5OH$$

$$CH_3COCH_2Br + HCOOK \longrightarrow CH_3COCH_2OOCH + KBr$$

$CH_3COCH_2OOCH + CH_3OH \rightarrow CH_3COCH_2OH + CH_3COOH$

ஹைட்ராக்சி அசிட்டோன்

பண்புகள்

ஹைட்ராக்சிஅசிட்டோன், அம்மோனியாவில் உள்ள சில்வர் நைட்ரேட் (டோலன்ஸ் கரணி) கரைசலை சில்வராக ஒடுக்கமடையச் செய்கிறது. ஆனால் இது ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து லாக்டிக் அமிலமாகிறது. ஃபெலிங்கரைசலை ஒடுக்கமடையச் செய்து, அசிட்டிக், ஃபார்மிக் அமிலமாக இது ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகிறது. பொதுவாக கீட்டோன்கள டோலன்ஸ் கரணி, ஃபெலிங் கரைசலுடன் வினைபுரிவதில்லை. ஆனால் ஹைட்ராக்சி அசிட்டோன் ஒரு விதி விலக்கு.

கீட்டோன்கள் ஃபினைல் ஹைட்ரசீனுடன் வினைபுரிந்து பீனைல்ஹைட்ரசோன்களைக் கொடுக்கிறது. ஆனால் ஹைட்ராக்சி கீட்டோன், ஓசோனைக் கொடுக்கிறது.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{C_6H_5NHNH_2} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N{-}NH.C_6H_5 \\ | \\ CH{=}N.NHC_6H_5 \end{array}$$

ஹைட்ராக்சி கீட்டோன் வளைய ஹெமிஅசிட்டால் அமைப்புடன் சம நிலை கலவையாகத் தோன்றுகிறது.

$$CH_3COCH_2OH \rightleftharpoons H_3C - \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle OH}{C}} - CH_2$$

4. டை அசிட்டோன் ஆல்கஹால்
(4-hydroxy-4methylpentan-2-one)

$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$

தயாரிக்கும் முறை

இரு அசிட்டோன் மூலக்கூறுகள் பேரியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் குறுக்க

வினைக்கு உள்ளாகி டை அசிட்டோன் ஆல்கஹாலைத் தருகிறது.

$$2CH_3COCH_3 \xrightarrow{Ba(OH)_2} (CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$$

டை அசிட்டோன் ஆல்கஹால்

டை அசிட்டோன் ஆல்கஹால் சிறிதளவு அமிலம் அல்லது அயோடினுடன் சூடுபடுத்தப் படும் போது நீரை இழந்து மெசிட்டைல் ஆக்ஸைடு உண்டாகிறது.

$$(CH_3)_2COHCH_2COCH_3 \xrightarrow{Ba(OH)_2} (CH_3)_2C{=}CHCOCH_3 + H_2O$$

மெசிட்டைல் ஆக்ஸைடு

டை அசிட்டோன் ஆல்கஹால் சோடியம் ஹைப்போ புரோமைட்டினால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து β ஹைட்ராக்சி ஐசோவேலரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 \xrightarrow{[O]} (CH_3)_2C(OH)CH_2COOH$$

டை ஆல்டிஹைடுகளும் டை கீட்டோன்களும் (Dialdehydes and Diketones)

டை ஆல்டிஹைடுகள் (Dialdehydes)

1) கிளையாக்சால் (Glyoxal) CHO.CHO

தயாரிக்கும் முறை

மிகவும் குறைந்த கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட இரட்டை ஆல்டிஹைடு கிளையாக்சால் ஆகும். கிளைக்காலை நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து கிளையாக்சால் பெறப் படுகிறது.

$$CH_2OH\ CH_2OH \xrightarrow{HNO_3} CHO\text{-}CHO$$

கிளைக்கால் [O] கிளையாக்சால்

2) பாரால்டிஹைடு (para aldehyde), 50% அசிட்டிக் அமிலம், செலினியஸ் அமிலம் (Salenious acid) கலந்த கலவையை ஆவி மீளக் கொதிக்க வைக்கும் போது, கிளையாக்சால் கிடைக்கிறது. இங்கு கிளையாக்சால், இதனுடைய பை சல்ஃபைட் சேர்மமாகப் பிரித்தெடுக்கப் படுகிறது.

$$(CH_3CHO)_3 + 3HeSeO_3 \longrightarrow 3CHO.CHO + 3Se + 6H_2O$$

$$\xrightarrow{NaHSO_3} CHO.CHO.2NaHSO_3.H_2O$$

3) அசிட்டிலீன் டெட்ரா குளோரைடை (acetylene tetrachloride) நீராற் பகுத்தல் மூலம் கிளையாக்சாலை பெறலாம்.

$$\underset{\text{அசிட்டிலீன் டெட்ரா குளோரைடு}}{CHCl_2.CHCl_2} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{கிளையாக்சால்}}{CHO.CHO}$$

பண்புகள்

கிளையாக்சால் பச்சை நிற திரவமாகும். கொதி நிலை 51 °C . இது இரண்டு ஆல்டிஹைடு (-CHO) தொகுதிகளைப் பெற்றிருப்பதால் ஆல்டிஹைடின் இயல்புகளைத் தீவிரமாக வெளிப் படுத்துகிறது. டைசோடியம் பை சல்ஃபைட்டு மூலக்கூறுகளோடு வினைக்கு உட்பட்டு சேர்க்கைச் சேர்மத்தை ஏற்படுத்துகிறது. ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுடன், இரட்டை ஹைட்ரசோனைத் தருகிறது.

$$CHO.CHO + 2NaHSO_3 \xrightarrow{H_2O} CHO.CHO.2NaHSO_3H_2O$$

$$CHOCHO + C_6H_5NH.NH_2 \longrightarrow (CH{=}NNHC_6H_5)_2 + 2H_2O$$

2. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடின் நீர்த்த கரைசலுடன் சேர்ந்து இது கிளைக் காலிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பைத் தருகிறது.

$$CHO.CHO \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{சோடியம் கிளைக்காலேட்டு}}{CH_2OHCOONa}$$

3. கிளை ஆக்சால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து ஆக்சாலிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$CHOCHO \xrightarrow{[O]} COOH.COOH$$

4. டோலன்ஸ் கரணியை, இது ஒடுக்கமடையச் செய்கிறது. பலபடியாகும் இயல்பும் இதற்கு உண்டு.

2. மெத்தில் கிளை ஆக்சால்

(Methyl glyoxal) CH_3COCHO

கிளையாக்சாலில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் தொகுதிக்குப் பதிலாக ஒரு மெத்தில் தொகுதி சேரும் போது மெத்தில் கிளையாக்சால் கிடைக்கிறது. இதனை பைருவால்டிஹைடு எனவும் கூறலாம்.

தயாரிக்கும் முறை

1. α ஹைட்ராக்சி அசிட்டோனை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்து மெத்தில் கிளையாக்சால் பெறப் படுகிறது.

$$CH_3COCH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3COCHO$$

மெத்தில் கிளையாக்சால்

பண்புகள்

மெத்தில் கிளையாக்சால் எண்ணெய் போன்ற திரவம். கொதி நிலை 72° C . நீர்த்த சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைக்கு உட்பட்டு (கன்னிசாரோ வினை) மெத்தில் கிளையாக்சால் லாக்டிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பைத் தருகிறது.

$$CH_3COCHO \xrightarrow{NaOH} CH_3CHOHCOONa$$

லாக்டின் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு

மெத்தில் கிளையாக்சால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து பைருவிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$CH_3COCHO \xrightarrow{[O]} CH_3COCOOH$$

பைருவிக் அமிலம்

3. டை மீத்தைல் கிளையாக்சால்

(dimethyl glyoxal)$CH_3COCOCH_3$

கிளையாக்சாலில் உள்ள (CHO.CHO) இரு ஹைட்ரஜன் அணுவிற்குப் பதிலாக இரு மெத்தில் தொகுதி சேரும் போது டை மீத்தைல் கிளையாக்சால் ($CH_3CO.COCH_3$) கிடைக்கிறது.

தயாரிக்கும் முறை

மெத்தில் எத்தில் கீட்டோனை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைக்கு உட்படுத்தி பின்னர் நீராற் பகுக்க டை மெத்தில் கிளையாக்சால் கிடைக்கிறது.

$$CH_3COCH_2CH_3 \xrightarrow{HNO_2} [CH_3COC(=N.OH)CH_3] \xrightarrow{HCl} CH_3COCOCH_3$$

2. 2- பியூட்டனோனைச் செலினியம் ஆக்ஸைடு கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து டைமீத்தைல் கிளையாக்சால் பெறப்படுகிறது.

$$CH_3COCH_2CH_3 + SeO_2 \longrightarrow CH_3COCOCH_3 + H_2O$$

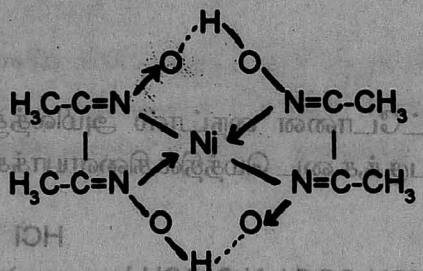
பண்புகள்

இது ஒரு மஞ்சள் நிற எண்ணெய் போன்ற திரவம். கொதி நிலை 88°C . இரு கீட்டோன்களுக்கு உரித்தான அனைத்து வினைகளுக்கும் டை மெத்தில் கிளையாக்சால் உட்படுகிறது. எடுத்துக் காட்டாக இது டை ஆக்சைம்களை (dioxime) ஹைட்ராக்சில் அமீன்களுடன் வழங்குகிறது. சோடியம் பை சல்ஃபேட்டுடன், பை சல்ஃபேட் சேர்மங்களை தருகிறது. டை மெத்தில் கிளையாக்சால், ஹைட்ரஜன் பெர்ஆக்ஸைடுடன் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து அசிட்டிக் அமிலத்தை வழங்குகிறது.

$$CH_3COCOCH_3 \xrightarrow{H_2O_2} 2CH_3COOH$$

மெத்தில் கிளையாக்சாலின் டை ஆக்சைம் சேர்மங்கள், உதாரணமாக டை மெத்தில் கிளையாக்சைம் பல உலோகங்களுடன் சேர்ந்து கொடுக்கிணைப்பு சேர்மங்களை வழங்குகிறது. நிக்கல் டை மெத்தில் கிளையாக்சைம்களுடன் ரோஜா சிவப்பு நிற வீழ் படிவுகளை உண்டு பண்ணுகிறது. இது நிக்கலை அளவிட உதவுகிறது.

பிஸ் டை மெத்தில் கிளையாக்சைம் நிக்கல் II ன் அமைப்பு பின்வருமாறு



டை-ஆல்டிஹைடுகள்

4. *சக்சினால்டிஹைடு*

(Succinaldehyde) $CHO.CH_2CH_2CHO$

தயாரிக்கும் முறை

சக்சினில் குளோரைடு, பலேடியத்தின் முன்னிலையில் ஒடுக்கமடைந்து சக்சினாலடிஹைடைத் தருகிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2COCl \\ | \\ CH_2COCl \end{array} \xrightarrow[[Pd]]{[H]} \begin{array}{l} CH_2CHO \\ | \\ CH_2CHO \end{array}$$

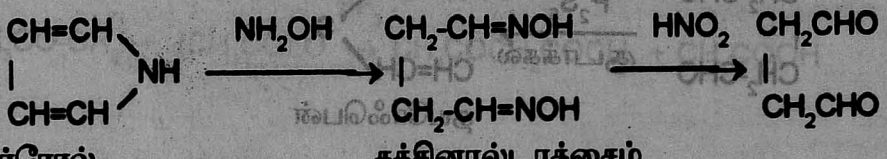
சக்சினில் குளோரைடு சக்சினால்டிஹைடு

2. ஹெக்சா 1,5 டையீன (hexa 1,5 diene) ஓசோனால் பகுத்தலின் மூலம் சக்சினால்டிஹைடைப் பெறலாம்.

$$CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH=CH_2 \xrightarrow{O_3/H_2O} OHC.CH_2.CH_2.CHO$$

சக்சினால்டிஹைடு

3. பிரோல், ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைக்குட்பட்டு, சக்சினால்டாக்சைமை வழங்குகிறது. இது நீரில் கரைந்த நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபடுத்தும் போது சக்சினால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.



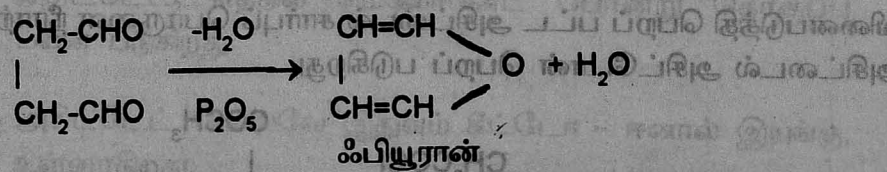
பிர்ரோல் சக்சினால்டாக்சைம்

பண்புகள்

சக்சினால்டிஹைடு நிறமற்ற எண்ணெய் போன்ற திரவம். கொதி நிலை 170° C . இது டைஆல்டிஹைடின் வினைகள் அனைத்தையும் தருகின்றது. ஆல்டிஹைடுகளைப் போன்றே டோலன்ஸ் கரணியைச் சில்வராக மாற்றுகின்றது. ஃபெலிங் கரைசலை ஆக்ஸிஜன் இறக்கமடையச் செய்கிறது. ஹைட்ரஜன் சயனைடு, சோடியம் பைசல்ஃபேட் ஆகியவற்றுடன் வினைப்பட்டு சேர்க்கைச் சேர்மங்களைத் தருகிறது.

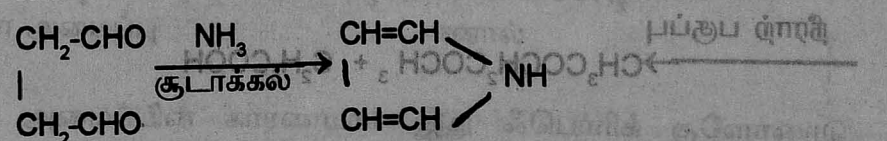
சக்சினால்டிஹைடு பலவித கண்ணிவளைய சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதில் முக்கிய பங்கு வகிக்கின்றது.

1. சக்சினால்டிஹைடு, பாஸ்பரஸ் பென்டாக்சைடுடன் வினைக்கு உட்பட்டு, ஒரு மூலக்கூறு நீரை இழந்து ஃபியூரானைத் (Furan) தருகிறது.



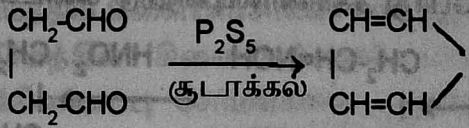
ஃபியூரான்

2. இது அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து பிரோலைத் தருகிறது.



பிரோல் (Pyrrole)

3. சக்சினால்டிஹைடு பாஸ்பரஸ் பென்டாசல்பைடுடன் சேர்ந்து தயோஃபேனைத் தருகிறது.



தயோஃபென்

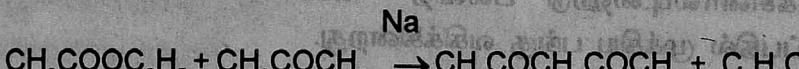
சக்சினால்டிஹைடு சில முக்கிய அல்க்கலாய்டுகள் தயாரிப்பதில் பங்கு வகிக்கின்றது.

டை கீட்டோன்கள் (Diketones)

1. அசிட்டைல் அசிட்டோன் ($CH_3COCH_2COCH_3$)

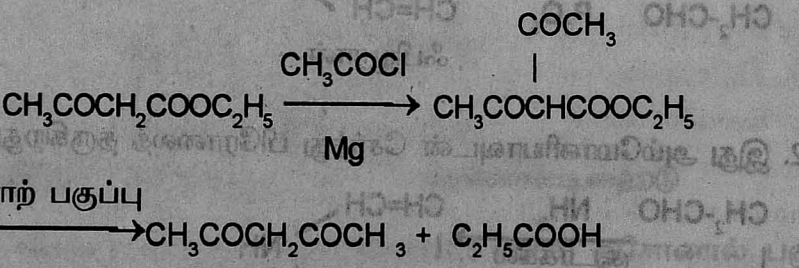
தயாரிக்கும் முறை

1) அசிட்டோனும், எத்தில் அசிட்டேட்டும் சோடியத்தின் முன்னிலையில் கிளெய்சன் குறுக்க வினைக்கு உட்பட்டு அசிட்டைல் அசிட்டோனைத் தருகின்றது.



எத்தில் அசிட்டேட் அசிட்டைல் அசிட்டோன்

2. அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்டரை, அசிட்டைல் குளோரைடுடன் வினைபடுத்தி பெறப் பட்ட அசிட்டைல் சார்புப் பொருளை நீராற் பகுத்து அசிட்டைல் அசிட்டோன் பெறப் படுகிறது.



3. அசிட்டிக் நீரிலி, அசிட்டோனுடன் போரான் டிரை ஃபுளூரைடின் முன்னிலையில் குறுக்க வினைக்கு உள்ளாகி அசிட்டைல் அசிட்டோனைத் தருகிறது.

$$CH_3CO\text{-}CH_3 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{BF_3} CH_3COCH_2COCH_3 + CH_3COOH$$

பண்புகள்

இது ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதி நிலை 132° . இனிய மணமுடையது. நீரில் சிறிதளவு கரையக் கூடியது. இது கீட்டோன்களுக்கு உண்டான அனைத்து வினைகளையும் தருகின்றது. ஃபினைல் ஹைட்ரசீன், செமி கார்பசைடு, ஹைட்ராக்சில் அமீன் ஆகியவற்றுடன் சேர்ந்து குறுக்கவினைப் பொருள்களைத் தருகின்றது.

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் இதைச் சூடுபடுத்தினால் அசிட்டோனையும், பொட்டாசியம் அசிட்டேட்டையும் தருகின்றது.

$$CH_3COCH_2COCH_3 + KOH \rightarrow CH_3COOK + CH_3COCH_3$$

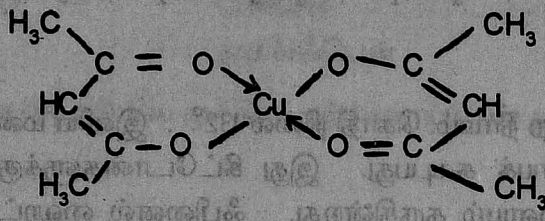
அசிட்டைல் அசிட்டோனின் மெத்திலீன் தொகுதி ($-CH_2-$) இரு கார்பனைல் (-CO-) தொகுதிகளுக்கு இடையில் இருப்பதால் இது வினை வலிமை மிக்கது (reactive methlene group) ஆகும். எனவே அசிட்டைல் அசிட்டோன் பல வினைகளை வெகு விரைவில் தருகின்றது. இது எத்தில் அசிட்டோ அசிட்டேட், எத்தில் மெலோனேட் போன்று தொகுப்பு வினைகட்கு பயன் படுகிறது.

எத்தில் அசிட்டேட் போலவே இதுவும் கீட்டோ - ஈனால் இயங்கு, சமநிலைக்கு உள்ளாகிறது.

$$\underset{\text{கீட்டோ அமைப்பு}}{CH_3COCH_2COCH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{ஈனால்}}{CH_3C(OH)=CHCOCH_3}$$

ஈனால் அமைப்பின் காரணமாக இது ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. சாதாரண நிலைகளில் அசிட்டைல் அசிட்டோன் 76% ஈனால் அமைப்பையும், 24% கீட்டோ

அமைப்பையும் கொண்டுள்ளது. பல உலோகங்களோடு சேர்ந்து அணைவுச் சேர்மத்தை அசிட்டைல் அசிட்டோன் தருகிறது. உதாரணமாக இரும்பு, அலுமினியம், காப்பர் ஆகியவற்றுடன் கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்களைத் (chelated compounds) தருகிறது.



2. அசிட்டோனைல் அசிட்டோன் (Acetonyl acetone)

$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$

தயாரிக்கும் முறை

பின் வரும் முறைகளில் இது தயாரிக்கப் படுகிறது.

1) டை அசிட்டைல் சக்சினிக் அமிலத்தைச் சூடு படுத்தினால் அசிட்டோனைல் அசிட்டோன் கிடைக்கிறது.

$$HOOC\text{-}CH\text{-}CH\text{-}COOH \xrightarrow[\text{சூடாக்கல்}]{-2CO_2} CH_3COCH_2CH_2COCH_3$$

$H_3C\text{-}CO\ COCH_3$ — அசிட்டோனைல் அசிட்டோன்

2) அசிட்டோ அசிட்டிக் அமிலம் மூலமாகவும், இதனைப் பெறலாம்.

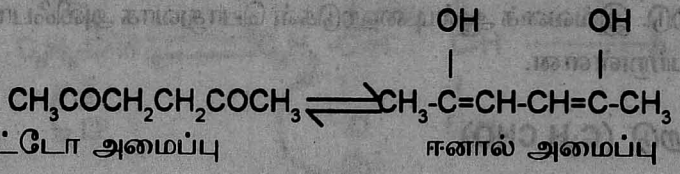
$$2CH_3COCHCOOC_2H_5 \xrightarrow{I_2} H_3CCOCHCOOC_2H_5$$

(Na) — $CH_3COCHCOOC_2H_5$

$$CH_3COCH\text{-}COOH \xrightarrow[\text{(II) HCl}]{\text{(I) KOH}} CH_3COCH.COOH \xrightarrow{\text{சூடாக்கல்}} CH_3COCH_2 + 2CO_2$$

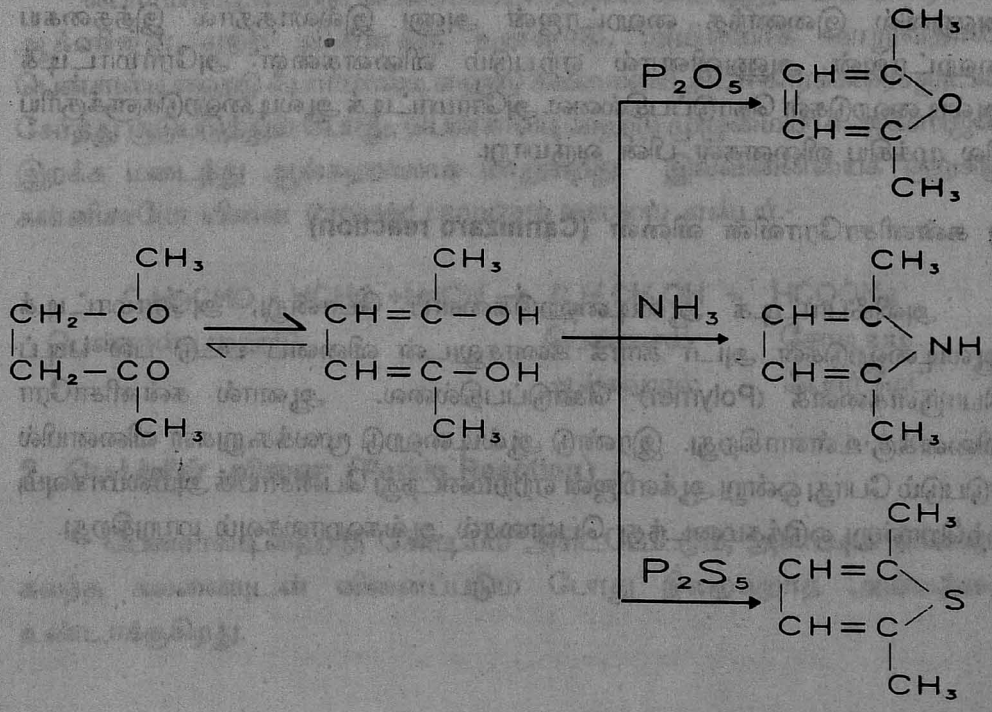
பண்புகள்

இது ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதி நிலை 194°C. நீரிலும், ஈத்தரிலும் கரையக் கூடியது. கீட்டோனின் வினைகள் அனைத்தையும் அசிட்டோனைல் அசிட்டோன் தருகின்றது. உதாரணமாக ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுடன் ஃபீனைல் ஹைட்ரசோனையும், ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் ஆக்சைமையும் தருகின்றது. இது கீட்டோ - ஈனால் இயங்கு சம நிலைக்கு உள்ளாகிறது.



கீட்டோ அமைப்பு ஈனால் அமைப்பு

அசிட்டோனைல் அசிட்டோன் பலவித கண்ணிவளைய சேர்மங்கள் தயாரிக்க பயன் படுகிறது. இது பாஸ்பரஸ் பென்டா ஆக்சைடுடன் (P_2O_5) 2,5 டை மெத்தில் ஃபியூரானையும், (2,5 dimethyl furan) அம்மோனியாவுடன் 2,5 டை மெத்தில் பிரோலையும் (2,5 dimethyl pyrrole) பாஸ்பரஸ் பென்டா சல்ஃபைடுடன் (P_2O_5) 2,5 டை மெத்தில் தயோ ஃபீனையும் (2,5 dimethyl thiophene) தருகிறது.



அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள்
(Aromatic Aldehydes and Ketones)

அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள் இரண்டு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். 1. பென்சீன் கருவுடன் நேரடியாக இணைந்த ஆல்டிஹைடு (-CHO) தொகுதியை கொண்ட சேர்மம். எடுத்துக் காட்டு பென்சால்டிஹைடு (C_6H_5CHO) 2. இரண்டாம் வகையில் ஆல்டிஹைடு தொகுதி பென்சீன் கருவின் பக்கத் தொடரில் இணைந்துள்ளது. உதாரணமாக ஃபீனைல் அசிட்டால்டிஹைடு. இவ்வகை ஆல்டிஹைடுகள் பொதுவாக அலிஃபாட்டிக் தன்மையைப் பெற்றுள்ளன.

பென்சால்டிஹைடு (C_6H_5CHO)

அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளில் மிக, முக்கியமானதாக இருப்பது பென்சால்டிஹைடு. அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறை, அவற்றின் இயல்புகள் முதலியவற்றை விளக்க உதவும் ஒரு முக்கிய அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடாக உள்ளது பென்சால்டிஹைடு. அரோமாட்டிக் தன்மையுடைய பென்சால்டிஹைடும், அலிஃபாட்டிக் ஆல்டிஹைடும் பல வினைகளைக் கொடுப்பதில் ஒரே மாதிரியாகச் செயல் படுகின்றன. என்றாலும், அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளில் α கார்பன் அணுவில் இணைந்த ஹைட்ரஜன் அணு இல்லாததால் இத்தகைய ஹைட்ரஜன் அணுவினால் ஏற்படும் வினைகளை அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள் கொடுப்பதில்லை. அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளுக்குரிய சில முக்கிய வினைகள் பின் வருமாறு.

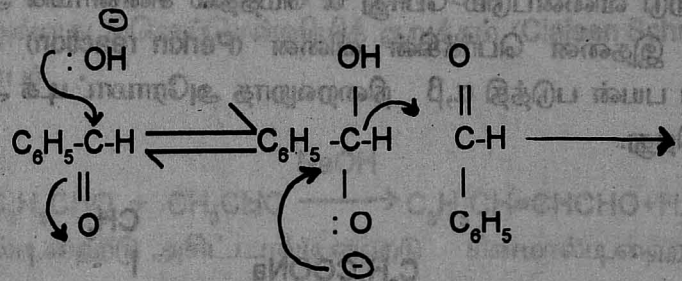
1) கன்னிசாரோவின் வினை (Cannizaro reaction)

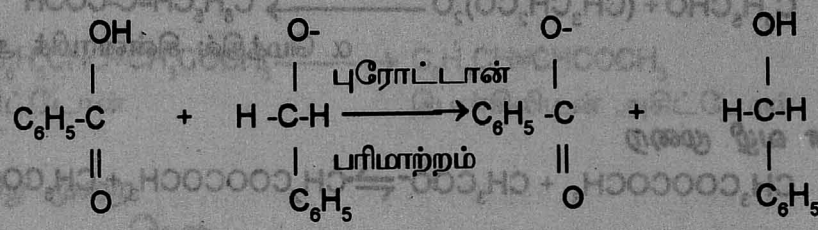
அலிஃபாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளைப் போன்று, அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள் அடர் காரக் கரைசலுடன் வினைப் பட்டு பல் படிப் பொருள்களைக் (Polymer) கொடுப்பதில்லை. ஆனால் கன்னிசாரோ வினைக்கு உள்ளாகிறது. இரண்டு ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறுகள் வினையில் ஈடுபடும் போது ஒன்று ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமடைந்து பென்சாயிக் அமிலமாகவும், மற்றொன்று ஒடுக்கமடைந்து பென்சைல் ஆல்கஹாலகவும் மாறுகிறது.

$$2C_6H_5CHO + NaOH \longrightarrow C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2OH$$

பென்சால்டிஹைடு (இரு மூலக்கூறுகள்) — சோடியம் பென்சோயேட் — பென்சைல் ஆல்கஹால்

வினை வழி முறை (Mechanism of the reaction)





ஃபார்மால்டிஹைடு, பென்சால்டிஹைடை காட்டிலும் மிக விரைவாக ஆக்ஸிஜன் ஏற்ற வினைக்கு உள்ளாகி, அமிலமாக மாறுவதால், பென்சால்டிஹைடு ஃபார்மால்டிஹைடு கலவையை அடர் காரக்கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தும் போது, பென்சால்டிஹைடு முழுமையாக ஆக்ஸிஜன் இறக்க மடைந்து ஆல்கஹாலாக மாறுகிறது. இவ்வினையைக் குறுக்கு கன்னிசாரோ வினை (crossed cannizaro reaction) என்பர்.-

$$C_6H_5\text{-}CHO + HCHO + NaOH \rightarrow C_6H_5CH_2OH + HCOONa$$

பென்சால்டிஹைடு — பென்சைல் ஆல்கஹால் — சோடியம் ஃபார்மேட்

2. பெர்க்கின் வினை (Perkin Reaction)

பென்சால்டிஹைடு, சோடியம் அசிட்டேட்டும், அசிட்டிக் நீரிலியும் கலந்த கலவையுடன் வினைப்படும் போது நிறைவுறாத அமிலத்தை உண்டாக்குகிறது.

$$C_6H_5\text{-}CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} C_6H_5CH{=}CH.COOH + CH_3COOH$$

பென்சால்டிஹைடு அசிட்டிக் நீரிலி சின்னாமிக் அமிலம்

புரோப்பியானிக் நீரிலி, சோடியம் புரோப்பனேட் கலவையுடன் பென்சால்டிஹைடு வினைபடும் போது α மெத்தில் சின்னாமிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இதனை பெர்க்கின் வினை (Perkin reaction) என்பர். இவ்வினையைப் பயன் படுத்தி α,β நிறைவுறாத அரோமாட்டிக் அமிலம் தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$C_6H_5CHO + (CH_3CH_2CO)_2O \xrightarrow{C_2H_5COONa} C_6H_5CH{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\text{-}COOH$$

α மெத்தில் சின்னாமிக் அமிலம்

வினை வழி முறை

$$CH_3COOCOCH_3 + CH_3COO^- \rightleftharpoons {}^-CH_2COOCOCH_3 + CH_3COOH$$

$$C_6H_5\text{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}H\text{-}CH_2COOCOCH_3 \rightleftharpoons C_6H_5\text{-}\overset{\displaystyle O^-}{\overset{|}{C}}\text{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}H\text{-}CH_2COOCOCH_3$$

$$\overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_6H_5\text{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}\text{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}H\text{-}CH_2COOCOCH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5\text{-}CH{=}CHCOOCOCH_3$$

நீராற் பகுத்தல்

$$\longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCOOH + CH_3COOH$$

சின்னமாயிக் அமிலம்

3. கிளெய்சென் வினை (Claisen Reaction)

பென்சால்டிஹைடு, சோடியம் ஹைட்ராக்சைடின் முன்னிலையில் α ஹைட்ரஜன் அணுவுள்ள அலிஃபாட்டிக் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன்களுடன் குறுக்க வினைக்கு உட்பட்டு நிறைவுறாத ஆல்டிஹைடுகளைக் கொடுக்கிறது. இந்த குறுக்க வினையை கிளெய்சென் வினை அல்லது கிளெய்சென்ஷிமித் குறுக்கம் (Claisen Schmidt Condensation) என்பர்.

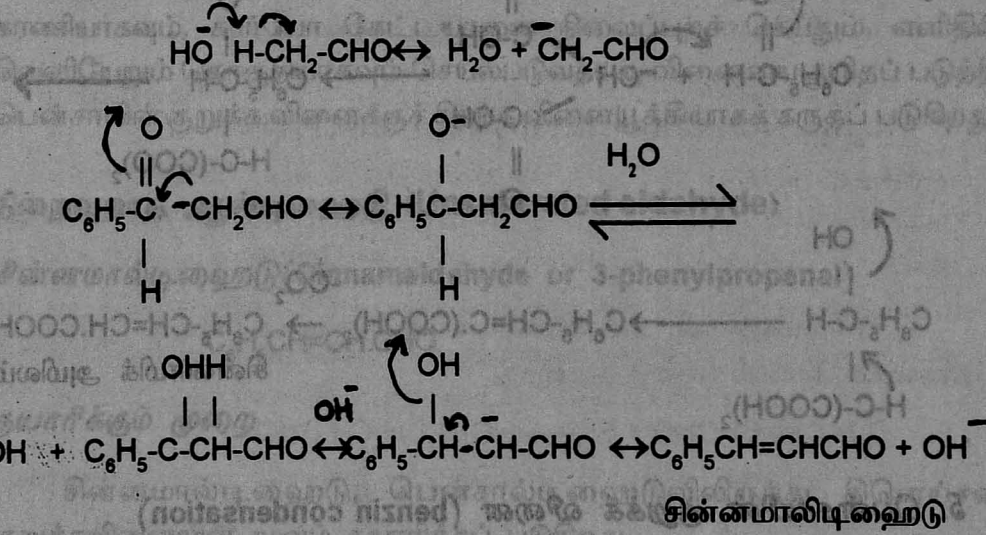
$$C_6H_5CHO + CH_3CHO \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH=CHCHO + H_2O$$

பென்சால்டிஹைடு அசிட்டால்டிஹைடு சின்மால்டிஹைடு

$$C_6H_5CHO + CH_3COCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH=CHCOCH_3$$

அசிட்டோன் பென்சிலிடீன் அசிட்டோன்

வினைவழி முறை



சின்னமாலிடிஹைடு

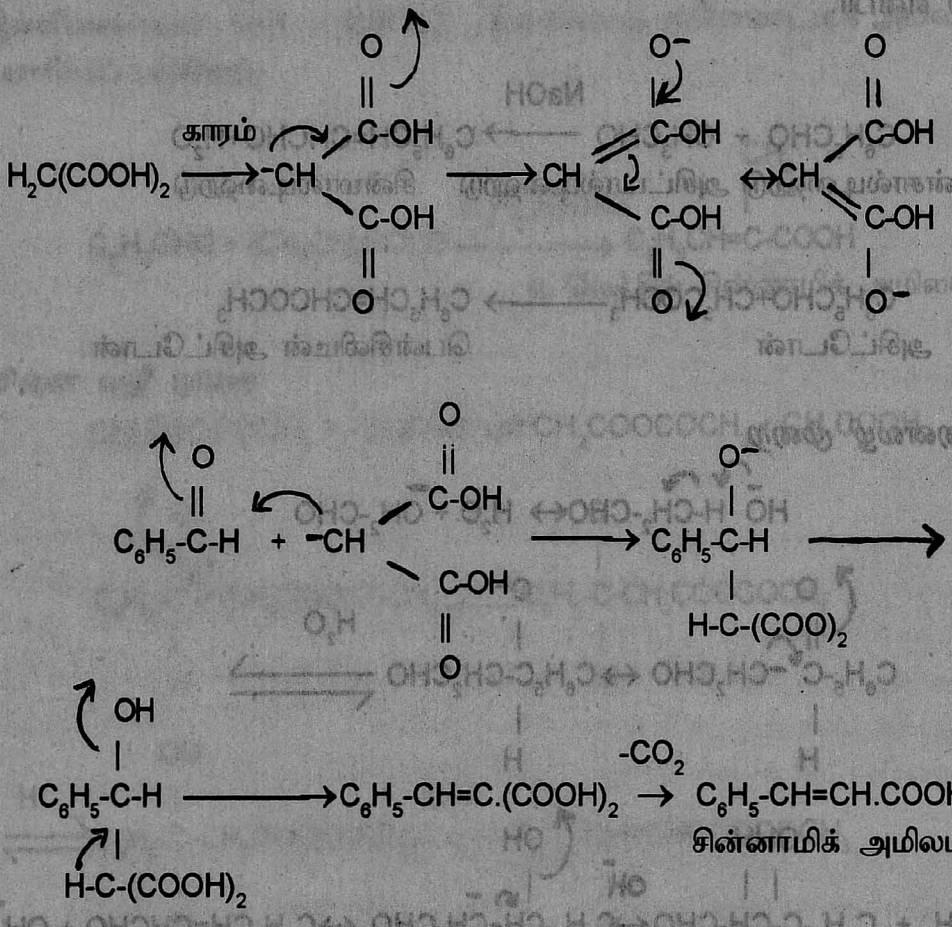
4) நோவனேகல் வினை (Knovenagal Reaction)

பென்சால்டிஹைடு, மலோனிக் எஸ்ட்டருடன் குறுகி, பென்சால்மலோனிக் எஸ்ட்டரைத் (Benzal malonicester) தருகிறது. டை எத்தில் அமீன் (diethyl amine) அல்லது பிப்பெரிடீன் (Piperidine) போன்ற

ஈரிணைய அமீன்கள் இவ்வினையில் சிறந்த வினையூடுறு பொருள்களாகப் பயன்படுகின்றன.

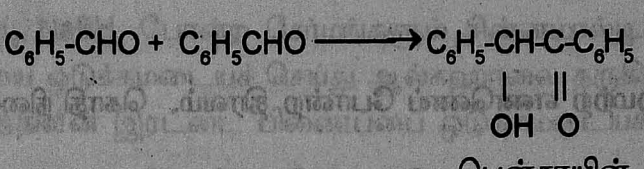
$$C_6H_5CHO + CH_2(COOH)_2 \longrightarrow C_6H_5CH=CHCOOH + CO_2 + H_2O$$

வினைவழி முறை



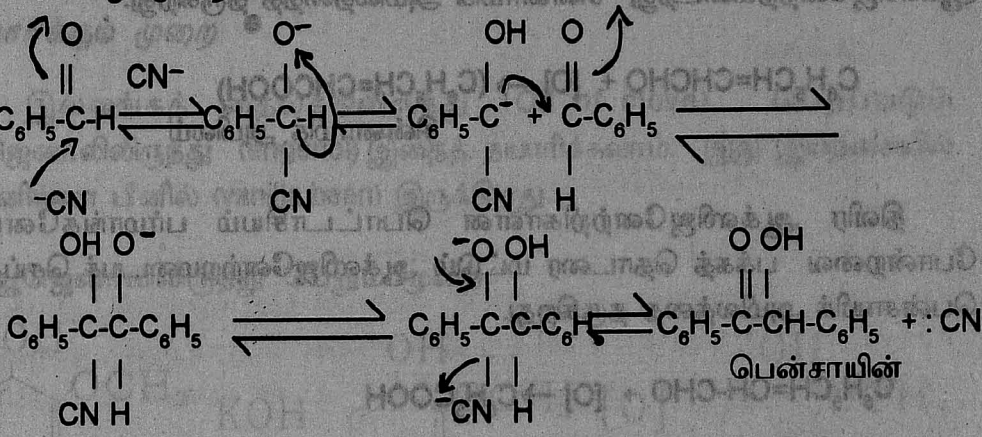
5. *பென்சாயின் குறுக்க வினை* (benzin condensation)

சிறிதளவு சோடியம் சயனைடு அல்லது பொட்டாசியம் சயனைடு கலந்த ஆல்கஹால் கரைசலுடன் பென்சால்டிஹைடைச் சேர்த்துக் கொதிக்க வைத்தால் பென்சால்டிஹைடு குறுக்கமடைந்து பென்சாயினைத் தருகின்றது.



பென்சாயின்

வினைவழி முறை



பென்சாயின்

சயனைடு வீரியம் குறைந்த காரமாக செயல் பட்டாலும், சிறந்த கருகவர் கரணியாகவும், கார்போ கேட்டயானை நிலைப்புறச் செய்தும், எளிதில் வெளியேறும் தொகுதியாகவும் செயல்படுவதால், வினையை துரிதப் படுத்தி பென்சாயின் குறுக்க வினைக்குச் சிறந்த வினையூக்கியாகக் கருதப் படுகிறது.

நிறைவுறாத ஆல்டிஹைடு (Unsaturated aldehyde)

சின்னமால்டிஹைடு(Cinnamaldehyde or 3-phenylpropenal)

$C_6H_5CH=CH.CHO$

தயாரிக்கும் முறை

சின்னமால்டிஹைடு, பென்சால்டிஹைடுவிலிருந்து கிளெய்சன் குறுக்கவினையின் மூலம் தயாரிக்கப் படுகிறது.



பென்சால்டிஹைடு அசிட்டால்டிஹைடு

பண்புகள்

இது ஒரு நிறமற்ற எணணெய் போன்ற திரவம். கொதி நிலை 525K.

1. சின்னமால்டிஹைடு, காற்றில் அம்மோனியாவில் கரைந்த சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலுடன் வினைப்படும் போது மிக மெதுவாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து சின்னாமிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$C_6H_5CH=CHCHO + [O] \rightarrow (C_6H_5CH=CHCOOH)$$

சின்னாமிக் அமிலம்

திவிர ஆக்ஸிஜனேற்றிகாளன பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் போன்றவை பக்கத் தொடரை மட்டும் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து பென்சாயிக் அமிலத்தை தருகிறது.

$$C_6H_5CH=CH-CHO + [O] \rightarrow C_6H_5COOH$$

2. சோடியம் பை சல்ஃபைட்டுடன் வினைப்படுத்தும் போது பை சல்ஃபைட் சேர்க்கைச் சேர்மங்களை இது வழங்குகிறது.

$$C_6H_5CH=CH-CHO + NaHSO_3 \rightarrow C_6H_5CH=CH-CH\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}$$

சின்னமால்டிஹைடு பைசல்ஃபைட் சேர்மம்

3. புரோமினுடன், சின்னமால்டிஹைடு வினைப் பட்டு புரோமின் சேர்க்கைச் சேர்மங்களைத் தருகிறது.

$$C_6H_5CH=CHCHO + Br_2 \longrightarrow C_6H_5\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH}.CHO$$

4. அலுமினியம் ஐசோபுரோப்பாக்சைடு கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்தால், சின்னமால்டிஹைடு, சின்னமைல் ஆல்கஹாலை வழங்குகிறது.

$$C_6H_5CH=CHCHO + 2[H] \xrightarrow{[(CH_3)_2\ CHO]_3Al} C_6H_5CH=CH.CH_2OH$$

சின்னமைல் ஆல்கஹால்

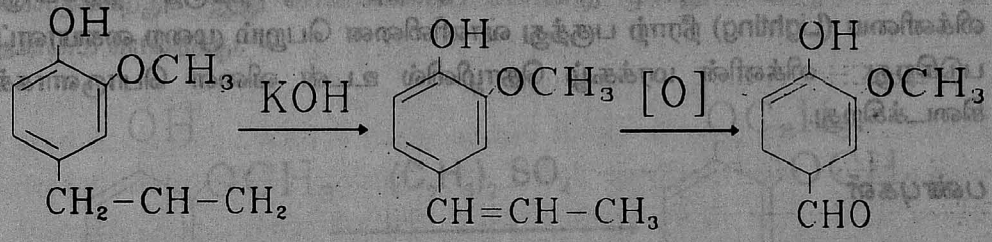
$LiAlH_4$, $NaBH_4$ போன்ற சேர்மங்களும் சின்னமால்டிஹைடின் -CHO தொகுதியை ஒடுக்கமடையச் செய்து ஆல்கஹாலை தருகின்றன. ஆனால் இவை எத்திலீன் இரட்டை பிணைப்பை ஒடுக்கமடையச் செய்வதில்லை.

வானிலின் (Vanillin)

தயாரிக்கும் முறை

இலவங்கத் தைலத்திலிருந்து (Oil of clove) பெறப்படும் யூஜெனாலிலிருந்து (engenol) இதைத் தயாரிக்கலாம். இது இயற்கையில் வானில்லா பீனில் (vanilla bean) இருக்கிறது.

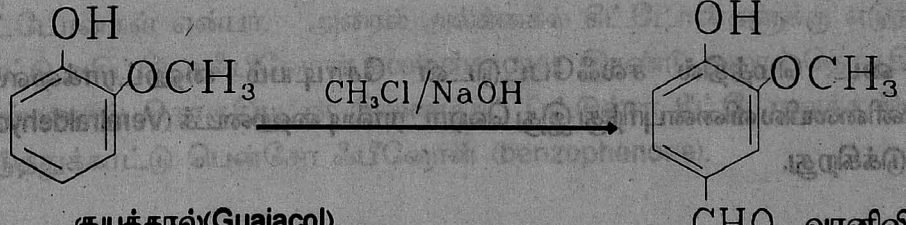
1) யூஜெனாலிலிருந்து பெறும் முறை



யூஜெனால் ஐசோயூஜெனால் வானிலின்

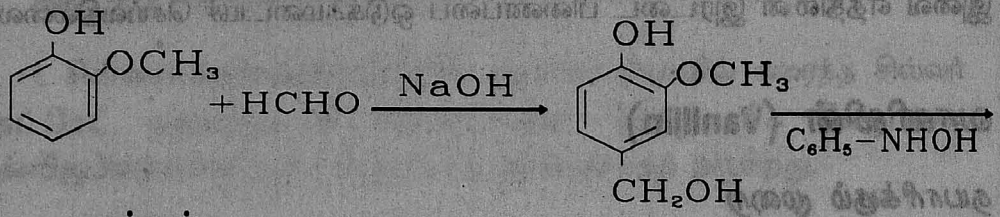
பொட்டாசியம் டைக் குரோமேட்டைப் பயன் படுத்தி ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமடைச் செய்தால், முதலில் -OH தொகுதியை அசிட்டைல் தொகுதியாக மாற்றிய பின் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமடையச் செய்ய வேண்டும். பின்பு அசிட்டைல் தொகுதியை நீராற் பகுப்பின் மூலம் -OH தொகுதியாக மாற்றலாம். ஓசோனாற் பகுப்பு முறையைப் பின்பற்றினால் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை அசிட்டைல் தொகுதியாக்கிப் பாதுகாக்க வேண்டியதில்லை.

2. குயக்காலிருந்து, ரெய்மர் - ட்டீமென் (Reimer Tietnann) வினை மூலம் இதனைப் பெறலாம்.

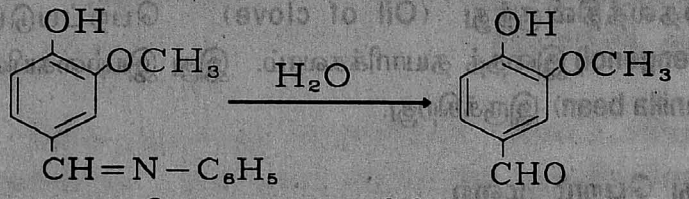


குயக்கால்(Guaiacol) வானிலின்

3. குயக்காலிலிருந்து லெடெரெர் - மானோசே (Ledrer-Manasse) வினையின் மூலம் வானிலின் பெறப் படுகின்றது.



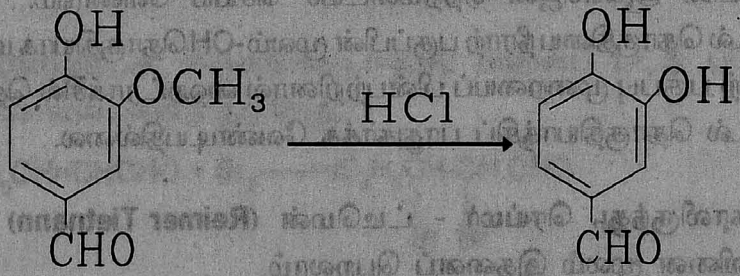
குயக்கால்



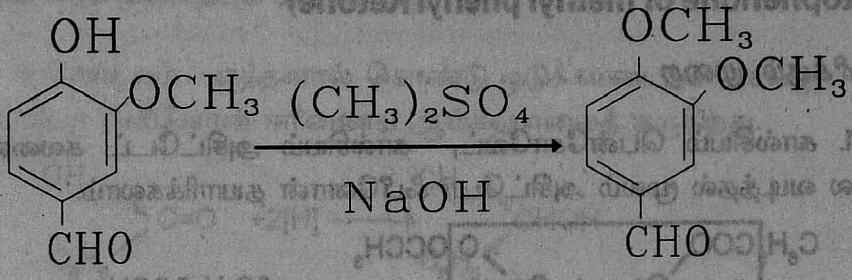
4. பெருமளவு வானிலினை உற்பத்தி செய்வதற்குத் தற்போது லிக்னியை (Lighting) நீராற் பகுத்து வானிலினை பெறும் முறை கையாளப் படுகிறது. லிக்னின் மரக்கூழ் தொழிலில் உடன் விளை பொருளாகக் கிடைக்கிறது.

பண்புகள்

இனிய மணமுடைய நிறமற்ற படிக வடிவுள்ள திண்மம். உருகு நிலை 81°c ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தும் போத இது புரோட்டோ காட்டி குயால்டிஹைடைக் (Proto catechui aldihyde) கொடுக்கிறது.

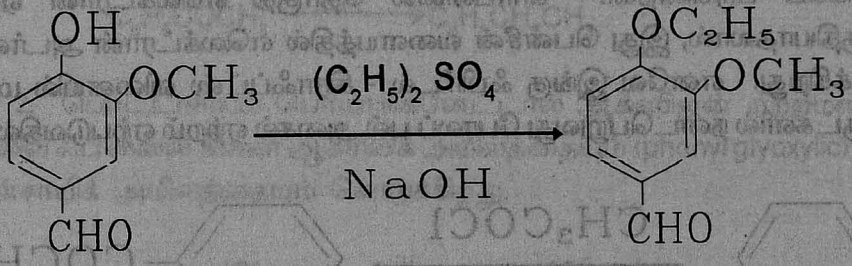


டை மெத்தில் சல்ஃபேட்டுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு முன்னிலையில் வினைபுரிந்து இது வெராட்ரால்டிஹைடைக் (Veratraldehyde) கொடுக்கிறது.



வெராட்ரால்டிஹைடு

எத்தில் ஏற்றத்தின் மூலம் இது எத்தில் வானிலினைக் (ethyl vanillin) கொடுக்கிறது. இது வானிலினைப் போன்று மூன்று மடங்கு வாசனைத் தன்மை வாய்ந்தது.



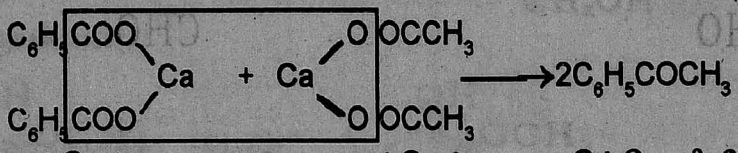
அரோமாட்டிக் கீட்டோன்கள் (Aromatic Ketones)

ஒரு கீட்டோனில் உள்ள கார்பனைல் தொகுதியுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள இரண்டு தொகுதிகளும் அரைல் தொகுதியாக (Aryl) இருக்குமேயானால் அதனை அரோமாட்டிக் கீட்டோன் என்பர். ஓர் அரைல் தொகுதியும், ஓர் அல்கைல் தொகுதியும் கார்பனைல் தொகுதியுடன் இணைக்கப் பட்டிருக்கும் கீட்டோன்களை அரைல் - அல்க்கைல் கீட்டோன்கள் என்பர். அரைல் அல்க்கைல் கீட்டோன்களுக்கு எடுத்துக் காட்டு அசிட்டோ ஃபீனோன் (acetophenone). இரண்டு அரைல் தொகுதிகள் கார்பனைல் தொகுதியுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள கீட்டோனுக்க சிறந்த எடுத்துக்காட்டு பென்சோ ஃபீனோன் (benzophenone).

அசிட்டோ ஃபீனோன் அல்லது மெத்தில் ஃபீனைல் கீட்டோன் (Acetophenone or methyl phenyl Ketone)

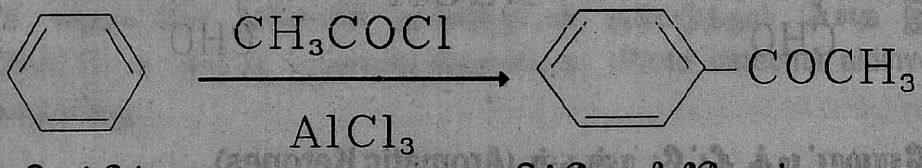
தயாரிக்கும் முறை

1. கால்சியம் பென்சோவேட், கால்சியம் அசிட்டேட் கலவையை வாலை வடித்தல் மூலம் அசிட்டோ ஃபீனோன் தயாரிக்கலாம்.



கால்சியம் பென்சோவேட் | கால்சியம் அசிட்டேட் | அசிட்டோஃபீனோன்

2. ஃபிரீடல் - கிராஃப்ட்ஸ் வினையின் மூலம் - அநேகமாக எல்லா அரோமாட்டிக் கீட்டோன்களும் ஃபிரீடல் - கிராஃப்ட்ஸ் வினையின் மூலம் தயாரிக்கப் படுகின்றன. கார்பனைல் தொகுதி எலெக்ட்ரான் ஏற்புத் தொகுதியாதலால், இது பென்சீன் வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் அடர்வைக் குறைக்கிறது. எனவே இங்கு ஃபிரீடல் - கிராஃப்ட்ஸ் வினையில் மற்றய பொருட்களில் நடைபெறுவது போலப் பல் அசைல் ஏற்றம் ஏற்படுவதில்லை.



பென்சீன் | அசிட்டோ ஃபீனோன்

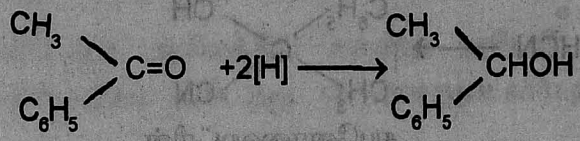
அலுமினியம் குளோரைடு - மெர்க்குரி குளோரைடு கலவையை வினையூக்கியாகக் கொண்டு விளைச்சலை அதிகப் படுத்தலாம்.

பண்புகள்

இது இனிய மணமுடைய, நிறமற்ற படிக உருவுள்ள, குறைந்த உருகு நிலை கொண்டு திண்மம். உருகு நிலை 20.5°C, கொதி நிலை 203°C . நீரில் மிகக் குறைவாக கரையக் கூடியது. ஆனால் ஆல்கஹாலிலும், ஈத்தரிலும் நன்கு கரையும்.

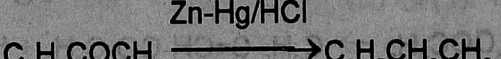
அசிட்டோ ஃபீனோன், அலிஃபாட்டிக் கீட்டோன்களின் வினைகளனைத்தையும் காட்டுகிறது.

1) சோடியம் - எத்தனால் கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்யும் போது அசிட்டோ ஃபீனோன் ஈரிணைய ஆல்கஹாலைத் தருகிறது.

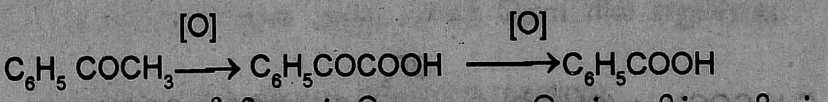


அசிட்டோ ஃபீனோன் ஃபீனைல் மீத்தைல் கார்பினால்

சிங்க் - ரசக்கலவையுடன், ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கமடையச் செய்யும் போது அசிட்டோ ஃபீனோன் ஈத்தைல் பென்சீனைக் கொடுக்கிறது. (Clemmenson Reduction)



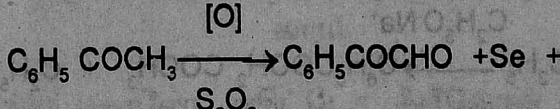
2. பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டால் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமடைந்து முதலில் ஃபீனைல் கிளை ஆக்சிலிக் அமிலத்தையும் (phenyl glyoxylic) பின்பு பென்சாயிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது.



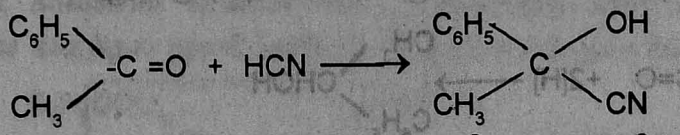
ஃபீனைல் கிளை ஆக்சிலிக் அமிலம்

பென்சாயிக் அமிலம்

செலினியம் டை ஆக்ஸைடு (Selenium di oxide) மூலமாக இது ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து ஃபினைல் கிளையாக்சாலைத் (phenyl glyoxal) தருகிறது.



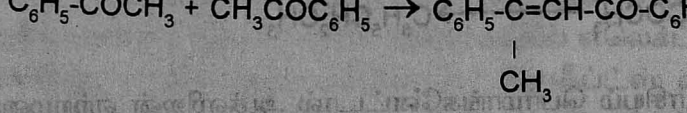
3. அசிட்டோபீனோனும், கீட்டோன்களைப் போன்று ஆக்சைமையும், ஃபீனைல் ஹைட்ரசோனையும், சயனோ ஹைட்ரினையும், உண்டாக்குகின்றன. எனினும் பைசல்ஃபைட்டுச் சேர்க்கைப் பொருளை உண்டாக்கு வதில்லை.



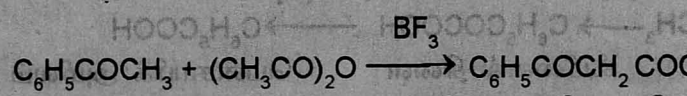
சயனோஹைட்ரின்

4. குறுக்க வினைகள்

1) அலுமினியம் மூவிணைய பியூட்டாக்சைடு (Aluminium t_butoxide) உடனிருக்க சைலீனில் (Xylene) கரைந்த அசிட்டோ ஃபீனோனின் இரண்டு மூலக்கூறுகள் குறுக்கமடைந்து டைப்னோனைக் கொடுக்கிறது.

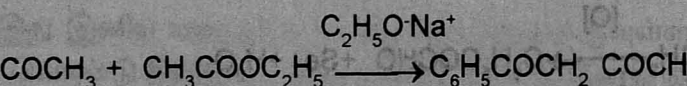


2) போரான் டிரைஃபுளூரைடு முன்னிலையில் அசிட்டோ ஃபீனோன், அசிட்டிக் நீரிலியுடன் குறுக்கமடைந்து பென்சாயில் அசிட்டோனைத் தருகிறது.



பென்சாயில் அசிட்டோன்

3) சோடியம் ஈத்தாக்சைடு முன்னிலையில், எத்தில் அசிட்டேட்டுடன், அசிட்டோ ஃபீனோன் குறுக்கமடைந்து பென்சாயில் அசிட்டோனைத் தருகிறது.



மேலும் சோடியம் ஈத்தாக்சைடு உடனிருக்க எத்தில் பென்சோவேட்டுடன், அசிட்டோ ஃபீனோன் குறுக்கமடைந்து டை பென்சாயில் மீத்தேனைக் கொடுக்கிறது.

$$C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3COC_6H_5 \xrightarrow{C_2H_5O^-Na^+} C_6H_5COCH_2\text{-}CO\,C_6H_5 + C_2H_5OH$$

டை பென்சாயில் மீத்தேன்

5) ஹாலஜனேற்றம்

அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைந்த அசிட்டோ ஃபீனோன் எளிதில் ஹாலஜன் ஏற்றம் அடைந்து ω ஹாலஜன் சார்புப் பொருளைத் தருகிறது.

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2Cl + HCl$$

அசிட்டோ ஃபீனோனுடன் ஈத்தரில் கலந்த புரோமினைச் சிறிதளவு அலுமினியம் குளோரைடுடன் OCல் சேர்க்க ω புரோமோ ஃபீனோன் உண்டாகிறது

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2Br + HBr$$

கார்பானில் தொகுதி எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதியாதலால் அசிட்டோ ஃபீனோனில் பென்சீன் வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் செறிவு குறைக்கப் படுகிறது. எனவே எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினையின் மூலம் பென்சீன் கருவில் ஹாலஜன் ஏறுவதற்கு வழி இல்லை. மேலும் α ஹைட்ரஜன் அணு உள்ள கீட்டோன்கள் எளிதில் ஹாலஜன் ஏற்றம் நடைபெறுவதால் ஹாலஜன் அணு பக்கத் தொடரில் ஏறுகிறது.

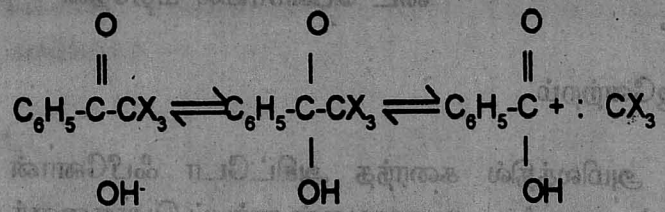
6. ஹாலோ பார்ம் வினை (Haloform reaction)

அலிஃபாட்டிக் கீட்டோன்களைப் போன்று, காரங்களின் முன்னிலையில் அசிட்டோ ஃபீனோன் ஹாலஜன் அணுக்களுடன் வினைப் பட்டு டிரை ஹாலோ (trihalo) சார்புப் பொருளைத் தருகின்றது

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 + X_2 \xrightarrow{\text{காரம்}} C_6H_5\text{-}CO\text{-}CX_3$$

டிரை ஹாலோ அசிட்டோ ஃபீனோன் விளாவிய காரங்களோடு வினைக்கு உட்பட்டு ஹாலோஃபார்ம்களைத் தருகின்றது. முதலில் OH^- அயனி கார்பனைல் கார்பன் அணுவைத் தாக்குகிறது. இதனால் கார்பனைல் கார்பன் அணுவிற்கும் டிரைஹாலோ மெத்தில் தொகுதிக்கும் இடையில்

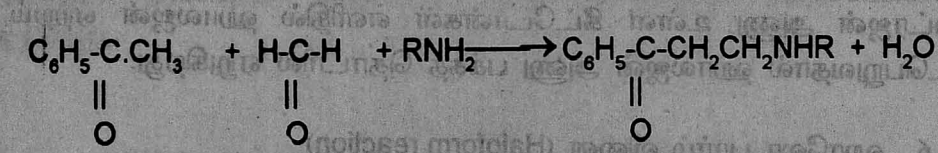
உள்ள கார்பன் கார்பன் பிணைப்பு பிளந்து பென்சோயேட் அயனியும் ஹாலோபார்மும் ஏற்படுகின்றன.



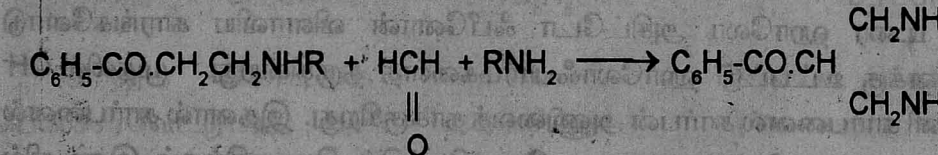


7. மான்னிச் வினை (Mannich reaction)

கார்பனைல் தொகுதிக்கு α இடத்தில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு இருக்கின்ற சேர்மங்கள், ஃபார்மால்டிஹைடு, அம்மோனியா (அல்லது ஓரிணைய, ஈரிணைய அமீன்கள்) ஆகியவற்றுடன் குறுக்கம் அடைகின்றன. (அமீன்கள் வழக்கமாகத் தம்முடைய ஹைட்ரோகுளோரைடாக இருக்க வேண்டும்). இந்த வினைக்கு மான்னிச் வினை என்று பெயர்.



இதில் உண்டாகும் பொருள் βஅமீனோ அல்லது β அல்க்கைல் அமீனோ, அல்லது β டை அல்க்கைல் அமீனோ கீட்டோன்கள். இவற்றிற்கு மான்னிச் காரங்கள் என்று பெயர். இவற்றில் உண்டாகின்ற சேர்மத்தில் இன்னும் αஹைட்ரஜன் அணு இருந்தால் மேலும் ஃபார்மால்டிஹைடு அமீன் ஆகியவற்றுடன் இது குறுக்கம் அடையும் வாய்ப்புள்ளது.



மான்னிச் காரம் (β அமீனோ கீட்டோன்) ஓர் ஈரிணைய (அல்லது ஓரிணைய) அமீனாக இருந்தால் இது மிகையாக உள்ள மூலக்கீட்டோனுடனும், ஃபார்மால்டிஹைடுடனும் மீண்டும் குறுக்க மடையும்.

$$C_6H_5\text{-}COCH_3 + HCHO + C_6H_5\text{-}CO.CH_2CH_2NHR \longrightarrow$$

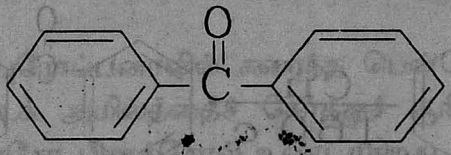
$$C_6H_5\text{-}CO.CH_2CH_2$$

N-R

$$C_6H_5\text{-}CO.CH_2CH_2$$

இந்த மன்னிச் வினை அரைல் - அல்க்கைல் கீட்டோன்களுக்கு மட்டும் ஏற்பட்ட சிறப்பு வினை அல்ல. வினைத் திறன் மிக்க (கணிசமான அளவு அமிலத்தன்மை வாய்ந்த) ஹைட்ரஜன் அணு ஒன்று அல்லது பல கொண்டிருக்கின்ற சேர்மங்களாகிய அலிஃபாட்டிக் கீட்டோன்கள், அலிஃபாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள், ஓரிணைய, ஈரிணைய நைட்ரோ அல்க்கேன்கள், எஸ்டர்கள், ஃபீனால்கள் ஆகியவற்றுடனுடம் இவ்வினை நடைபெறும்.

பென்சோ ஃபீனோன் (Benzophenone)



தயாரிக்கும் முறை

1) கால்சியம் பென்சோவேட்டை வாலை வடித்து பென்சோ ஃபீனோன் தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$(C_6H_5COO)_2Ca \longrightarrow C_6H_5\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}C_6H_5 + CaCO_3$$

2) ஃப்ரீடல் - கிராஃப்ட்ஸ் வினையின் மூலம் பென்சாயில் குளோரைடிலிருந்து இதனைப் பெறலாம்.

$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{-}COC_6H_5 + HCl$$

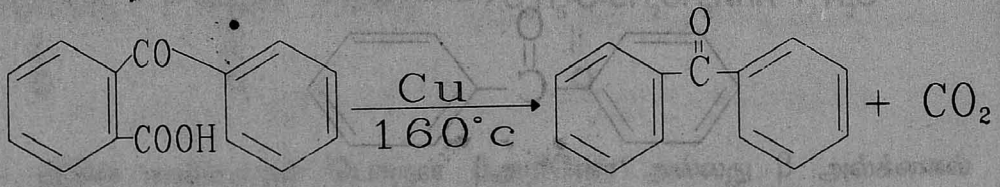
பென்சாயில் குளோரைடுக்குப் பதிலாக கார்பனைல் குளோரைடையும் பயன் படுத்தலாம்.

$$C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{-}COC_6H_5 + 2HCl$$

3) வாணிப முறையில், ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினையை கார்பன்டெட்ரா குளோரைடுக் கொண்டு நிகழ்த்தி உண்டாகும் குளோரோ சேர்மத்தை நீராவியால் வடித்தல் மூலம் பென்சோ ஃபீனோன் தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$2C_6H_6 + CCl_4 \xrightarrow[-2HCl]{AlCl_3} (C_6H_5)_2CCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{H_2O} C_6H_5\,COC_6H_5$$

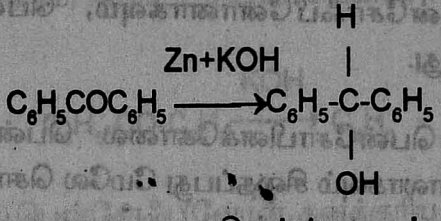
4) O- பென்சாயில் பென்சாயிக் அமிலத்தைக் காப்பர் துருவலுடன் சேர்த்து 260°Cக்குச் சூடு செய்யும் போது பென்சோ ஃபீனோன் உண்டாகிறது.



பண்புகள்

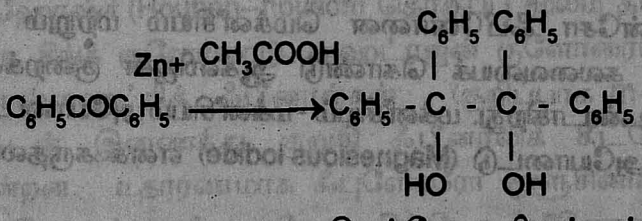
இது ஒரு நிறமற்ற, இனிய மணமுடைய திண்மம். ஆனால் இரு நிலைகளில் உள்ளது. ஒன்று நிலையானது (stable form). உருகு நிலை 49°C . மற்றது நிலையற்றது. (unstable form) உருகு நிலை 26°C . இது எளிதில் மாறும் நிலையில் (labile) உள்ளது. இது நீரில் கரையாது. ஆனால் ஆல்கஹாலிலும், ஈத்தரிலும் எளிதில் கரையக் கூடியது.

1) சிங்க் - ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் கொண்டு பென்சோ ஃபீனோனை, பென்ஸ் ஹைட்ராலாக (Benz hydrol) அல்லது பை ஃபீனைல் கார்பினாலாக (diphenyl carbinol) ஒடுக்கலாம்.



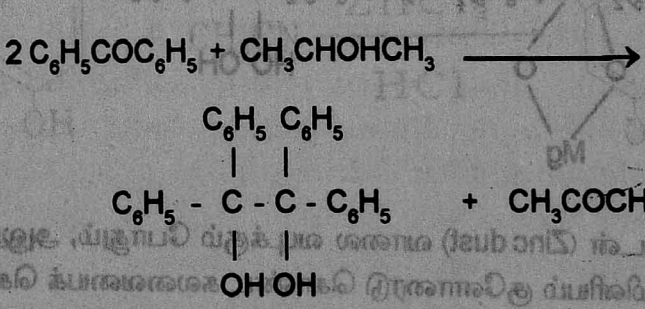
பென்ஸ்ஹைட்ரால்

சிங்க் - அசிட்டிக் அமிலம் கொண்டு பென்சோ ஃபீனோனை, பென்சோ - பினக்கோலாக ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கமடையச் செய்யலாம்.



பென்சோ - பினக்கால்

2) ஐசோப்புரோப்பனாலில் கரைந்த பென்சே ஃபீனோனுடன் ஒரு சொட்டு அசிட்டிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துச் சூரிய ஒளியில் படும் படி வைத்தால் பென்சோ பினக்கோல் உண்டாகிறது.



ஐசோபுரோப்பனாலில் கரைந்த பென்சோஃபீனோனுடன், சிறிது சோடியம் உலோகத்தைச் சேர்க்கும் போது பென்ஸ்ஹைட்ரால் உண்டாகிறது. இந்தச் சேர்மம் பென்சோப் பினக்கால் வழியாகத் தோன்றுவதாகக் கருதப் படுகிறது. முதலில் உண்டான பென்சோப் பினக்கோல் சோடியம் ஐசோப்புரோப்பாக்சைடால் பென்சோஃபீனோனாகவும், பென்ஸ் ஹைட்ராலாகவும் சிதைக்கப் படுகிறது.

சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு பென்சோபினக்கோலை பென்சோ ஃபீனோனாகவும், பென்ஸ் ஹைட்ராலாகவும் சிதைப்பது மேலே சொன்ன வினை வழி முறைக்குத் தக்க எடுத்துக் காட்டாகும்.

$$(C_6H_5)_2\,C(OH)\text{-}C(OH)\,(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2\,CO + (C_6H_5)_2\,CHOH$$

3) பென்சோ ஃபீனோனை மெக்னீசியம் மற்றும் மெக்னீசியம் அயோடைடு கலவையைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜன் குறைக்க, பென்சோ பினக்கோல் உண்டாகிறது. மக்னீசியம் - மக்னீசியம் அயோடைடு கலவையை மக்னீசியஸ் அயோடைடு (Magnesious iodide) எனக் கருதலாம்.

$$2(C_6H_5)_2CO + 2MgI \rightarrow (C_6H_5)_2\,C(O\text{-}Mg\text{-}I)\text{-}C(O\text{-}Mg\text{-}I)\,(C_6H_5)_2$$

$$\xrightarrow{-MgI_2} (C_6H_5)_2\,C(O\text{-}Mg\text{-}O)\text{-}C(O\text{-}Mg\text{-}O)\,(C_6H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2\,C(OH)\text{-}C(OH)\,(C_6H_5)_2$$

4) சிங்க் தூளுடன் (Zinc dust) வாலை வடிக்கும் போதும், அலுமினிய ஹைடிரைடு - அலுமினியம் குளோரைடு கொண்ட கலவையைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜன் இறக்கம் செய்யும் பொழுதும் பென்சோ ஃ பீனோன், டை ஃபீனைல் மீதேனாக மாறுகிறது.

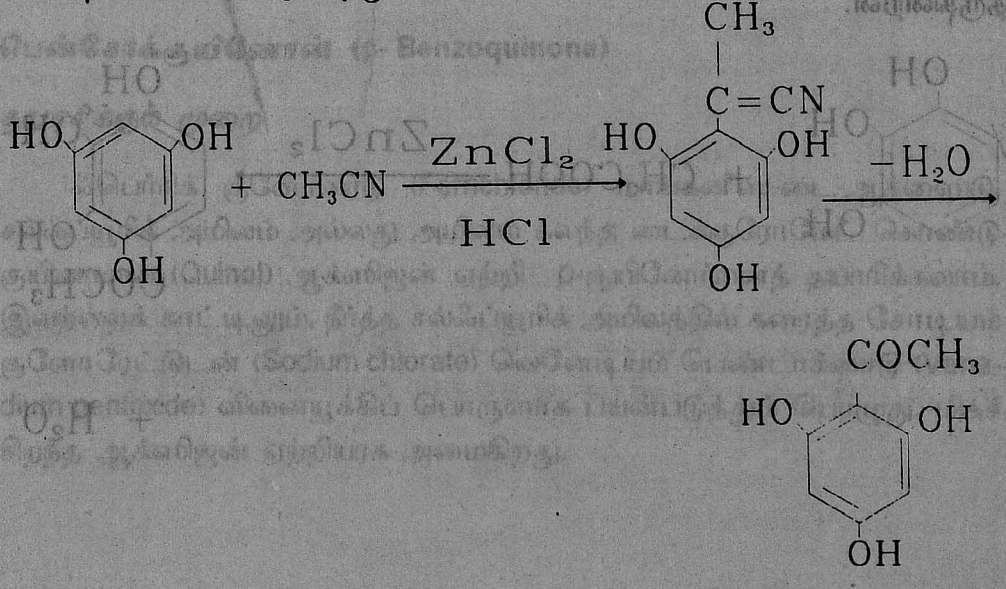
$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[Zn/\text{தூள்}]{} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

5) பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் உருக்கி இளக்கும் பொழுது பென்சீனும், பொட்டாசியம் பென்சோவேட்டும் உண்டாகின்றன.

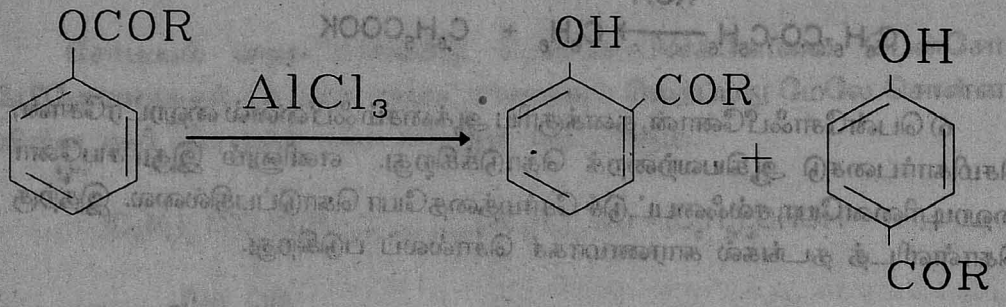
$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{KOH} C_6H_6 + C_6H_5COOK$$

6) பென்சோஃபீனோன், தனக்குரிய ஆக்சைம் ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன், செமிகார்பசைடு ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது. எனினும் இது சயனோ ஹைடிரினையோ, சல்ஃபைட்டுச் சேர்மத்தையோ கொடுப்பதில்லை. இதற்கு கொள்ளிடத் தடங்கல் காரணமாகச் சொல்லப் படுகிறது.

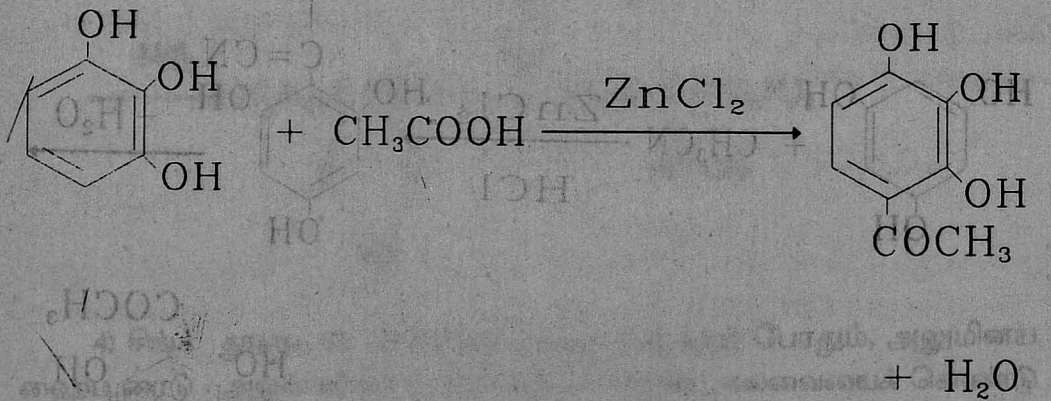
7. ஃபினாலிக் கீட்டோன்கள் : ஃபீனாலிக் கீட்டோன்களை ஹௌபன் - ஹோஷ்ச் (Houben--housch) தொகுப்பு மூலம் தயாரிக்கலாம். இம்முறைப்படி சிங்க் குளோரைடு, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஆகியன உடனிருக்க பல்ஹைட்ரிக் ஃபீனால்கள் (குறிப்பாக m-சேர்மங்கள்) சயனைடுகளுடன் இணைந்து குறுகி ஃபீனாலிக் கீட்டோன்களை உண்டாக்குகின்றன. உதாரணமாக ஃபுளோரோ குளூசினால், மெத்தில் சயனைடுடன் இணைந்து ஃபுளூரோ அசிட்டோ ஃபீனோனைக் (phloro aceto phenone) கொடுக்கிறது.



ஃப்ரைஸ் இடமாற்றத்தின் (Fries rearrangement) மூலமும் இவைகளைத் தயாரிக்கலாம். அதாவது ஃபீனைல் எஸ்ட்டர்களை நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தும் பொழுது இவை o-அல்லது p-ஹைட்ராக்சி கீட்டோன்களையோ அல்லது இவற்றின் கலவையையோ கொடுக்கின்றன.



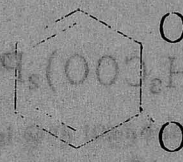
சிங்க் குளோரைடு உடனிருக்க பல்ஹைட்ராக்சி ஃபீனால்களையும் அலிபாட்டிக் அமிலங்களையும் சூடாக்கி இவ்வகை கீட்டோன்களைத் தயாரிக்கலாம். எடுத்துக் காட்டாக பைரோகலாலும் (pyrogallol) அசிட்டிக் அமிலமும் சேர்ந்து காலஅசிட்டோ ஃபீனோனைத் (gall aceto phenone) தருகின்றன.

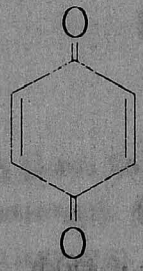


டை கீட்டோன்கள் (di-ketones)

குயினோன்கள் (Quinones)

பென்சீன் கருவிலுள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இரண்டு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களால் பதிலீடு செய்வதால் குயினோன்கள் உண்டாகின்றன. கார்பன் ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் ஆகிய அணுக்களின் இணைத்திறன் எண்களைக் கருத்திற் கொண்டு நோக்கும் பொழுது பென்சீன் கருவில் இரண்டு விதமாக மட்டுமே ஆக்ஸிஜன் இணைந்து இரண்டு வித குயினோன்கள் மட்டும் ஏற்படுத்துவதை அறியலாம். அவை o- பென்சோ குயினோன் (o-benzoquinone) மற்றும் p- பென்சோ குயினோன் (p-benzoquinone)



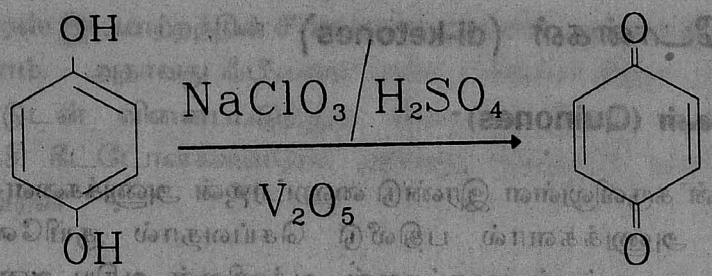


o -பென்சோக்குயினோன் p - பென்சோக்குயினோன்

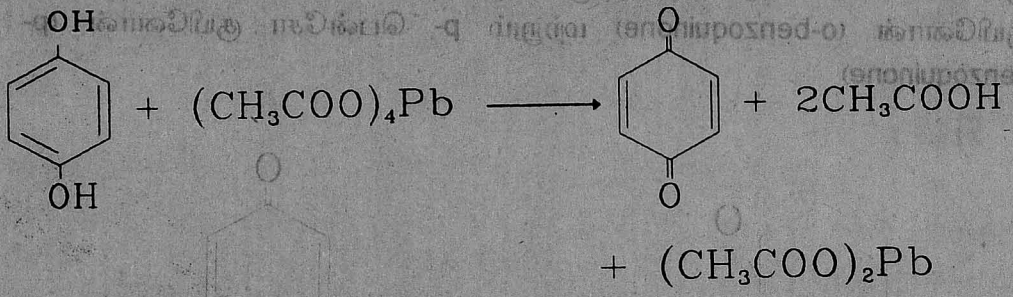
பென்சோக்குயினோன் (p- Benzoquinone)

தயாரிக்கும் முறை

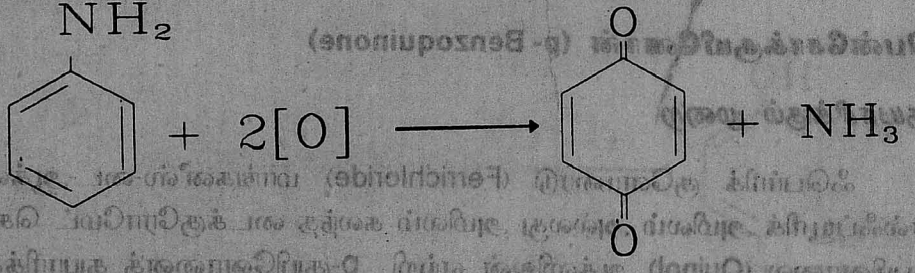
ஃபெர்ரிக் குளோரைடு (Ferrichloride) மாங்கனீஸ்-டை-ஆக்ஸைடு, சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் அல்லது அமிலம் கலந்த டைக்குரோமேட் கொண்டு குயினாலை (Quinol) ஆக்ஸிஜன் ஏற்றி p-குயினோனைத் தயாரிக்கலாம். இவற்றைக் காட்டிலும், நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் கரைத்த சோடியம் குளோரேட்டுடன் (Sodium chlorate) வெனேடியம் பெண்டாக்சைடு (Vanadium pentoxide) வினையூக்கிப் பொருளாக பயன்படுத்தும் பொழுது, மிகச் சிறந்த ஆக்ஸிஜன் ஏற்றியாக அமைகிறது.



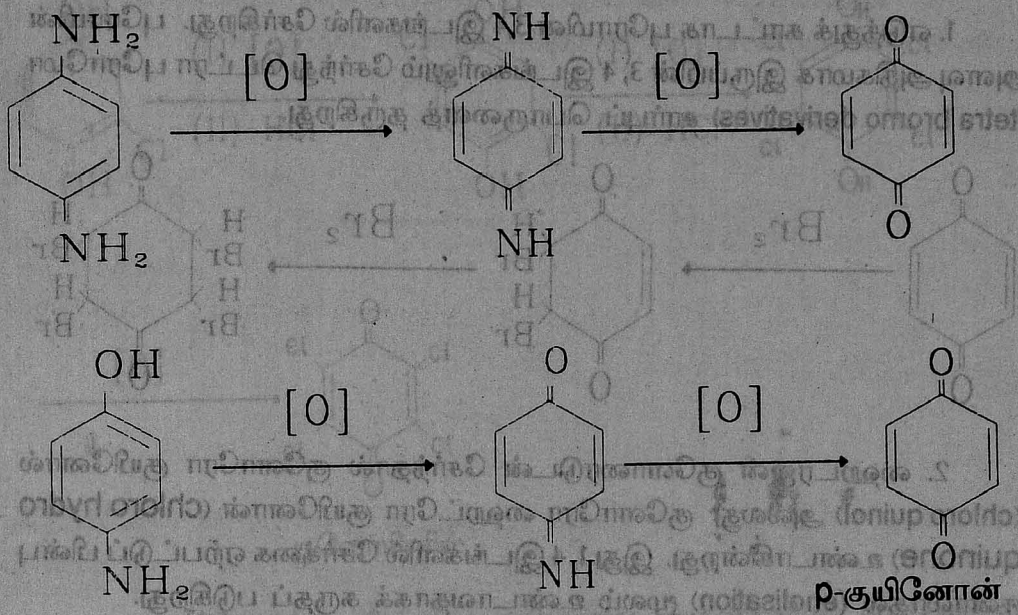
லெட்டெட்ரா அசிட்டேட்டைக் (lead tetra acetate) கொண்டும் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யலாம்.



ஆய்வுக்கூடத்தில் அனிலீனை, டைக்குரோமேட் அமிலக் கலவை கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து p-குயினோன் தயாரிக்கப் படுகிறது.



பொதுவாக p-குயினோன் p-அமீனோ ஹைட்ராக்சி, ல்-டை அமீனோ சேர்மங்களிலிருந்து ஆக்ஸிஜன் ஏற்றத்தால் தயாரிக்கப் படுகிறது.



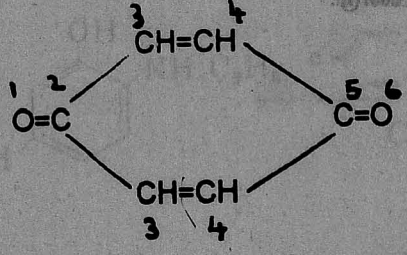
p-குயினோன்

பண்புகள்

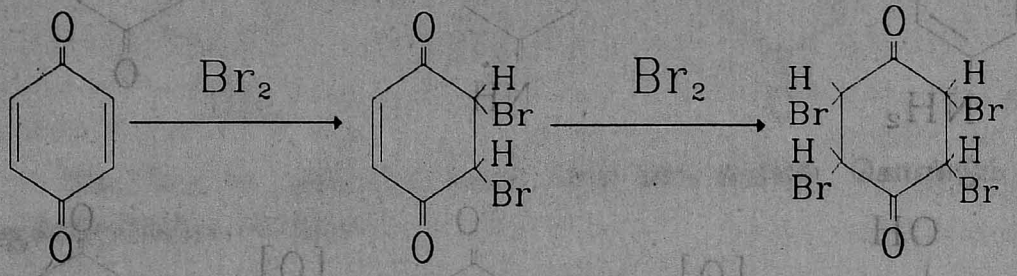
இது ஒரு மஞ்சள் நிற படிகத் திண்மம். உருகு நிலை 116°C . மூக்கைத் துளைக்கும் நெடி கொண்டது. சூடாக்கினால் பதங்கமாகும். நீரில் மிதமாகக் கரையக் கூடியது. நீராவியுடன் ஆவியாகும் இயல்புடையது. ஒளி பட்டால் கருப்பாக மாறும் இயல்புடையது.

இதன் மஞ்சள் நிறத்திற்குக் காரணம் இதன் குயினோன் வடிவமைப்பேயாகும். இதற்குக் கலப்பின ஒன்றுவிட்ட ஈரிணைப்பு (cross conjugated system) என்று பெயர். இதில் ஒரே நெடுந்தொடராக மூன்று ஒன்று விட்ட ஈரிணைப்புகள் (conjugated double bonds) இல்லாமல் இருக்கின்றன.

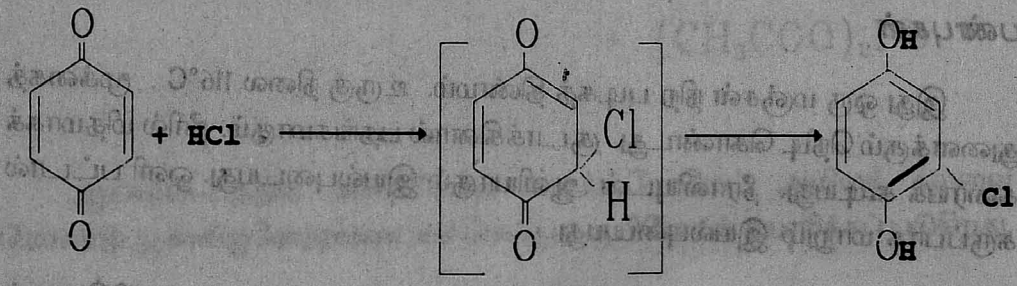
பல வினைகளில் இது ஒரு α, β நிறைவுறாத கீட்டோனாகவே செயல் படுகிறது.



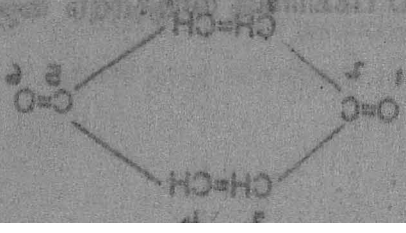
1. எடுத்துக் காட்டாக புரோமின 3,4 இடங்களில் சேர்கிறது. புரோமின் அளவு அதிகமாக இருப்பின் 3, 4 இடங்களிலும் சேர்ந்து டெட்ரா புரோமோ (tetra bromo derivatives) சார்புப் பொருளைத் தருகிறது.

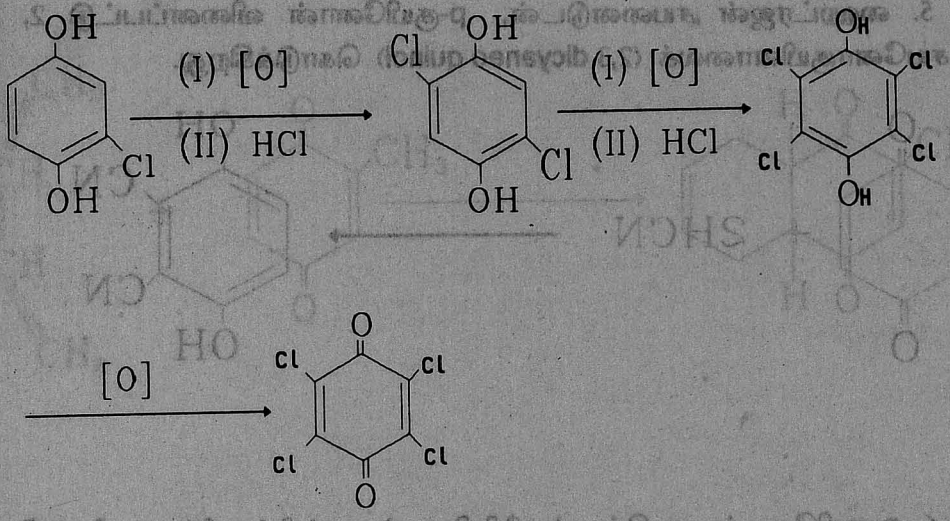


2. ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் சேர்ந்தால் குளோரோ குயினோல் (chloro quinol) அல்லது குளோரோ ஹைட்ரோ குயினோன் (chloro hydro quinone) உண்டாகின்றது. இது 1, 4 இடங்களில் சேர்க்கை ஏற்பட்டுப் பின்பு ஈனாலாதல் (enolisation) மூலம் உண்டாவதாகக் கருதப் படுகிறது.



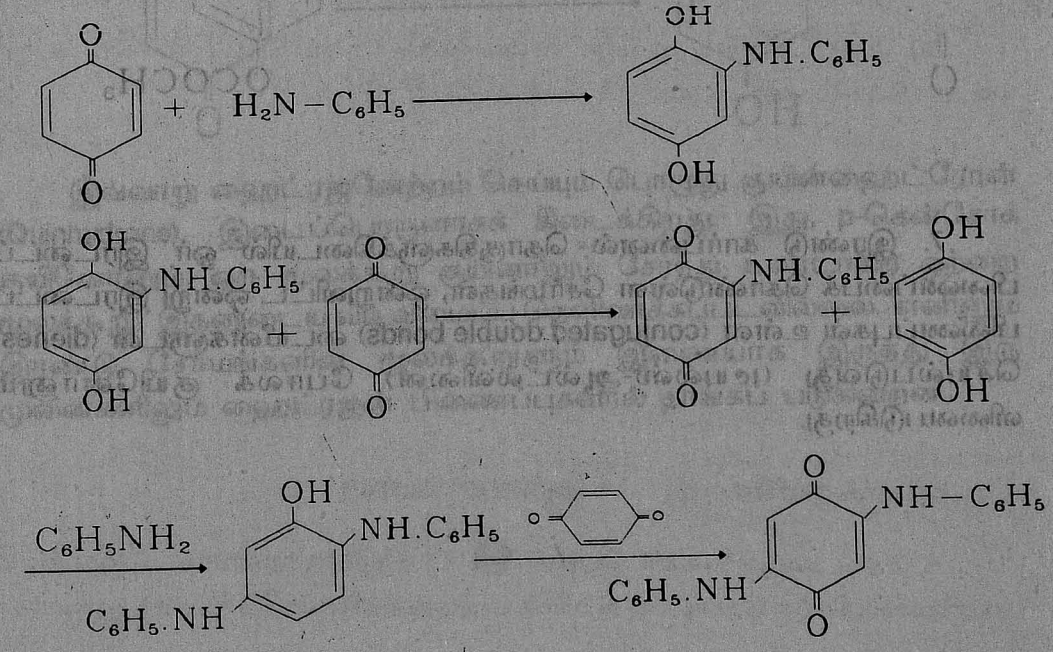
3. ஆக்ஸிஜன் ஏற்றத்தால் குளோரோ குயினால், குளோரோ p-பென்சோக் குயினோனாக மாறுகிறது. இதே போல் ஹைட்ரஜன் குளோரைடைச் சேர்த்தல், ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடையச் செய்தல் ஆகியவற்றை அடுத்தடுத்துச் செய்தால் முடிவாக டெட்ரா குளோரோ p- பென்சோ குயினோன் (tetrachloro p-benzoquinonங்) கிடைக்கிறது. இதற்கு குளோரனில் (chloranil) என்ற பெயரும் உண்டு.



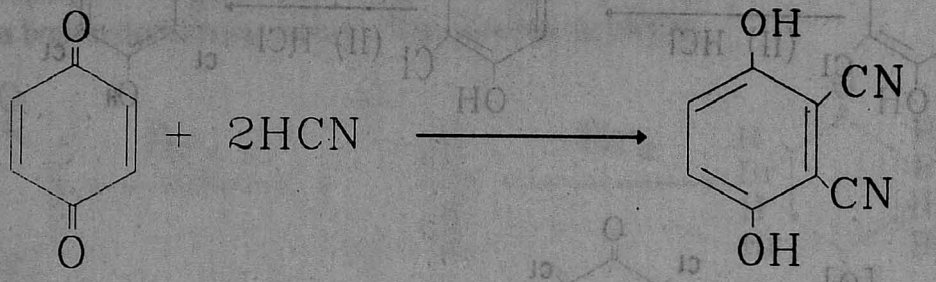


குளோரினில்

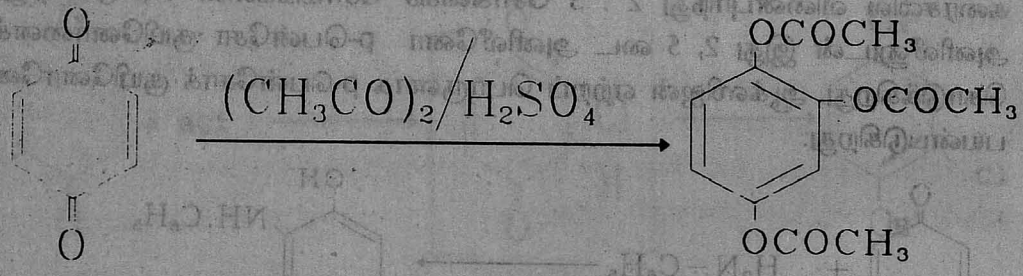
4. p-குயினோன், ஓரிணைய, ஈரிணைய அமீன்களின் ஆல்கஹால் கரைசலில் வினைபுரிந்து 2 : 5 சேர்க்கைச் சேர்மங்களை கொடுக்கிறது. அனிலீனுடன் இது 2, 5 டை அனிலீனோ p-பென்சோ குயினோனைக் கொடுக்கிறது. ஆக்ஸிஜன் ஏற்றப் பொருளாக p-பென்சோக் குயினோனே பயன்படுகிறது.



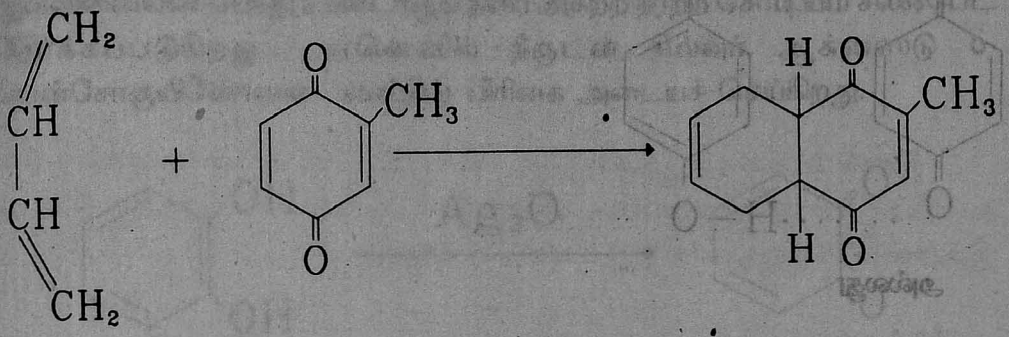
5. ஹைட்ரஜன் சயனைடுடன், p-குயினோன் வினைப்பட்டு 2, 3 டைசயனோகுயினாலைக் (2,3 dicyaneo quinol) கொடுக்கிறது.



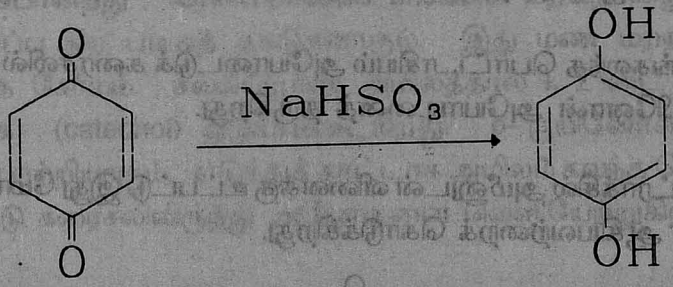
6. p-குயினோன், அசிட்டிக் நீரிலியுடன், சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் வினைப்பட்டு ஹைட்ராக்சிக் குயினால் டிரைஅசிட் டேட்டைத் (hydroxy quinol triacetate) தருகிறது.



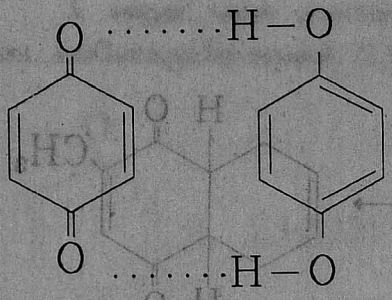
7. இரண்டு கார்பனைல் தொகுதிகளுக்கிடையில் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்கள், ஒன்றுவிட்ட ஒன்று இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ள (conjugated double bonds) டையீன்களுடன் (dienes) செயல்படுவது (டீயல்ஸ்-ஆல்டல்வினை) போலக் குயினோனும் வினைபடுகிறது.



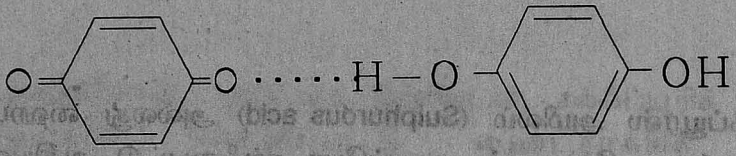
8. சல்ஃப்யூரஸ் அமிலம் (Sulphurous acid) அல்லது ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு அல்லது சோடியம் ஹைப்போ சல்ஃபைட்டு ஆகியவை p-குயினோனை, குயினாலாக ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்கின்றன.



இவ்வாறு ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்யும் பொழுது குயின்ஹைட்ரோன் (Quinhydrone) இடைப்பொருளாகக் கிடைக்கிறது. இது, p-கென்சோக் குயினோனும், ஒரு மூலக்கூறு குயினாலும் சேர்ந்து உண்டாகிற ஒற்றை மூலக்கூறு. இதனுடைய வடிவமைப்பு தெளிவாக்கப்படவில்லை. எனினும் இரண்டு சேர்மங்களின் மூலக்கூறுளும் இணையாக இருந்து இரு முனைகளிலும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளால் தாங்கப் படுகின்றன.



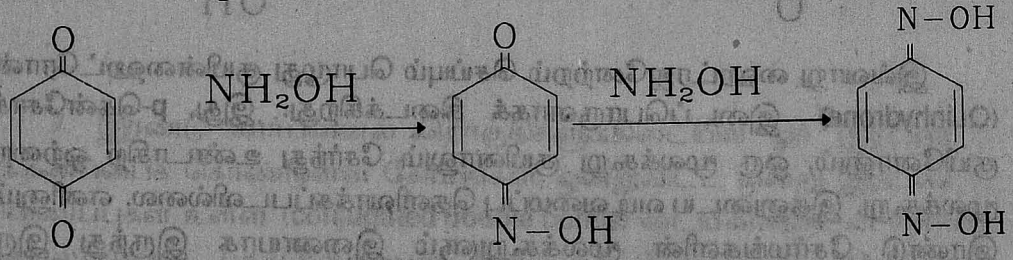
அல்லது



p-பென்சோக்குயினோன் எளிதில் ஆக்ஸிஜன் இறக்கம் பெறுவதால் இது ஒரு ஆக்ஸிஜன் ஏற்றியாகச் செயல்படும் தன்மையுடையது.

9. அமிலங்கலந்த பொட்டாசியம் அயோடைடுக் கரைசலில் இருந்து p-பென்சோ குயினோன் அயோடினைத் தருகிறது.

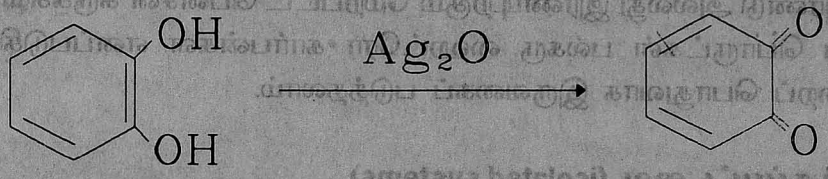
10. ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைக்கு உட்பட்டு இது மோனாக்சைம், டையாக்சைம் ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது.



பென்சோக்குயினோன் (o-Benzoquinone)

1, 2 டைஹைட்ராக்சி பென்சீன் (1,2 dihydrixy benzene) நீரற்ற ஈத்தர் கரைசலில், நீரற்ற சோடியம் சல்ஃபேட்டு முன்னிலையில் சில்வர் ஆக்ஸைடு

கொண்டு ஆக்ஸிஜன் ஏற்றப்பட்டு ஞ-பென்சோக் குயினோனைத் தருகிறது. இவ்வினையின் போது உண்டாகும் நீரை அகற்ற நீரற்ற சோடியம் சல்ஃபேட் சேர்க்கப்படுகிறது. ஏனெனில் நீருடன் சில்வர் ஆக்ஸைடு o-பென்சோகுயினோனை எளிதில் பிரிகை அடையச் செய்கிறது.



O-குயினோன்.
அல்லது
O-பென்சோ குயினோன்

பண்புகள்

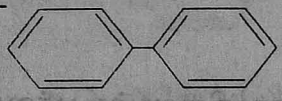
o-குயினோன் இரு வடிவங்களில் உள்ளது; ஒன்று நிலையற்ற பச்சை நிற ஊசி போன்றது. (Green needles, unstable) மற்றொன்று நிலையான இளம் சிவப்பு நிற படிகத் தகடுகளாகும். இது மண மற்ற, நீராவியால் ஆவியாகாத சேர்மம். சல்ஃப்யூரஸ் அமிலத்தால் 1, 2 டை ஹைட்ராக்சி பென்சீனாக (catechol) ஒடுக்கமடைகிறது. o- குயினோன் ஒரு வலிய ஆக்ஸிஜன் ஏற்றியாகும். எடுத்துக் காட்டாக அமிலம் கலந்த பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலிலிருந்து அயோடினை வெளியேற்றுகிறது.

15 - பல்கரு ஹைடிரோ கார்பன்கள்
(Polynuclear Hydrocarbons)

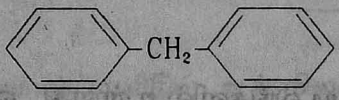
இரண்டு அல்லது இரண்டிற்கும் மேற்பட்ட பென்சீன் கருக்களாலான கூட்டுப் பொருட்கள் பல்கரு ஹைட்ரோ கார்பன்கள் எனப்படுகின்றன. இவற்றைப் பொதுவாக இருவகைப் படுத்தலாம்.

1. பிரிக்கப்பட்டவை (isolated systems)

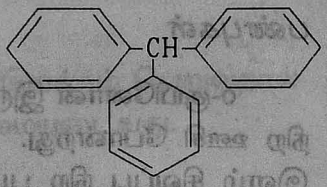
இவற்றில் பென்சீன் வளையங்கள் நேரடியாகவோ அல்லது கார்பன் அணுக்கள் மூலமாகவோ இணைக்கப்பட்டிருக்கும். எடுத்துக் காட்டுகள் -



பைஃபினைல்



டைபினைல் மீத்தேன்

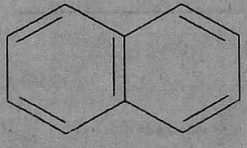


ட்ரைபினைல் மீத்தேன்

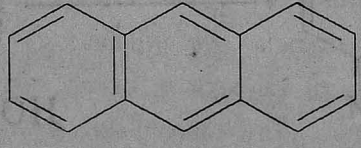
Biphenyl Diphenyl methane Triphenylmethane

2. குறுக்கப் பட்டவை (Condensed systems)

இவற்றில் பென்சீன் வளையங்கள் ஒவ்வொன்றும் அடுத்தடுத்த இரு முனைகளில் (O-Positions) இணைக்கப்பட்டிருக்கும். எடுத்துக்காட்டு -



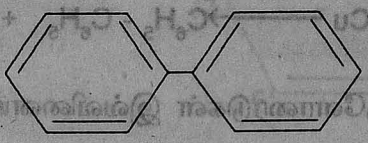
நாப்தலீன்



ஆன்த்ரசீன்

பிரிக்கப் பட்டவை (Isolated systems)

பைபினைல் (Biphenyl)



தயாரிக்கும் முறைகள்

1. ஃபிட்டிக்வினை (Fittig's reaction):- சோடியத்தோடு புரோமோ பென்சீனை ஆல்கஹாலில் கலந்து வினைப்படுத்தும் பொழுது பைபினைல் உண்டாகிறது.

$$2\ C_6H_5Br + 2Na \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + 2NaBr$$

2. புரோமோ பென்சீனின் ஆல்கஹால் கரைசலைக் காரமாக்கி ஹைட்ரசீனுடன் (NH_2-NH_2) கொதிக்க வைக்கப் படுகிறது. வினைவேகமாற்றியாக கால்சியம் கார்பனேட்டால் தாங்கப்பட்ட பல்லேடியம் (Palladium) உபயோகிக்கப் படுகிறது. இங்கு ஹைட்ரசீன் ஓர் ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கியாகச் செயல்படுகிறது.

$$2\ C_6H_5Br + 2[H] \xrightarrow[NH_2\text{-}NH_2, CaCO_3/Pd]{C_2H_5OH + NaOH} C_6H_5 - C_6H_5 + 2HBr$$

3. அரைல் மக்னீசியம் ஹாலைடுகள், அரைல் ஹாலைடுடன் சிறிதளவு உலோக ஹாலைடுகளான $COCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_3$ முன்னிலையில் வினையுற்றும் பைபினைல் உண்டாகிறது.

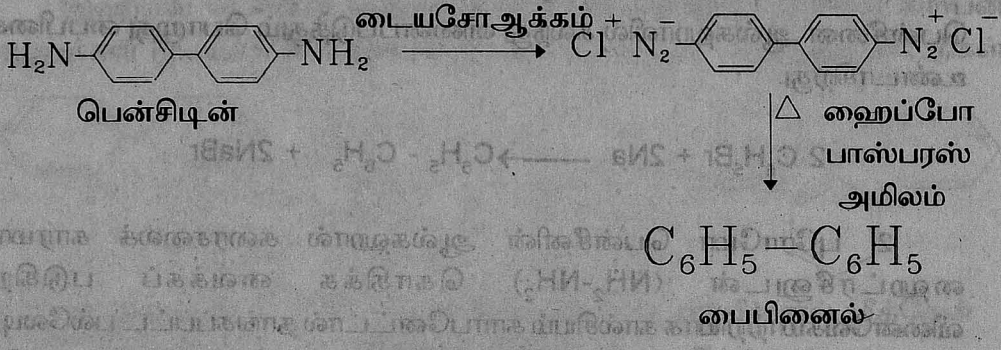
$$C_6H_5MgBr + BrH_5C_6 \xrightarrow{COCl_2} C_6H_5 - C_6H_5 + MgBr_2$$

4. உல்மான் தொகுப்பின் மூலம் (Ullmann synthesis) அடைக்கப் பட்ட குழாய் ஒன்றிலுள்ள அயோடோ பென்சீனைத் தாமிரப் பொடியுடன் சேர்த்து சூடாக்கினால் பைபினைல் உண்டாகிறது.

$$2\ C_6H_5I + 2Cu \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + 2CuI$$

அரைல் புரோமைடுகள், குளோரைடுகள் இவ்வினையில் ஈடுபடாது.

5. டையசோ ஆக்கம் செய்த பென்சிடினை, ஹைப்போ பாஸ்பரஸ் அமிலம் முன்னிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது பைபினைல் பெறப்படுகிறது.



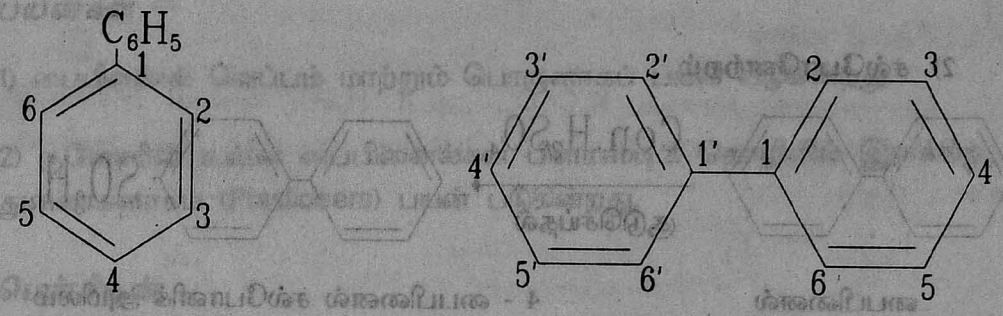
6. பென்சீன் டையசோனியம் உப்பை ஆல்கஹால் முன்னிலையில் காப்பருடன் சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுதும் பைபினைல் உண்டாகிறது.

$$2\ C_6H_5\overset{+}{N}_2\ H\overset{-}{S}O_4 \xrightarrow{Cu/C_2H_5OH} C_6H_5 - C_6H_5 + 2N_2 + 2H_2SO_4$$

பண்புகள்

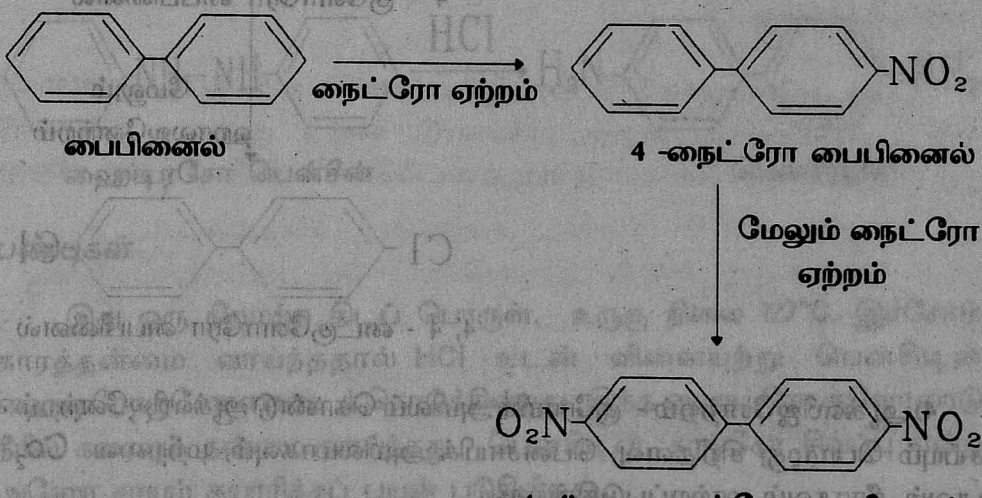
பைபினைல் நிறமற்ற படிகத் திடப் பொருள். உருகுநிலை 71°C . நீரில் கரையாது. ஆல்கஹால், ஈதர் போன்ற கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையும்.

இச்சேர்மம் பினைல் தொகுதி பதிலீடு செய்யப் பட்ட பென்சீனாகக் கருதப் படுகிறது. இந்த பினைல் தொகுதி o,p-ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதியாகச் செயல்படுகிறது. எனவே எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் 4 -வது இடத்திலும், சிறிதளவு 2-வது இடத்திலும் நடைபெறுகின்றது.



இரண்டாவது பதிலீட்டுத் தொகுதி பதிலீடு அடையாத அடுத்த வளையத்தில் சேர்கின்றது.

1) நைட்ரோ ஏற்றம் - நைட்ரோ ஏற்றக் கலவை கொண்டு சூடு செய்யும் பொழுது 4 - நைட்ரோ பைபினைல் உண்டாகிறது. மேலும் நைட்ரோ ஏற்றம் அடையச் செய்யும் பொழுது $-NO_2$ தொகுதி 4' இடத்தைச் சென்று அடைகிறது.

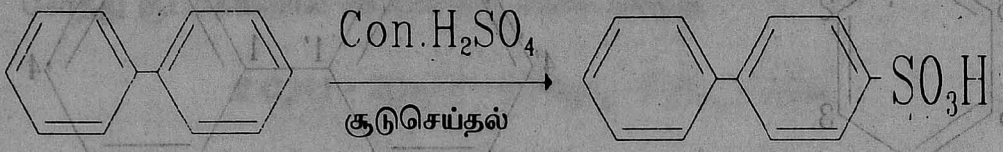


பைபினைல்

4 -நைட்ரோ பைபினைல்

4, 4' -டைநைட்ரோ பைபினைல்

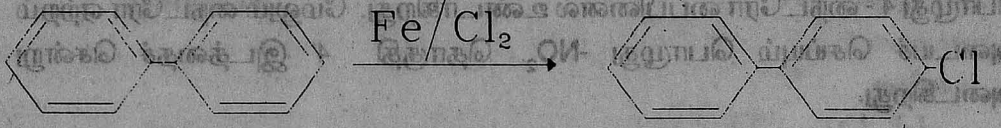
2) சல்போனேற்றம்



பைபினைல் 4 - பைபினைல் சல்போனிக் அமிலம்

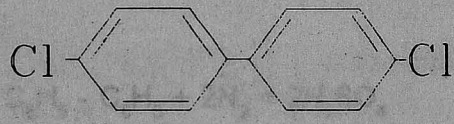
மேலும் சல்போனேற்றம் அடையச் செய்யும் பொழுது 4, 4' - பைபினைல் டை சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

3) ஹாலஜனேற்றம்



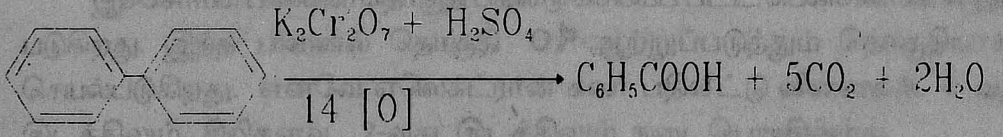
4 - குளோரோ பைபினைல்

மேலும்
ஹாலஜனேற்றம்



4, 4 - டைகுளோரோ பைபினைல்

4) ஆக்ஸிஜனேற்றம் - குரோமிக் அமிலம் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் பொழுது சிறிதளவு, பென்சாயிக் அமிலமாகவும், மற்றவை Co_2 ஆகவும், நீராகவும் மாற்றப்படுகின்றது.

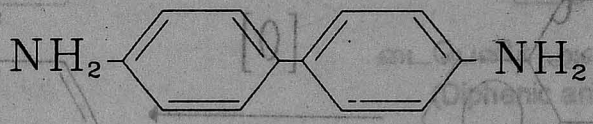


பயன்கள்

1) பைபினைல் வெப்பம் மாற்றும் பொருளாகப் பயன் படுகின்றது.

2) குளோரின் உள்ள பைபினைல்கள் பிளாஸ்டிக் தொழிலில் இளக்கித் துணைகளாகப் (Plasticisers) பயன் படுகின்றது.

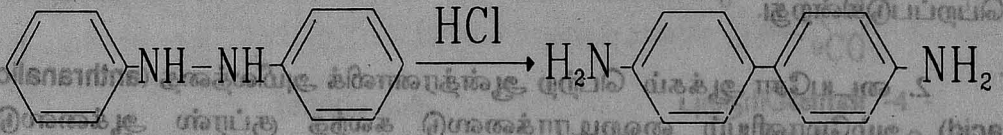
பென்சிடின்



4, 4 - டைஅமினோபைபினைல் அல்லது பென்சிடின்

பென்சிடின் தயாரிக்கும் முறை

ஹைடிரசோ பென்சீனை நீர்த்த HCl சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது, மூலக்கூறு இடமாற்றம் அடைந்து பென்சிடின் பெறப்படுகின்றது. இவ்வினைக்குப் பென்சிடின் இடமாற்றம் என்று பெயர்.

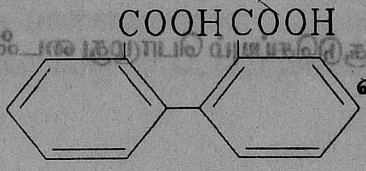


ஹைடிரசோ பென்சீன் பென்சிடின்

பண்புகள்

இது ஒரு நிறமற்ற திடப் பொருள். உருகு நிலை 127°C. இச்சேர்ம காரத்தன்மை வாய்ந்ததால் HCl உடன் வினையுற்று பென்சிடின் ஹைடிரோகுளோரைடைக் கொடுக்கின்றது. இந்த ஹைடிரோ குளோரைடு நீரில் கரையும் தன்மை வாய்ந்தது. பென்சிடின், காங்கோ சிவப்பு என்ற அஸோ சாயம் தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது.

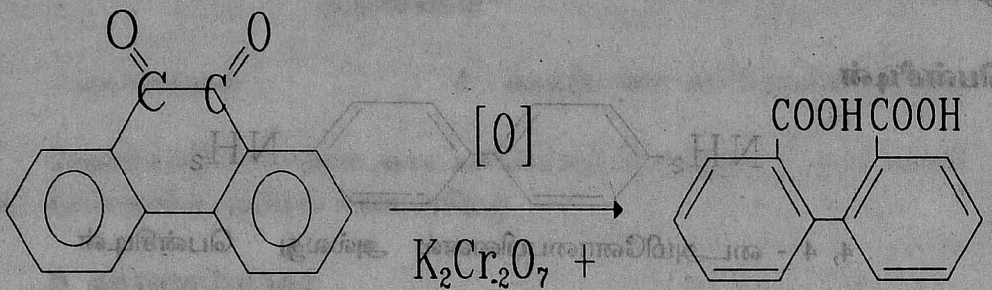
டைஃபெனிக் அமிலம் Diphenic acid



பைபினைல் 2, 2 - டை கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

தயாரிக்கும் முறை

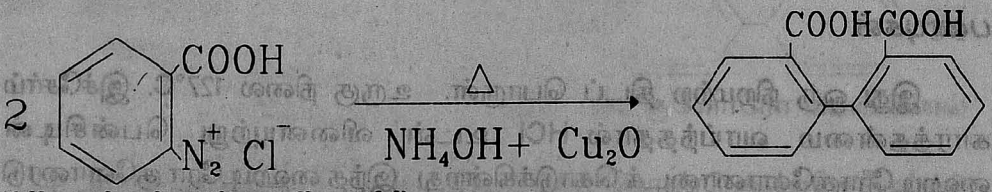
பினான்த்ரக்யூனானை $K_2Cr_2O_7$, அடர் H_2SO_4 கலவை கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்யும் பொழுது டைஃபெனிக் அமிலம் உண்டாகிறது.



பினான்த்ரக்யூனான் டைஃபெனிக்அமிலம்

பினான்த்ரீனை நேரடியாக 50% H_2SO_4 ஆல் அசிட்டிக் அமில முன்னிலையில் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்தும் டைஃபெனிக் அமிலம் பெறப்படுகின்றது.

2. டையசோ ஆக்கம் பெற்ற ஆன்த்ரனாலிக் அமிலத்தை (anthranalic acid) அம்மோனியம் ஹைடிராக்ஸைடு கலந்த குப்ரஸ் ஆக்ஸைடு முன்னிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது டைஃபெனிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

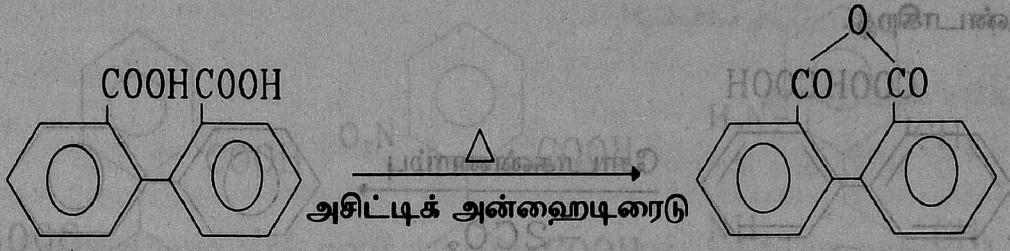


(diazotised anthranalic acid)

பண்புகள்

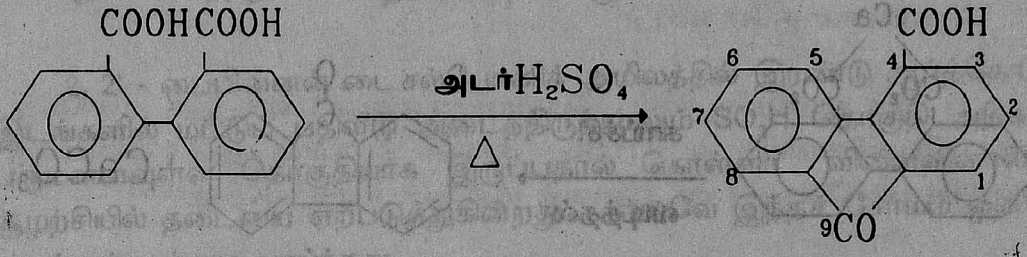
நிறமற்ற திடப் பொருள். உருகு நிலை 229°C.

1) அசிட்டிக் அன்ஹைடிரைடுடன் சூடுசெய்யும் பொழுது டைஃபெனிக் அன்ஹைடிரைடைக் கொடுக்கின்றது.



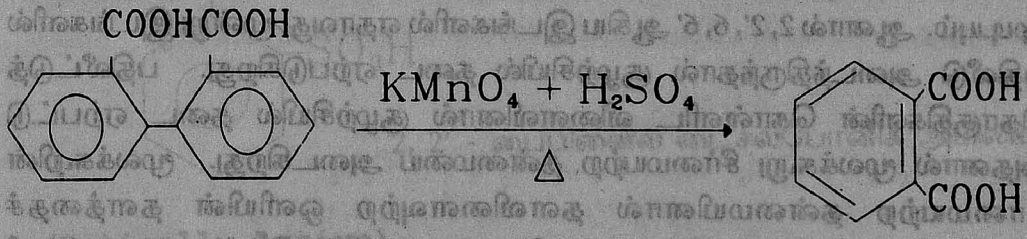
டைபெனிக் அன்ஹைடிரைடு
(Diphenic anhydride)

2) அடர் H_2SO_4 உடன் சூடுசெய்யும் பொழுது புளூரினோன் - 4 - கார்பாக்சிலிக் அமிலம் (fluorenone 4-carboxylic acid) உண்டாகிறது.



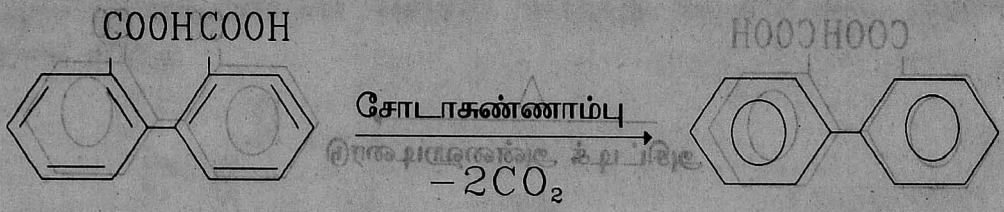
புளூரினோன் -4 -
கார்பாக்சிலிக் அமிலம்

3) டைஃபெனிக் அமிலத்தை, அமிலம் கலந்த $KMnO_4$ ஆல் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச்செய்யும் பொழுது ஃதாலிக் அமிலம் உண்டாகிறது.



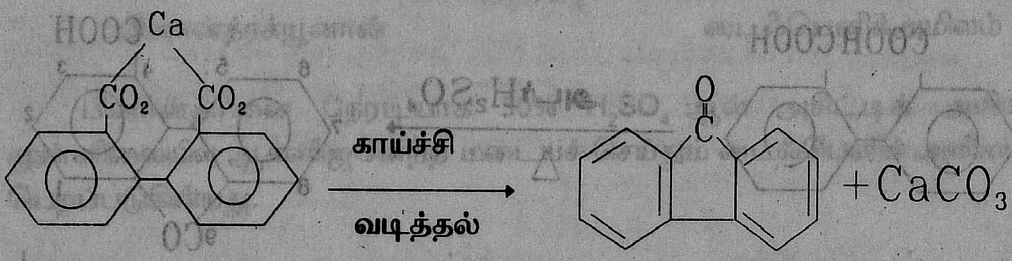
ஃதாலிக்அமிலம்

4. சோடாசுண்ணாம்புடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுதுகார்பாக்சிலிக் அமிலத் தொகுதி நீக்கப் பெற்று பைபினைல் உண்டாகிறது.



பைபினைல்

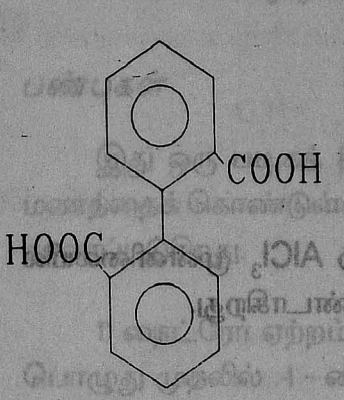
5. டைஃபெனிக் அமிலத்தின் கால்சியம் உப்பைக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது புளூரினோன் உண்டாகிறது.



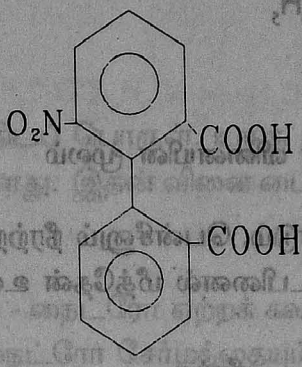
(fluorenone)

அட்ரோப் ஐசோமெரிசம்

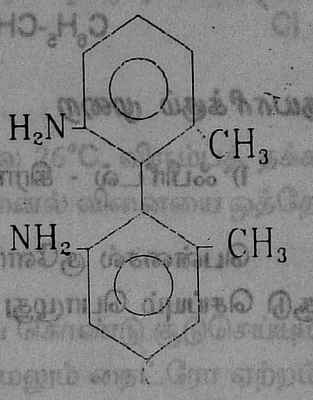
பைபினைலில் ஒரு பினைல் தொகுதியை நிலையாக வைத்து மற்றொரு பினைல் தொகுதியை C-C அச்சு வழியாகத் தொடர்ச்சியாகச் சூழற்ற முடியும். ஆனால் 2, 2', 6, 6' ஆகிய இடங்களில் ஏதாவது மூன்று இடங்களில் பதிலீடு அடைந்திருந்தால் சூழற்சியில் தடை ஏற்படுகிறது. பதிலீட்டுத் தொகுதிகளின் கொள்ளிட விளைவினால் சூழற்சியில் தடை ஏற்பட்டு அதனால் மூலக்கூறு சீர்மையற்ற தன்மையை அடைகிறது. மூலக்கூறின் சீர்மையற்ற தன்மையினால் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சூழற்றுகின்றது. சூழற்சித் தடையினால் ஏற்படும் இவ்வகையான ஒளி சூழற்றும் தன்மைக்கு அட்ரோப் ஐசோமெரிசம் (atropisomerism) என்று பெயர். இவ்வகையில் ஒளி சூழற்றும் ஐசோமெர்கள் அட்ரோப் ஐசோமெர்கள் என்று அழைக்கப் படுகின்றது.



ஒளிசூழற்றும் தன்மையற்றது

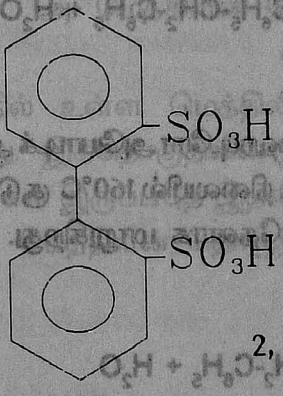


ஒளிசூழற்றும் தன்மையுடையது



ஒளி சூழற்றும் தன்மை கொண்டது.

2, 2' - பைபினைல் டைசல்போனிக் அமிலத்தில் இரண்டு ஆர்த்தோ இடங்களில் மட்டும் பதிலீடு அடைந்திருந்தாலும் -SO_3H தொகுதி அதிக பருமனளவுள்ள தொகுதியாக இருப்பதால் கொள்ளிட விளைவினால் சூழற்சியில் தடையை ஏற்படுத்துகின்றது. எனவே இந்தச் சேர்மம் ஒளி சூழற்றும் தன்மை வாய்ந்தது.



2, 2' - பைபினைல் டைசல்போனிக் அமிலம்

(Optically Active)

டை பினைல் மீத்தேன்

$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$

தயாரிக்கும் முறை

1) ஃபிரீடல் - கிராப்ட் வினையின் மூலம்

பென்சைல் குளோரைடும், பென்சீனும் நீரற்ற $AlCl_3$ முன்னிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது டைபினைல் மீத்தேன் உண்டாகிறது.

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}Cl + C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{\text{நீரற்ற}} C_6H_5\text{-}CH_2\ C_6H_5 + HCl$$

பென்சைல் குளோரைடு

2) ஒரு மூலக்கூறு எடை ஃபார்மால்டிஹைடையும், இரு மூலக்கூறு எடை பென்சீனையும் அடர் H_2SO_4 துணை கொண்டு குறுக்க வினைக்கு உட்படுத்தும் பொழுது டைபினைல் மீத்தேன் உண்டாகிறது.

$$2C_6H_6 + CH_2O \xrightarrow{\text{அடர் } H_2SO_4} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 + H_2O$$

ஃபார்மால்டிஹைடு

3) பென்சோ பீனானை (benzophenone) ஹைடிரோ அயோடிக் அமிலமும் சிவப்பு பாஸ்பரமும் கொண்டு அதிக அழுத்த நிலையில் 160°C சூடு செய்யும் பொழுது, ஒடுக்கமடைந்து டைபினைல் மீத்தேனாக மாறுகிறது.

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[4[H]]{\text{HI/சிவப்பு P}} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 + H_2O$$

டைபினைல் மீத்தேன்

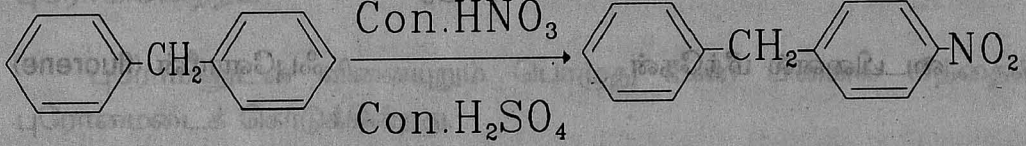
4) பினைல் மக்னீசியம் புரோமைடு, பென்சைல் குளோரைடுடன் வினையுறச் செய்யும் பொழுது டைபினைல் மீத்தேன் உண்டாகிறது.

$$C_6H_5MgBr + Cl\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 + Mg\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix}$$

பண்புகள்

இது ஒரு படிகத் திடப் பொருள். உருகு நிலை 26°C. விரும்பத் தக்க மணத்தைக் கொண்டுள்ளது. இதன் வினை பைபினைல் வினையை ஒத்தே காணப்படுகிறது.

1) நைட்ரோ ஏற்றம் - நைட்ரோ ஏற்றக் கலவை கொண்டு சூடுசெய்யும் பொழுது முதலில் 4 - நைட்ரோ சேர்மத்தையும் மேலும் நைட்ரோ ஏற்றம் அடையும் பொழுது 4, 4' -டைநைட்ரோ சேர்மத்தையும் கொடுக்கிறது.



டைபினைல் மீத்தேன் 4 - நைட்ரோ டை பினைல் மீத்தேன்

2) அ) மெத்திலீன் தொகுதியின் வினை

இதில் உள்ள மெத்திலீன் தொகுதி அதிக வினையுறும் தன்மை வாய்ந்தது. இத்தொகுதியின் இருபுறமும் எலெக்ட்ரான் கவரும் ஃபினைல் உறுப்புக்கள் இருப்பதே இதன் அதிக வினையுறும் தன்மைக்குரிய காரணம் ஆகும். மெத்திலீன் தொகுதி எளிதில் புரோமினேற்றம் அடைகிறது.

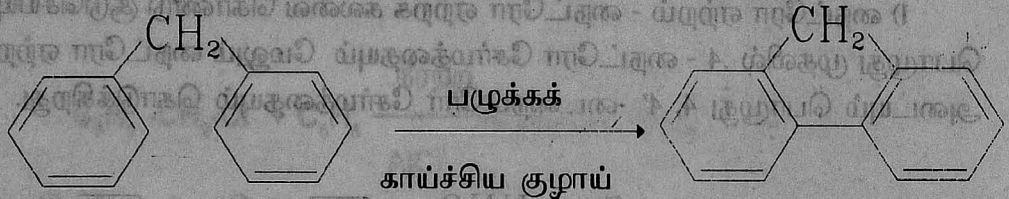
$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}C_6H_5 \quad HBr$$

டைபினைல் மீத்தைல் புரோமைடு

ஆ) குரோமிக் அமிலம் மூலம் ஆக்ஸிஜன் ஏற்றம் அடையும் பொழுதுபென்சோ பீனான் உண்டாகிறது.

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{[O]} C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_5 + H_2O$$

3) டைபினைல் மீத்தேன் ஆவியை பழுக்கக் காய்ச்சிய குழாயினுள் செலுத்தினால் ஃபுளோரின் கிடைக்கிறது.



டைபினைல் மீத்தேன் ஃபுளோரீன் (fluorene)

ட்ரைபினைல் மீத்தேன் $(C_6H_5)_3CH$

1) தயாரிக்கும் முறை

பென்சீனை, பென்சைலிடின் குளோரைடு (benzylidene chloride) அல்லது குளோரோபார்ம் உடன் ஃப்ரீடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினை நிகழ்த்தினால் ட்ரை பினைல்மீத்தேன் உண்டாகிறது.

$$2C_6H_6 + C_6H_5\text{-}CH\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \xrightarrow[-2HCl]{AlCl_3} C_6H_5\text{-}CH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

பென்சைலிடின் குளோரைடு ட்ரைபினைல் மீத்தேன்

$$3C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3CH + 3HCl$$

2) பென்சால்டிஹைடும், பென்சீனும் குறுக்க வினைக்கு உட்படுத்தும் பொழுது ட்ரைபினைல் மீத்தேன் உண்டாகிறது. இங்கு நீரற்ற zncl$_2$ வினைவேகமாற்றியாகப் பயன் படுகிறது.

$$C_6H_5\text{-}CHO + 2C_6H_6 \xrightarrow{ZnCl_2} (C_6H_5)_3CH + H_2O$$

பண்புகள்

ட்ரை பினைல் மீத்தேன் நிறமற்ற படிகத் திடப் பொருளாகும். உருகு நிலை 93°C. ட்ரை பினைல் மீத்தேன் பல சாயங்களில் ஒரு முக்கிய உறுப்பாகும்.

புரோமினேற்றம்

புரோமினுடன் வினையுறும் பொழுது ட்ரை பினைல் மீத்தைல் புரோமைடைக் கொடுக்கின்றது.

$$(C_6H_5)_3CH + Br_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3CBr + HBr$$

ஆக்ஸிஜனேற்றம்

குரோமியம் ட்ரை ஆக்ஸைடு கொண்டு அசிட்டிக் அமிலச் சூழ்நிலையில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து ட்ரை பினைல் கார்பினால் உண்டாகிறது.

$$(C_6H_5)_3CH + [O] \xrightarrow[CH_3COOH]{CrO_3} (C_6H_5)_3\text{-}C\text{-}OH$$

ட்ரைபினைல் கார்பினால் (85%)

அமிலத்தன்மை

ஈதர் கரைசலில் சோடியத்தோடு சேர்த்தால் ட்ரை பினைல் மீத்தைல் சோடியம் உண்டாகிறது.

$$(C_6H_5)_3CH + Na \xrightarrow{\text{ஈதர்}} (C_6H_5)_3\bar{C}\,\overset{+}{Na} + \tfrac{1}{2}H_2$$

இவ்வினையிலிருந்து ட்ரை பினைல் மீத்தேன் அமிலத்தன்மை வாய்ந்தது எனத் தோன்றுகிறது. சோடியம் கூட்டுப் பொருள் கார்பன்டை ஆக்ஸைடுடன் சூடுபடுத்தப் பட்டால் சோடியம் ட்ரைபினைல் அசிட்டேட் உப்பு உண்டாகிறது.

$$(C_6H_5)_3\ C^-\ Na^+ + CO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C\text{-}COO^-Na^+$$

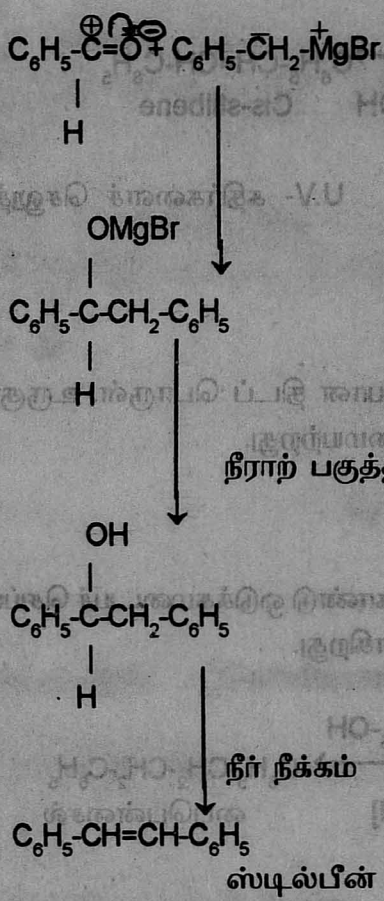
ஸ்டில்பீன் (stilbene)

இச்சேர்மம் வடிவ ஐசோமெரிசம் என்ற இயற்பாட்டைக் கொண்டுள்ளது. -C=C- இரட்டைப் பிணைப்பின் சூழற்சியில் தடை இருப்பதால் (Π பிணைப்பால்) இக்கார்பன்களில் பதலீடு அடைந்த தொகுதிகள் புறவெளியில் ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் அமைகின்றன. எனவே வடிவ ஐசோமெரிசம் என்ற இயற்பாட்டைப் பெற்றுள்ளது. ஒத்த தொகுதிகள் ஒரே திசையில் இருந்தால் அவை ஒரு பக்க அல்லது சிஸ் ஐசோமெர் (Cis-isomer) என்றும், எதிர் எதிர் திசையில் இருந்தால் அவை மாறுபக்க அல்லது ட்ரான்ஸ் ஐசோமர் (trans-isomer) என்றும் வழங்கப் படுகின்றன. ட்ரான்ஸ் ஐசோமர் அதிக நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்தது.

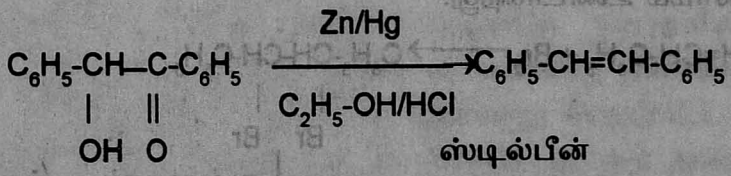
$C_6H_5\text{-}C\text{-}H$ || $C_6H_5\text{-}C\text{-}H$	$C_6H_5\text{-}C\text{-}H$ || $H\text{-}C\text{-}C_6H_5$
ஒரு பக்க ஸ்டில்பீன் (Cis-stilbene) or ஐசோ ஸ்டில்பீன்	மாறுபக்க ஸ்டில்பீன் (trans-stilbene)

ட்ரான்ஸ் ஸ்டில்பீன் தயாரிக்கும் முறை (trans-stilbene)

1. பென்சைல் மக்னீசியம் புரோமைடை பென்சால்டிஹைடுடன் வினையுறச் செய்து கிடைக்கும் விளை பொருள், நீர் நீக்கம் அடையும் பொழுது ஸ்டில்பீன் உண்டாகிறது.



2. பென்சாயின் என்ற சேர்மத்தை சிங்க் அமால்கமும், ஆல்கஹால் கலந்த HClம் சேர்த்து ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது ஸ்டில்பீன் உண்டாகிறது.



3) சிஸ் - ஸ்டில்பீன் தயாரித்தல்

டைபினைல் அசிட்டிலீனை துத்தநாகத் தூளும், எத்தனாலும் கலந்த கலவை கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது சிஸ் - ஸ்டில்பீன் பெறப்படுகின்றது.

$$C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[Zn/C_2H_5\text{-}OH]{[H]} \underset{\text{Cis-stilbene}}{C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5}$$

ட்ரான்ஸ் ஸ்டில்பீன் மேல் U.V- கதிர்களைச் செலுத்தியும் சிஸ்-ஸ்டில்பீன் பெறலாம்.

பண்புகள்

ட்ரான்ஸ் ஸ்டில்பீன் நிலையான திடப் பொருள். உருகுநிலை 124°C. சிஸ்-ஸிடில்பீன் நிலைப்புத் தன்மையற்றது.

1. ஒடுக்கம்

சோடியமும் எத்தனாலும் கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது பைபென்சைல் (bibenzyl) உண்டாகிறது.

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[[H]]{Na/C_2H_5\text{-}OH} \underset{\text{பைபென்சைல்}}{C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5}$$

2. புரோமினுடன் வினை

ஒரு மூலக்கூறு புரோமினுடன் வினையுற்று ஸ்டில்பீன் டை புரோமைடைக் கொடுக்கின்றது. இதனுடன் ஆல்கஹால் கலந்த KOH சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது டைபினைல் அசிட்டிலீன் அல்லது டோலன் (Tolan) என்ற சேர்மம் உண்டாகிறது.

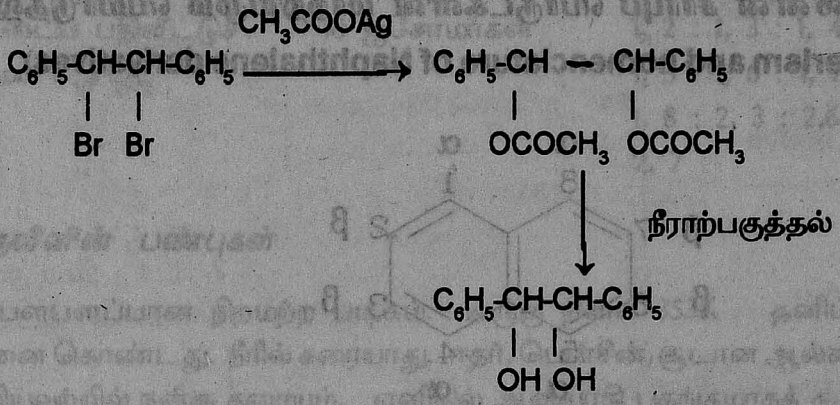
$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5 + Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Br\quad Br}{C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}C_6H_5}$$

$$\xrightarrow[KOH]{\text{ஆல்கஹால் கலந்த}}$$

$$H_2O + 2KBr + \underset{\text{டோலன்}}{C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5}$$

இந்த ஸ்டில்பீன் டை புரோமைடு, சில்வர் அசிட்டேட்டுடன் வினையுற்று, இரு ஒளி சூழற்றும் ஐசோமர்களின் டை அசிட்டேட்டைக்

கொடுக்கின்றது. இவை நீராற் பகுக்கப் பட்டு ஹைட்ரோ பென்சாயின், ஐசோ ஹைடிரோ பென்சாயின் ஆகிய இரு ஐசோமெர்களைக் கொடுக்கின்றது.



குறுக்கப் பட்டவை (Condensed Systems)

நாப்தலீன் (Naphthalene)

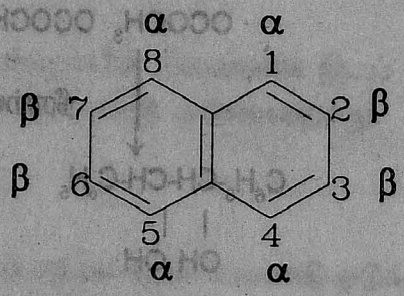
தயாரிக்கும் முறை

நிலக்கரி தாரிலிருந்து பெறும் முறை

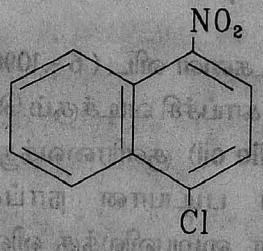
நிலக்கரித் தாரில் மற்ற பொருட்களை விட (6 - 10%) நாப்தலீன் அதிக அளவில் உள்ளது. நிலக்கரி தாரைக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது கிடைக்கும் இடைநிலை எண்ணெயைக் (middle oil) குளிரவைத்து படிகமாக்கலுக்கு உட்படுத்தும் பொழுது அதிகப் படியான நாப்தலீன் படிகமாக வெளியேறுகின்றது. இப்படிகங்கள். மையவிலக்கு விசைக்கு உட்படுத்தப் பட்டு பிரித்தெடுக்கப் படுகின்றது. இவ்வாறு பெறப்பட்ட தூய்மையற்ற படிகங்கள் நீரினால் கழுவப் பட்டு, பின்னர் அமிலத் தன்மை கொண்ட பீனால்களை நீக்க NaOH ஆல் கழுவப் படுகின்றது. அதன் பின்னர் காரத்தன்மை கொண்ட கசடுகளை நீக்க அடர் கந்தகஅமிலத்தால் கழுவப் படுகின்றது. பின்னர் பதங்கமாதலுக்கு உட்படுத்தப் பட்டு தூய்மையான நாப்தலீன் பெறப்படுகின்றது. மேலும் நன்கு தூய்மைப் படுத்த பெட்ரோலியம் ஈதரில் படிகமாக்கலுக்கு உட்படுத்த வேண்டும்.

நாப்தலீன் தற்பொழுது பெட்ரோலியத்திலிருந்தும் பெறப் படுகின்றது. சூடுபடுத்தப் பட்ட காப்பர் முன்னிலையில் (955K) அதிக அழுத்த நிலையில் பெட்ரோலிய வாயுவைச் செலுத்தும் பொழுது நாப்தலீன் பெறப்படுகின்றது.

நாப்தலீனின் சார்புப் பொருட்களின் மாற்றியமும் பெயரிடுதலும் (Isomerism and nomenclature of Naphthalene derivatives)



1, 4, 5, 8 (α இடங்கள்) ஆகியவை சமம் ஆகும். அதே போன்று 2, 3, 6, 7 (β இடங்கள்) இடங்களும் சமம். நாப்தலீன் பெறுதிகளைப் பெயரிடும் பொழுது கிரேக்க எழுத்துக்களுக்குப் பதிலாக எண்களை உபயோகிப்பது சிறப்பாகும். உதாரணம் -



1 - நைட்ரோ - 4 - குளோரோ நாப்தலீன்

ஒற்றை பதிலீட்டுச் சேர்மத்திற்கு ($C_{10}H_7X$) இரண்டு மாற்றியங்கள் உள்ளது. இரட்டைப் பதிலீட்டுச் சேர்மத்திற்கு ($C_{10}H_7X_2$)பத்து மாற்றியங்கள் உள்ளது.

		பெயர்கள்
ஒற்றை பதிலீட்டுச் சேர்மம் $C_{10}H_7X$	2 - ஐசோமர்கள்	1 or α 2 or β
இரட்டைப் பதிலீட்டுச் சேர்மம் $C_{10}H_7X_2$	10 ஐசோமர்கள்	1, 2 : 1, 3 : 1, 4 1, 5 : 1, 6 : 1, 7 1, 8 : 2, 3 : 2,6 2, 7

நாப்தலீனின் பண்புகள்

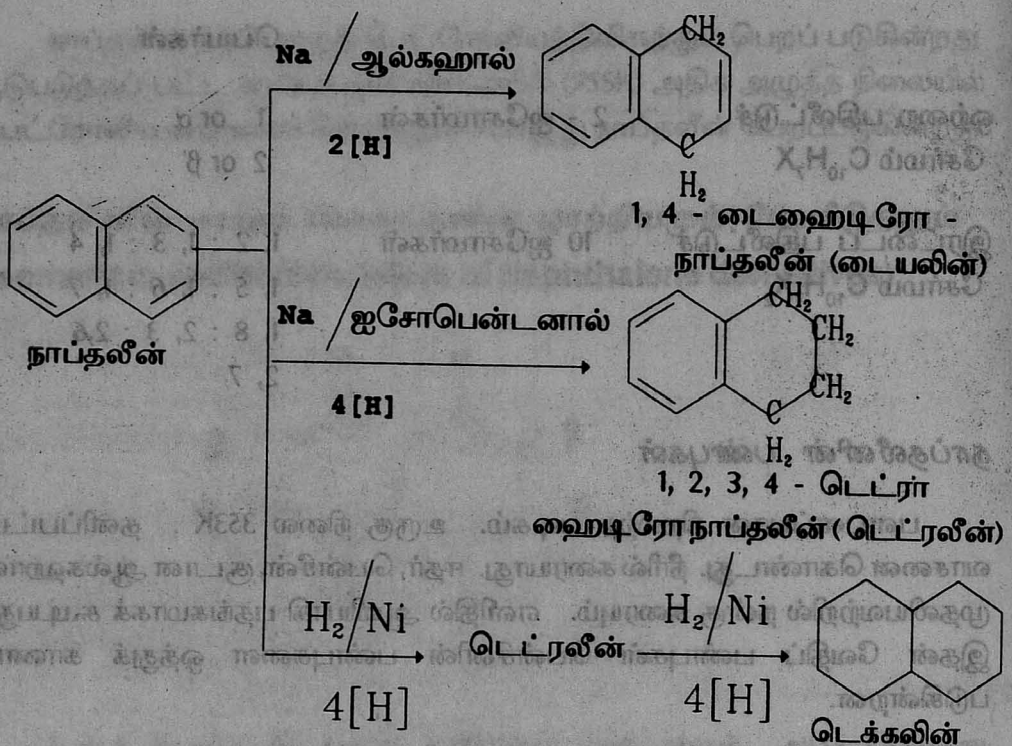
பளபளப்பான நிறமற்ற படிகம். உருகு நிலை 353K . தனிப்பட்ட வாசனை கொண்டது. நீரில் கரையாது. ஈதர், பென்சீன், சூடான ஆல்கஹால் முதலியவற்றில் நன்கு கரையும். எளிதில் ஆவியாகி பதங்கமாகக் கூடியது. இதன் வேதிப் பண்புகள் பென்சீனின் பண்புகளை ஒத்துக் காணப் படுகின்றன.

பென்சீனின் உடனிசைவு (ரெசனன்ஸ்) ஆற்றல் 150K.J mole-1 ஆகும். நாப்தலீனில் இரண்டு பென்சீன் வளையங்கள் இருப்பதால் இதன் உடனிசைவு ஆற்றல் 300K.J mole-1 ஆக இருக்க வேண்டும். ஆனால் நாப்தலீன் உடனிசைவு ஆற்றல் 255 K.J மோல் K.J மோல்-1 தான். பென்சீனுடன் ஒப்பிடும் பொழுது நாப்தலீன் குறைந்த அரோமேட்டிக் தன்மை கொண்டது. எனவே நாப்தலீனின் வினையுறும் தன்மை அதிகம் ஆகும். அதனால் சேர்க்கை வினைகளில் எளிதில் ஈடுபடுகின்றது.

சேர்க்கை வினைகள்

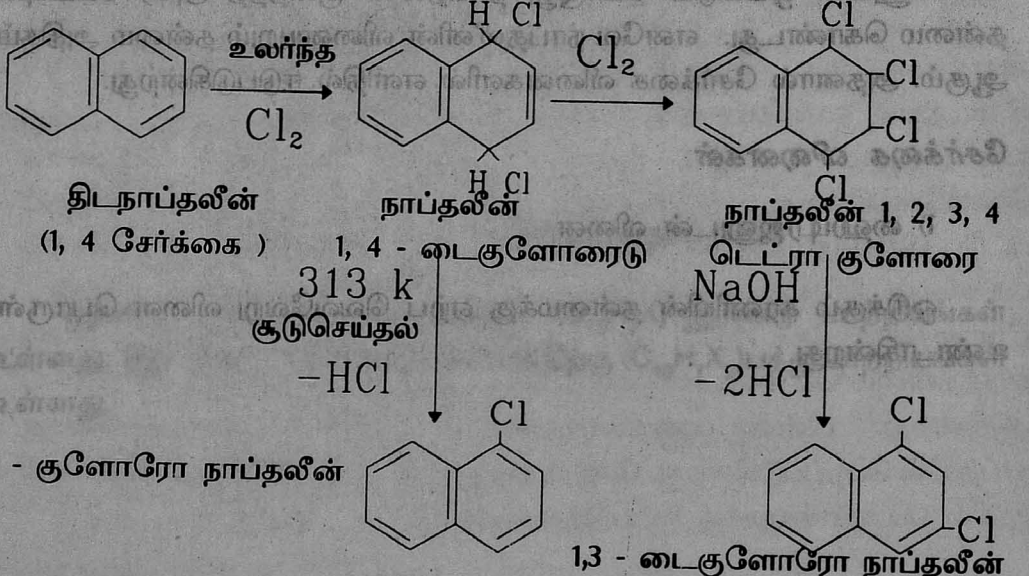
1) ஹைடிரஜனுடன் வினை

ஓடுக்கும் கரணியின் தன்மைக்கு ஏற்ப வெவ்வேறு விளை பொருள் உண்டாகின்றது.



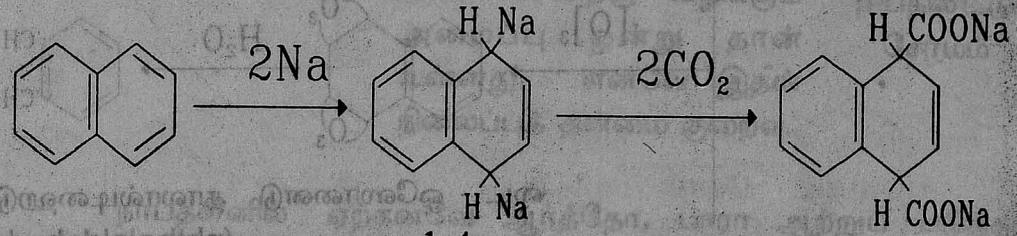
2. குளோரினுடன் வினை

திட நிலையில், உலர்ந்த குளோரினுடன் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபட்டு, நாப்தலீன் டை குளோரைடு மற்றும் டெட்ரா குளோரைடைத் தருகின்றது.



3. சோடியத்துடன் வினை

சோடியத்துடன் வினையுற்று 1, 4-டைசோடியோ நாப்தலீன் உண்டாகிறது. இச்சேர்மம் CO_2 உடன் வினையுற்று 1, 4 -டைஹைடிரோநாப்தலீன் 1, 4 -டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு உண்டாகிறது.

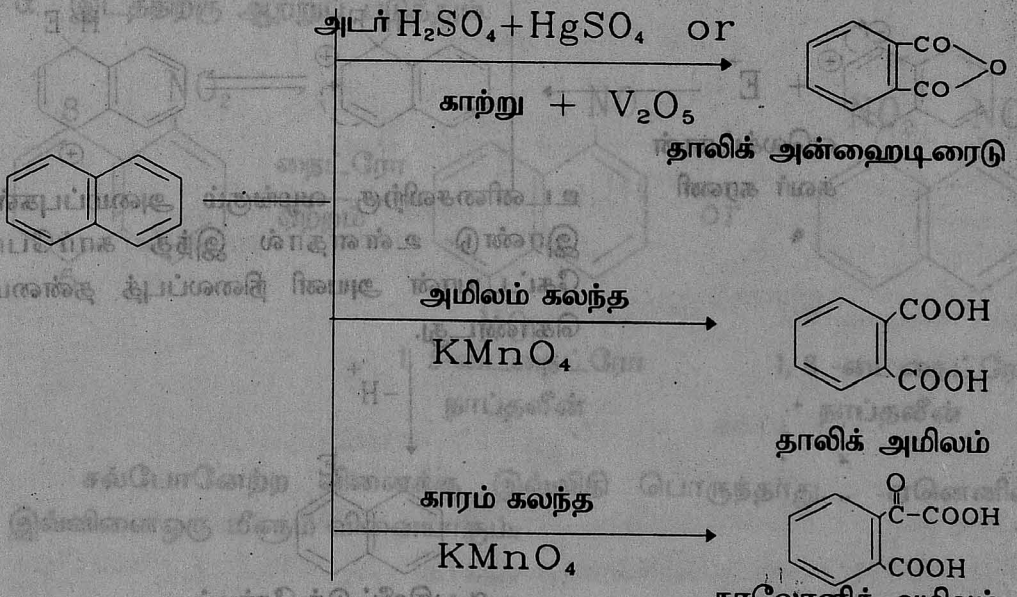


1, 4 -டைசோடியோ நாப்தலீன்

1,4-டைஹைடிரோ நாப்தலீன் 1, 4 -டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு

4. ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை

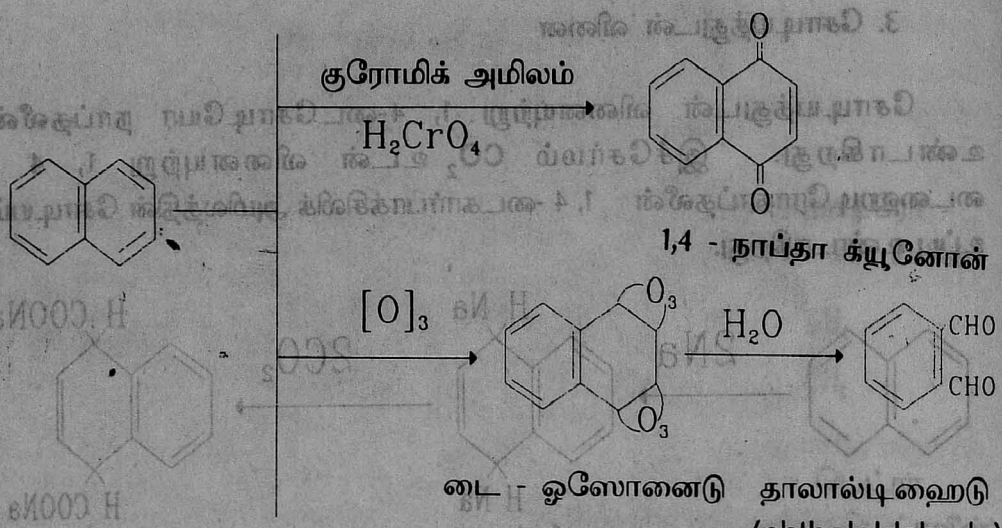
ஆக்ஸிஜனேற்ற கரணியின் தன்மைக்கேற்ப வெவ்வேறு விளைபொருட்கள் உண்டாகின்றன.



தாலிக் அன்ஹைடிரைடு

தாலிக் அமிலம்

தாலோனிக் அமிலம்



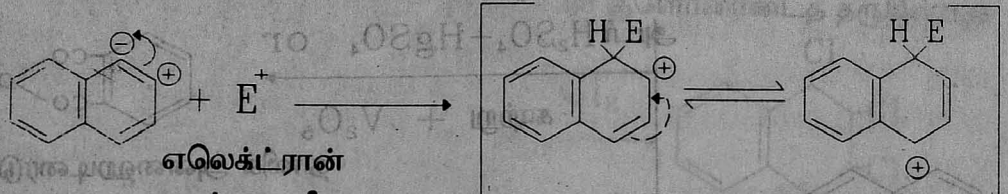
1,4 - நாப்தா க்யூனோன்

டை - ஓஸோனைடு தாலால்டிஹைடு
(phthalaldehyde)

எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை

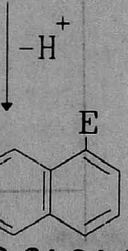
நாப்தலீனில் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியின் பதிலீட்டு வினை C_1 கார்பனில் தான் நடைபெறுகின்றது. ஏனெனில் C_2 கார்பனில் பதிலீடு அடைந்தால், இடைப்பட்ட நிலையில் உண்டாகும் கார்போ கேட்டயான் நிலைப்புத் தன்மையை விட் C_1 கார்பனில் பதிலீடு அடைந்தால் உண்டாகும். கார்போ கேட்டயான் நிலைப்புத் தன்மை அதிகம்.

C_1 இடத்தில் பதிலீடு அடைந்தால்



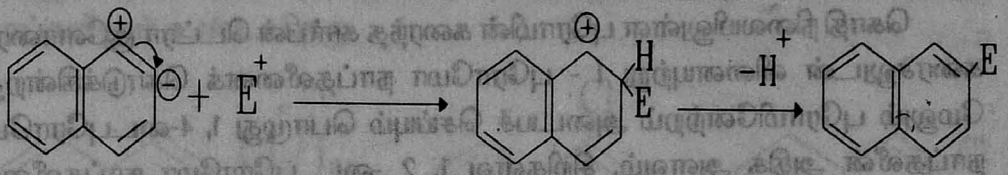
எலெக்ட்ரான்
கவர் கரணி

உடனிசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்புகள் இரண்டு உள்ளதால் இந்த கார்போ கேட்டயான் அயனி நிலைப்புத் தன்மை கொண்டது.



α-பதிலீட்டுச் சேர்மம்

C_2 இடத்தில் பதிலீடு அடைந்தால்

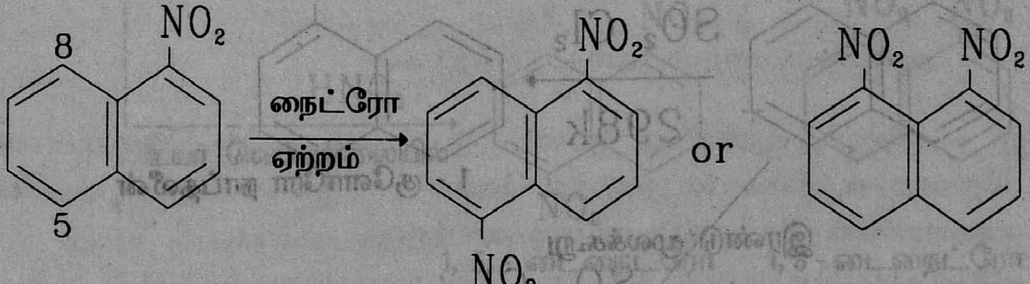


உடனிசைவிற்கு வழங்கும் அமைப்பு ஒன்று தான் உள்ளது. எனவே இதன் நிலைப்புத் தன்மை குறைவு.

β-பதிலீட்டுச் சேர்மம்

நாப்தலீனில் ஏற்கனவே ஆர்த்தோ, பாரா ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள் C_1 இடத்தில் இருந்தால், புதிதாக வரும் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியை 4 - வது இடத்திற்கு ஆற்றுப்படுத்தும். ஆர்த்தோ, பாரா ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள் C_2 இடத்தில் இருந்தால் புதிதாக வரும் கரணியை C_1 இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும்.

மெட்டா ஆற்றுப் படுத்தும் தொகுதிகள் C_1 இடத்திலிருந்தால், அந்த பென்சீன் வளையத்தின் எலெக்ட்ரான் அடர்வைக் குறைப்பதால் (வளையத்தின் எலெக்ட்ரான்களைத் தன் பக்கம் நோக்கி கவர்ந்திழுப்பதால்) புதிதாக வரும் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியை அடுத்த பென்சீன் வளையத்தின் α இடத்திற்கு ஆற்றுப் படுத்தும்.



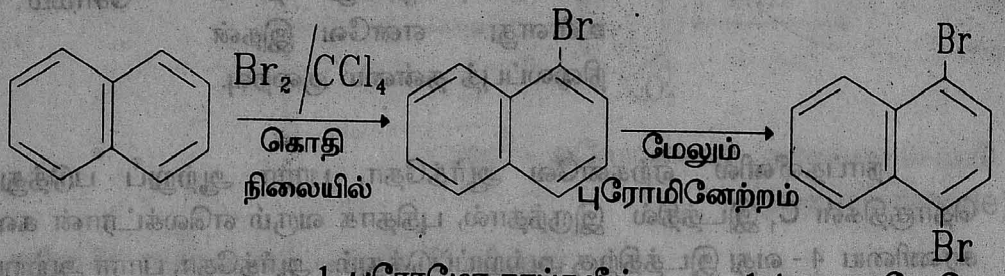
1, 5-டைநைட்ரோ நாப்தலீன்

1, 8 -டைநைட்ரோ நாப்தலீன்

சல்போனேற்ற வினைக்கு இவ்விதி பொருந்தாது. ஏனெனில் இவ்வினைஒரு மீளும் வினையாகும்.

5. ஹாலஜனேற்ற வினை(Halogenation)

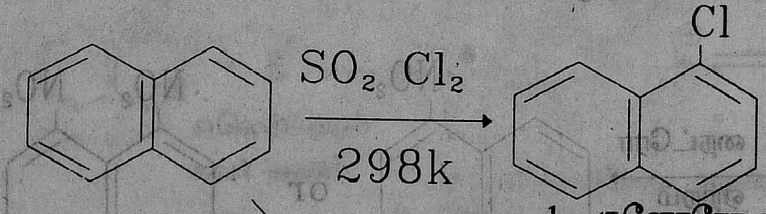
கொதி நிலையிலுள்ள புரோமின் கரைந்த கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு கரைசலுடன் வினையுற்று 1 - புரோமோ நாப்தலீனைக் கொடுக்கின்றது. மேலும் புரோமினேற்றம் அடையச் செய்யும் பொழுது 1, 4-டைபுரோமோ நாப்தலீன் அதிக அளவும், சிறிதளவு 1, 2 -டை புரோமோ நாப்தலீனும் உண்டாகிறது.



1 -புரோமோ நாப்தலீன்

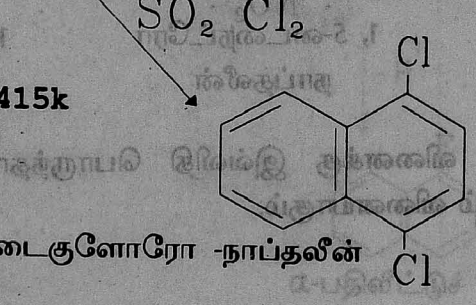
1, 4 -டைபுரோமோ நாப்தலீன்

அலுமினயம் குளோரைடு முன்னிலையில் சல்பூரைல் குளோரைடுடன் வினையுறும் பொழுது குளோரினேற்றம் அடைகின்றது. ஒரு மூலக்கூறு சல்பூரைல் குளோரைடுடன் 398K வெப்பநிலையில் 1-குளோரோ நாப்தலீனும் 375 - 415K வெப்பநிலையில் இரு மூலக்கூறு சல்பூரைல் குளோரைடுடன் வினையுற்று 1, 4 - டைகுளோரோ நாப்தலீனும் உண்டாகிறது.



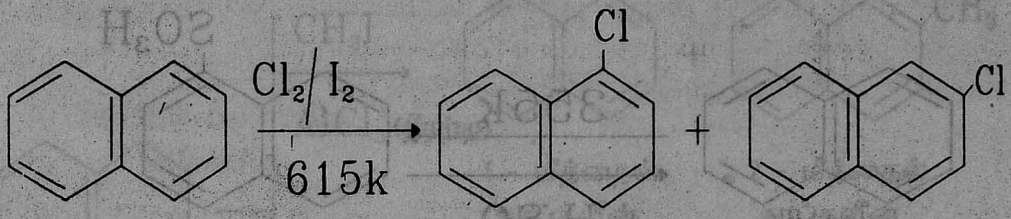
1 - குளோரோ நாப்தலீன்

இரண்டு மூலக்கூறு



1, 4 -டைகுளோரோ -நாப்தலீன்

I_2 முன்னிலையில் 615K வெப்பநிலையில் குளோரின் வினையுற்று சம அளவு (1 : 1 கலவை) 1 -குளோரோ நாப்தலீனும், 2 -குளோரோ-நாப்தலீனும் உண்டாகிறது.

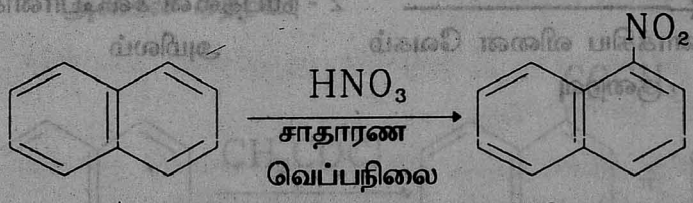


1- குளோரோ நாப்தலீன்

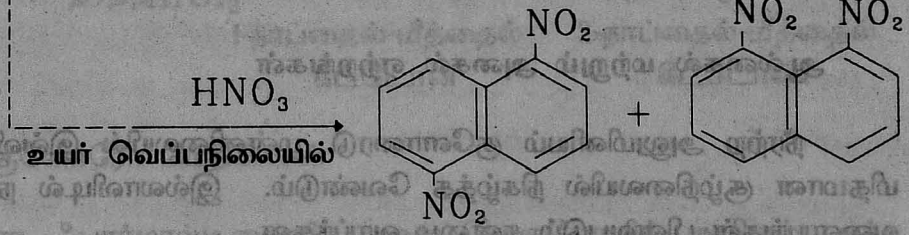
2- குளோரோ நாப்தலீன்

6. நைட்ரோ ஏற்றம்

சாதாரண வெப்ப நிலையில் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினையுற்று 1 - நைட்ரோ நாப்தலீனும், உயர் வெப்பநிலையில் 1, 5 - மற்றும் 1, 8 - டை நைட்ரோ நாப்தலீன் கலவைகள் உண்டாகின்றன.



1 -நைட்ரோநாப்தலீன்



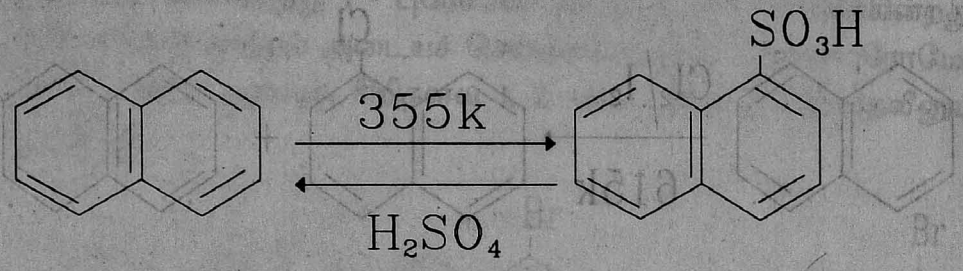
1, 5 - டைநைட்ரோ நாப்தலீன்

1, 8 - டைநைட்ரோ நாப்தலீன்

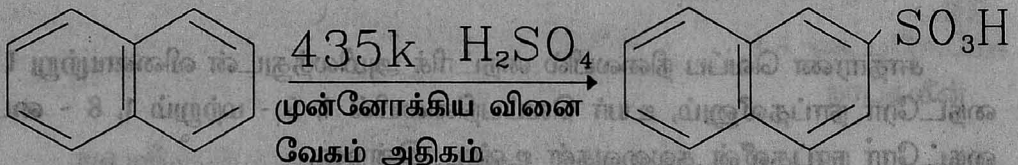
7. சல்போனேற்ற வினை

அடர் கந்தக அமிலத்துடன் 355K வெப்பநிலையில் 1 - நாப்தலீன் சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகின்றது. இது எளிதில் உண்டாகின்றது. அதே

சமயத்தில் சல்போனிக் அமில நீக்க வினையும் நடைபெறுகின்றது. (மீளும் வினை) 435K வெப்பநிலையில் 2 - நாப்தலீன் சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இது நிலையான சேர்மம் ஆகும்.



1 - நாப்தலீன் சல்போனிக் அமிலம்



முன்னோக்கிய வினை வேகம் அதிகம்

பின்னோக்கிய வினை வேகம் குறைவு

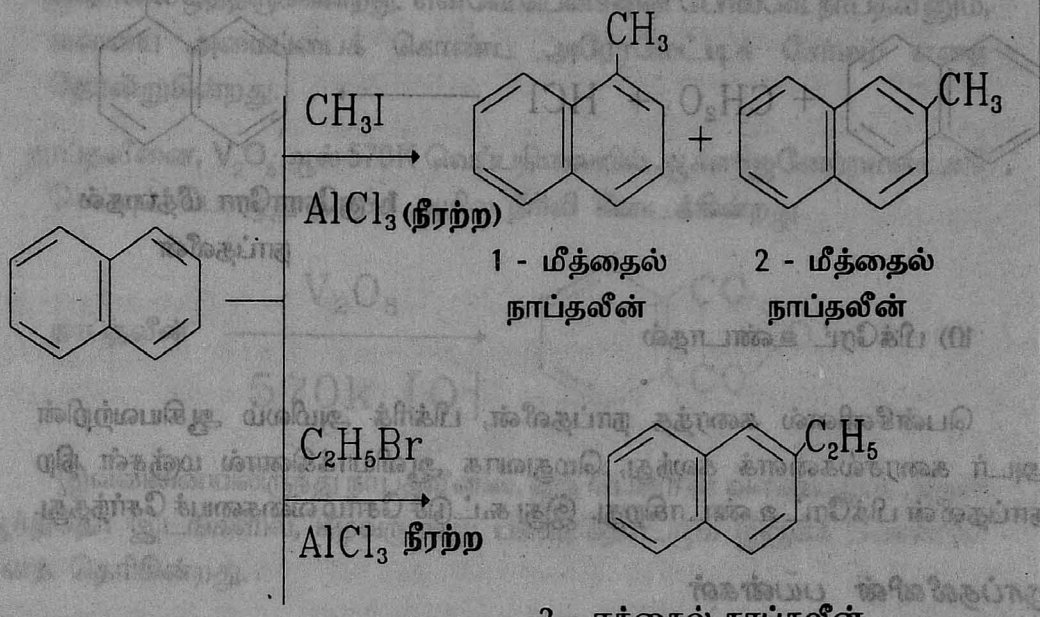
2 - நாப்தலீன் சல்போனிக் அமிலம்

8) ஃபிரிடல் -க்ராப்ட்ஸ் வினை

ஆல்கைல் மற்றும் அசைல் ஏற்றங்கள்

நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடு முன்னிலையில் இவ்வினையை மிதமான சூழ்நிலையில் நிகழ்த்த வேண்டும். இல்லாவிடில் நாப்தலீன் வளையங்கள் பிளவுபடும் தன்மை வாய்ந்தன.

ஆல்கைல் ஏற்றம்

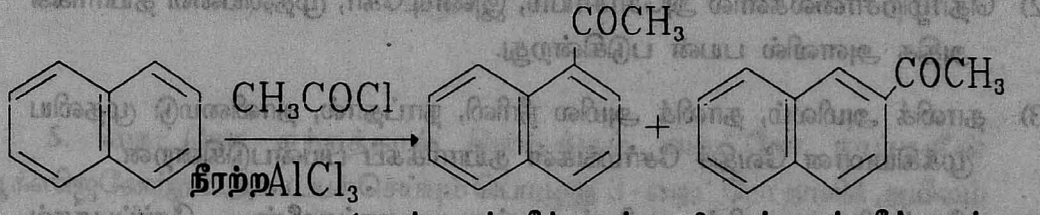


1 - மீத்தைல் நாப்தலீன்

2 - மீத்தைல் நாப்தலீன்

2 - ஈத்தைல் நாப்தலீன்

அசைல் ஏற்றம்

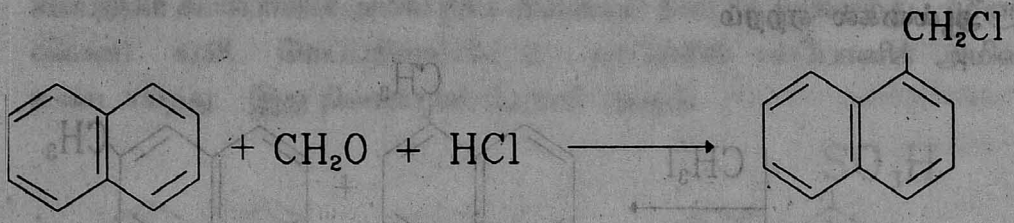


1-நாப்தைல்-மீத்தைல் கீட்டோன்

2-நாப்தைல்-மீத்தைல் கீட்டோன்

9) குளோரோ மெதிலேசன்

பாரா ஃபார்மால்டிஹைடு, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம், சுத்த அசிட்டிக் அமிலம் (glacial acetic acid) பாஸ்பாரிக் அமிலம் ஆகியவை கலந்த கலவையை நாப்தலீனுடன் வினைக்கு உட்படுத்தும் பொழுது அதிக அளவில் 1 - குளோரோ மீத்தைல் நாப்தலீன் உண்டாகிறது. இதனுடன் சிறிதளவு 1, 5 - பிஸ்குளோரோ மீத்தைல் நாப்தலீனும் உண்டாகிறது.



1 -குளோரோ மீத்தைல்
நாப்தலீன்

10) பிக்ரேட் உண்டாதல்

பென்சீனினல் கரைத்த நாப்தலீன், பிக்ரிக் அமிலம் ஆகியவற்றின் அடர் கரைசல்களைக் கலந்து, மெதுவாக ஆவியாக்கினால் மஞ்சள் நிற நாப்தலீன் பிக்ரேட் உண்டாகிறது. இது கூட்டுச் சேர்ம வகையைச் சேர்ந்தது.

நாப்தலீனின் பயன்கள்

1) துணிகள் அந்துப் பூச்சிகளால் அரிக்கப் படாமல் பாதுகாக்க, ஒரு பூச்சிக் கொல்லி மருந்தாகப் பயன் படுகின்றது.

2) தொழிற்சாலைகளில் அசோசாயம், இண்டிகோ, முதலியவை தயாரிக்க அதிக அளவில் பயன் படுகின்றது.

3) தாலிக் அமிலம், தாலிக் அமில நீரிலி, நாப்தால், தாலிமைடு முதலிய முக்கியமான வேதிச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன.

4) நிலக்கரி வாயுவின் எரியும் தன்மை. நாப்தலீன் சேர்ப்பதால் அதிகரிக்கின்றது.

நாப்தலீனின் அமைப்பை வருவித்தல்

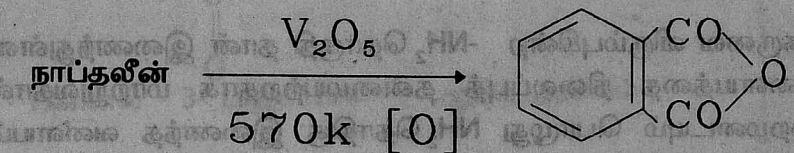
1) மூலக்கூறு எடை நிர்ணயித்தல் மூலம், இதன் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_{10}H_8$ என அறியப் பட்டது.

2) நாப்தலீனின் இருமுனை திருப்புத் திறம் (dipolemoment) பூஜ்ஜியம் ஆகும். எனவே நாப்தலீன் ஒரு சீர்மையான மூலக்கூறு எனத் தெரிகிறது.

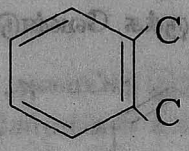
3. நாப்தலீனின் எல்லாச் செயல்களும், பென்சீனை ஒத்திருக்கின்றது. பென்சீனைப் போலவே நைட்ரோ. சல்போனிக், ஹாலஜனேற்ற

வினைகளில் ஈடுபடுகின்றது. நாப்தலீனின் ஹைட்ராக்சி சேர்மங்கள் பீனாலை ஒத்திருக்கின்றது. எனவே பென்சீனை போலவே. நாப்தலீனும், வளைய அமைப்பைக் கொண்ட அரோமேட்டிக் சேர்மம் எனத் தோன்றுகின்றது.

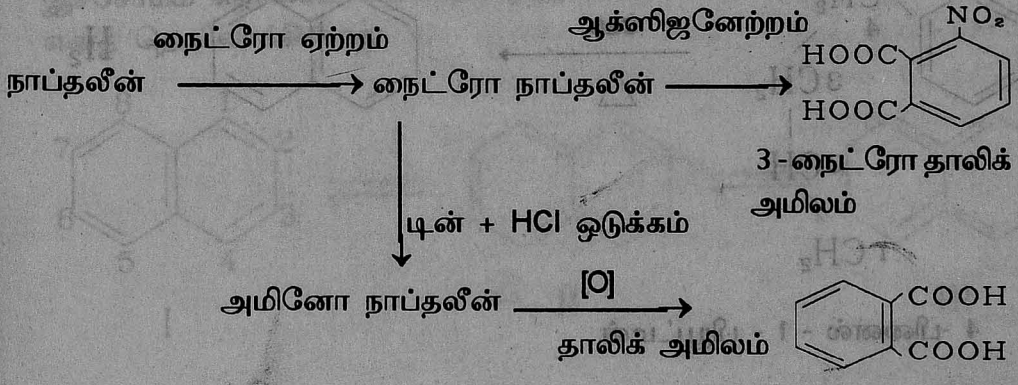
4. நாப்தலீனை, V_2O_5 ஆல் 570K வெப்பநிலையில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்யும் பொழுது தாலிக் அமில நீரிலி கிடைக்கின்றது.



இவ்வினையிலிருந்து நாப்தலீனில், ஒரு பென்சீன் வளையமும், அதன் ஆர்த்தோ இடங்களில், கீழ்வருமாறு பக்கத்தொடரும் இருக்க வேண்டும் எனத் தெரிகின்றது.



5. நைட்ரோ ஏற்றத்தால் கிடைக்கும் நைட்ரோ நாப்தலீன் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்யும் பொழுது 3 - நைட்ரோ தாலிக் அமிலம் உண்டாகின்றது. நைட்ரோ நாப்தலீனை ஒடுக்கமடையச் செய்து கிடைக்கும் அமினோநாப்தலீனை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்தால் தாலிக் அமிலம் உண்டாகின்றது.

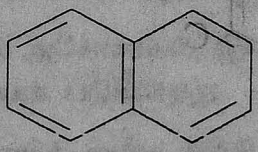


மேற்கண்ட வினையிலிருந்து பெறும் முடிவுகள்

அ) எலெக்ட்ரானை விரும்புகின்ற $-No_2$ தொகுதி தான் இணைந்துள்ள பென்சீன் வளையத்தை நிலைப்புத் தன்மையுடையதாக மாற்றுவதால் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையின் போது பதிலீடு செய்யப் படாத பென்சீன் வளையம் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து 3 -நைட்ரோ தாலிக் அமிலத்தை கொடுக்கின்றது.

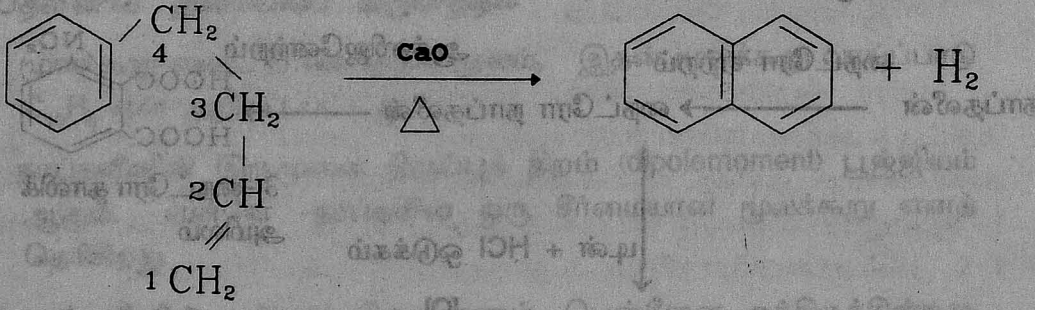
ஆ) உட்கருவை விரும்புகின்ற $-NH_2$ தொகுதி தான் இணைந்துள்ள பென்சீன் வளையத்தை நிலைப்புத் தன்மையற்றதாக மாற்றுவதால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் பொழுது NH_2 தொதிகு இணைந்த வளையம் பிளவுபட்டு தாலிக் அமிலம் உண்டாகின்றது.

இந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையிலிருந்து நாப்தலீனில் இரண்டு பென்சீன் வளையம் ஒன்றோடொன்று அடுத்தடுத்த இரு முனைகளில் (O-positions) இணைக்கப் பட்டிருக்கின்றது எனத் தெரிகின்றது. எனவே நாப்தலீன் கீழ்க்கண்ட அமைப்பைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் எனத் தெளிவாகிறது.



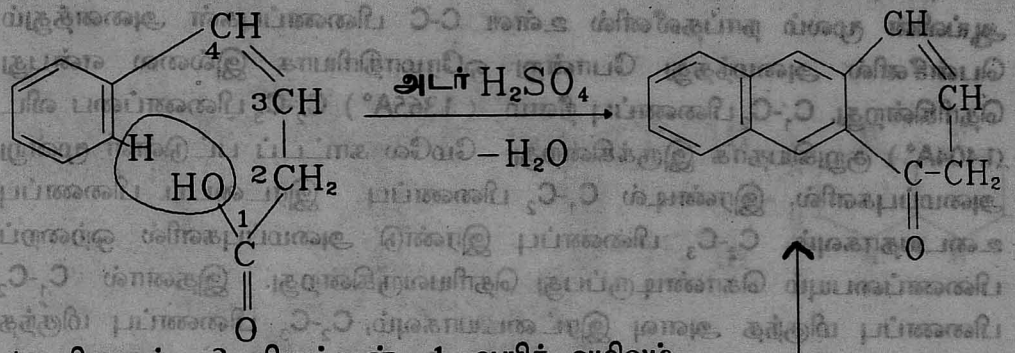
6) இதன் அமைப்பு தொகுப்பின் மூலம் உறுதிப்படுத்தப் படுகின்றது.

தொகுப்பு 1

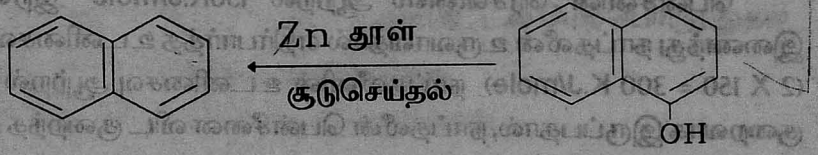


4 -பினைல் - 1 - பியூட்டீன்

தொகுப்பு 2



4 - பினைல் - 3- பியூட்டீன் - 1- ஆயிக் அமிலம்

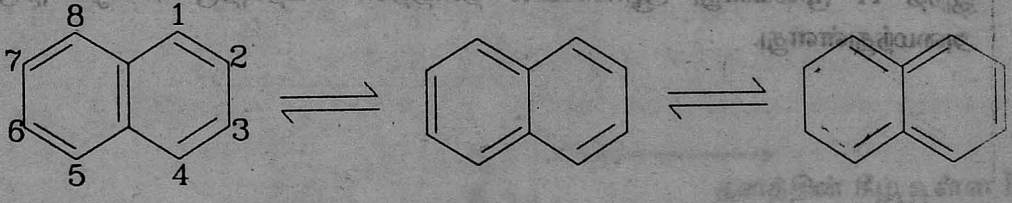


நாப்தலீன் 1 - நாப்தால்

7) இந்த நாப்தலீனின் அமைப்பு, இரண்டு ஒற்றை பதிலீட்டுச் சேர்மம், 10 இரட்டை பதிலீட்டுச் சேர்மங்கள் உண்டாவதை விளக்குகின்றது.

8) ஓடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது 10 ஹைட்ரஜன் அணுக்களோடு இணைந்து டெக்கலீனை கொடுப்பதிலிருந்து 5 இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ளன என்பது தெளிவாகின்றது. இதையும் நாப்தலீன் அமைப்பு உறுதிசெய்கின்றது.

9 உடனிசைவு அமைப்பு : நாப்தலீனின் எரிதல் வெப்பத்திலிருந்து இச்சேர்மம் கீழ்கண்ட உடனிசைவு அமைப்பைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் எனத் தெளிவாக்கின்றது.



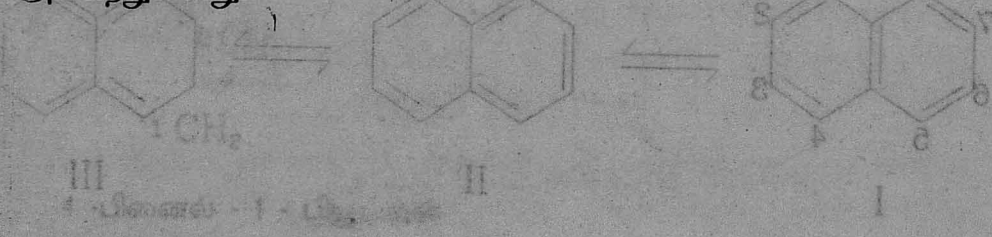
I II III

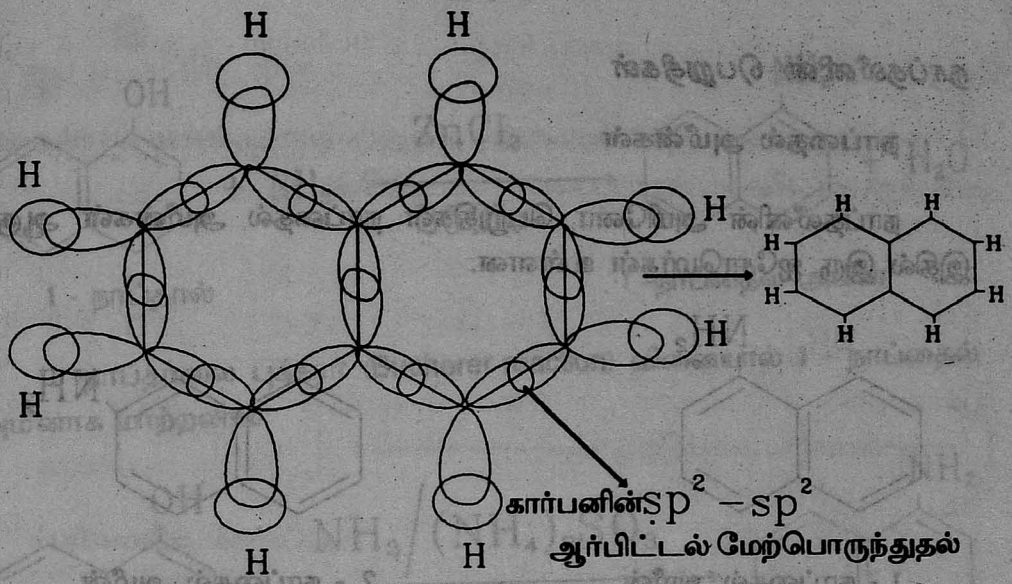
நாப்தலீனின் உடனிசைவு ஆற்றல் 255.2K.J/mole ஆகும். X கதிர் ஆய்வின் மூலம் நாப்தலீனில் உள்ள C-C பிணைப்புகள் அனைத்தும் பென்சீனில் அமைந்தது போன்று ஒரேமாதிரியாக இல்லை என்பது தெரிகின்றது. C_1-C_2 பிணைப்பு நீளம் (1.365A°) C_2-C_3 பிணைப்பை விட (1.404A°) குறுகியதாக இருக்கின்றது. மேலே காட்டப் பட்டுள்ள மூன்று அமைப்புகளில், இரண்டில் C_1-C_2 பிணைப்பு இரட்டைப் பிணைப்பு உடையதாகவும், C_2-C_3 பிணைப்பு இரண்டு அமைப்புகளில் ஒற்றைப் பிணைப்பையும் கொண்டிருப்பது தெரியவருகின்றது. இதனால் C_1-C_2 பிணைப்பு மிகுந்த அளவு இரட்டையாகவும், C_2-C_3 பிணைப்பு மிகுந்த அளவு ஒற்றையாகவும் இருக்கும் என எதிர்பார்க்கலாம்.

பென்சீனின் ரெசனன்ஸ் ஆற்றல் 150K.J/mole இரண்டு பென்சீன் இணைந்து நாப்தலீன் உருவாவதால் எதிர்பார்த்த உடனிசைவு ஆற்றலைவிட (2 X 150 = 300 K.J/mole) நாப்தலீனின் உடனிசைவு ஆற்றல் (255.2K.J/mole) குறைவாக இருப்பதால், நாப்தலீன் பென்சீனை விட குறைந்த அரோமேட்டிக் தன்மை வாய்ந்தது.

10) மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் அமைப்பு

நாப்தலீனின் ஒவ்வொரு கார்பனும் sp_2 இனக்கலப்படைந்த கார்பன் ஆகும். இனக் கலப்படைந்த ஆர்பிட்டல்கள் ஒன்றோடொன்று மேற்பொருந்துவதால், ஒவ்வொரு கார்பனும் σ பிணைப்பால் பிணைக்கப் பட்டிருக்கின்றது. ஹைடிரஜனின் 1s ஆர்பிட்டலுடன் மேற்பொருந்துவதால் C-Hσ பிணைப்பு உண்டாகின்றது. இதன் காரணமாக நாப்தலீன் வளையங்கள் தட்டையாக அமைந்துள்ளன. இது X கதிர் ஆய்வின் மூலம் உறுதிப்படுத்தப்படுகின்றது. ஒவ்வொரு கார்பனிலும் இனக்கலப்பு அடையாத ஒரு p-ஆர்பிட்டல் உள்ளது. இவை ஒன்றோடொன்று பக்க வாட்டு மேற்பொருந்துதல் மூலம் Π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலைக் கொடுக்கின்றது. இந்த Π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் தளத்தின் மேற்புறமும், கீழ்ப்புறமும் அமைந்துள்ளது.

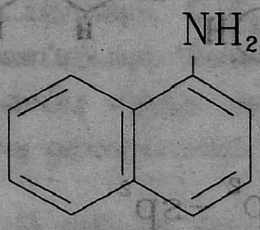



H
H
H

நாப்தலீனின் பெறுதிகள்

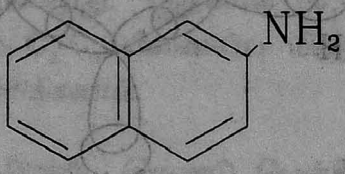
நாப்தைல் அமீன்கள்

நாப்தலீனின் அமினோ பெறுதிகள் நாப்தைல் அமீன்கள் ஆகும். இதில் இரு ஐசோமெர்கள் உள்ளன.



1 - நாப்தைல் அமீன்

α– நாப்தைல் அமீன்



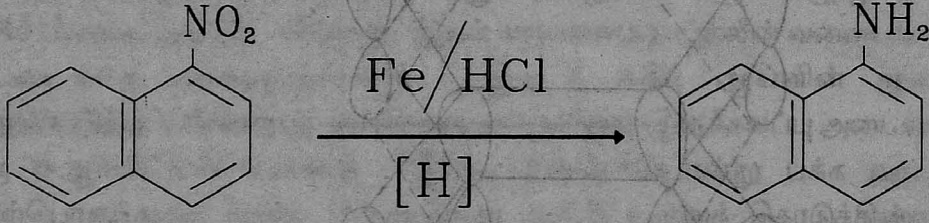
2 - நாப்தைல் அமீன்

β–நாப்தைல் அமீன்

தயாரிக்கும் முறைகள்

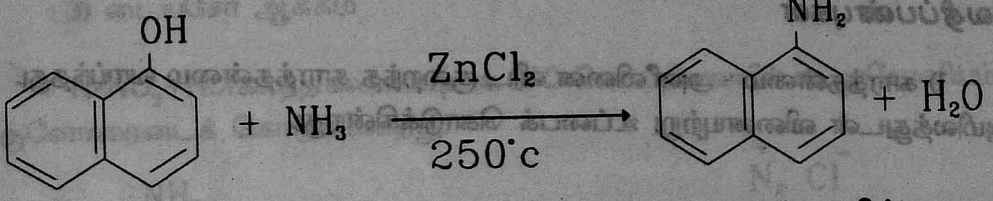
நாப்தைல் அமீன்கள் தயாரித்தல்

1 - நைட்ரோ நாப்தைலீனை இரும்பு + HCl கலவை கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது 1 -நாப்தைல்அமீன் உண்டாகின்றது.



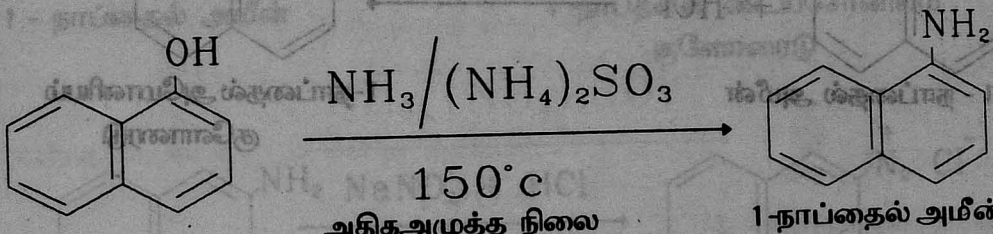
1 -நாப்தைல்அமீன்

துத்தநாகக் குளோரைடும், அமோனியாவும். கலந்த கலவையுடன் 1 - நாப்தாலைச் சூடுபடுத்தி 1-நாப்தைல் அமீன் பெறப்படுகின்றது. 2 - நாப்தாலிலிருந்து 2 -நாப்தைல் அமீன் பெறப்படுகின்றது.



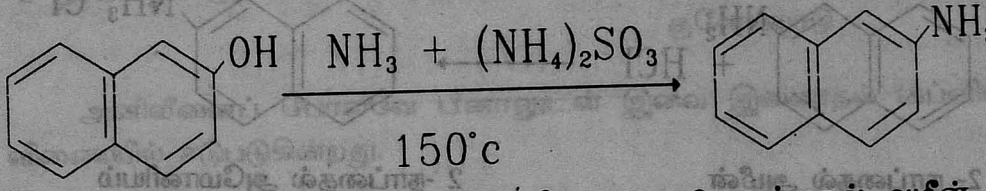
1 - நாப்தால் 1 -நாப்தைல் அமீன்

1 -நாப்தாலை புக்கரர் (Bucherer reaction) வினையால் 1 - நாப்தைல் அமீனாக மாற்றலாம்.



அதிகஅழுத்த நிலை 1-நாப்தைல் அமீன்

இதே முறையில் 2 - நாப்தாலை, 2-நாப்தைல் அமீனாக மாற்றலாம்.



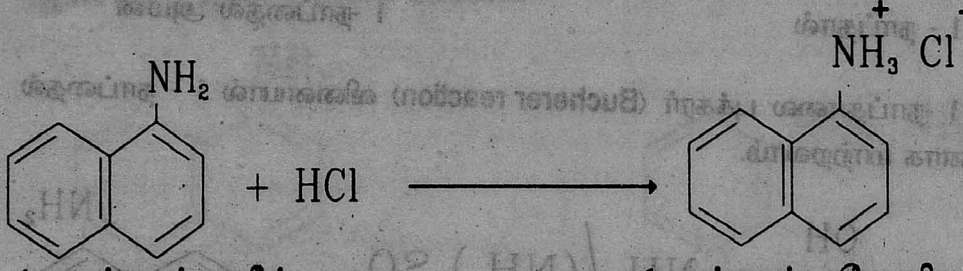
2- நாப்தால் அதிகஅழுத்த நிலையில் 2 -நாப்தைல் அமீன்

பண்புகள்

நாப்தைல் அமீன்கள் நிறமற்ற திடப்பொருட்கள் α - ஐசோமரின் உருகுநிலை 323K β-ஐசோமருக்கு 385K . நீரில் கரையாது. ஆனால் ஆல்கஹால், ஈதர் முதலியவற்றில் கரையும் தன்மை வாய்ந்தது. α ஐசோமர் விரும்பத் தாகாத மணத்தைக் கொண்டுள்ளது. காற்றில் α ஐசோமர் சிவப்பு நிறமாக மாறுகின்றது.

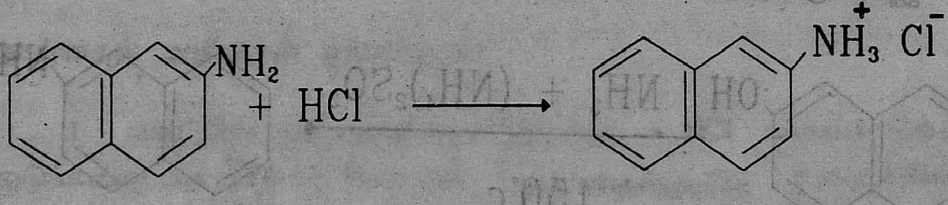
வேதிப்பண்புகள்

1) காரத்தன்மை - அனீலினை விட குறைந்த காரத்தன்மை வாய்ந்தது. அமிலத்துடன் வினையுற்று உப்பைக் கொடுக்கின்றது.



1 - நாப்தைல் அமீன்

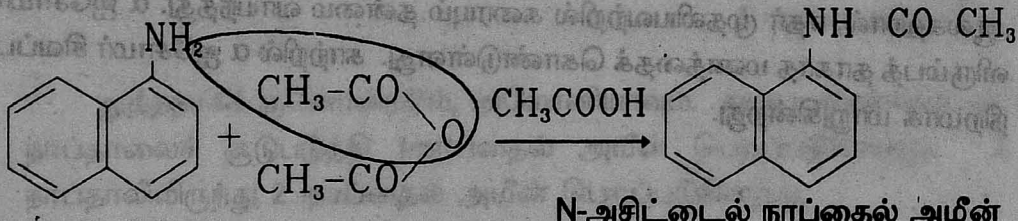
1-நாப்தைல் அமோனியம் குளோரைடு



2- நாப்தைல் அமீன்

2 -நாப்தைல் அமோனியம் குளோரைடு

2) அசிட்டைல் ஏற்றம் - அசிட்டிக் அமிலம், அசிட்டிக் அன்ஹைடிரைடு கலந்த கலவை சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது N - அசிட்டைல் நாப்தைல் அமீன் உண்டாகிறது.

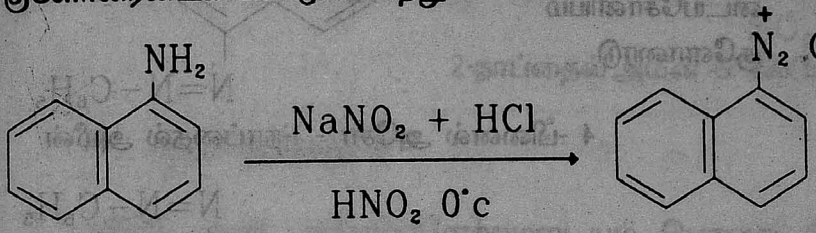


1 -நாப்தைல் அமீன்

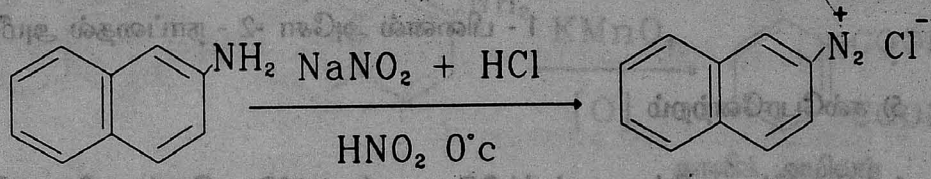
N-அசிட்டைல் நாப்தைல் அமீன்
+ CH_3COOH

3) டையசோ ஆக்கம்

$NaNO_2$ + HCl கலந்த கலவையுடன் 0°C வெப்பநிலையில் டையசோனியம் குளோரைடைக் கொடுக்கின்றது.



1 - நாப்தைல் அமீன் — 1 -நாப்தலீன் டையசோனியம் குளோரைடு



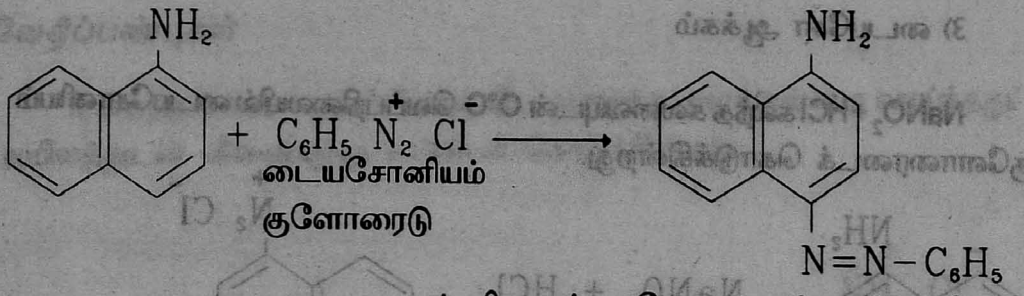
2 -நாப்தைல் அமீன் — 2 -நாப்தலீன் டைசோனியம் குளோரைடு

அனிலீனைப் போலவே பீனாலுடன் இவை இணைதல் (கப்ளிங்) வினையில் ஈடுபடுகின்றது.

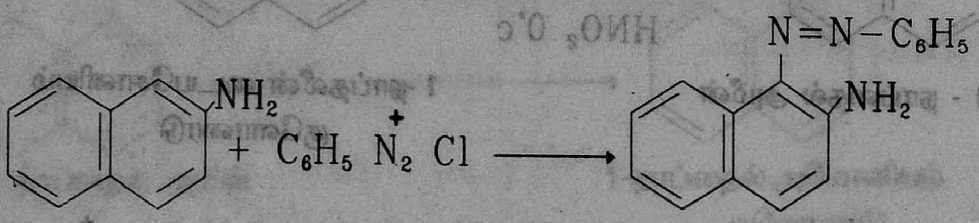
4) அசோ கப்ளிங்

காரக் கரைசல் முன்னிலையில் 0 - 5°C வெப்பநிலையில் பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடுடன் இணைதல் (Coupling reaction) வினையில் ஈடுபடுகின்றது.

1 - அமினோ நாப்தலீனில் 4 -வது இடத்திலும் 2 - அமினோ நாப்தலீனில் 1 -வது இடத்திலும் இணைதல் நடைபெறுகின்றது.



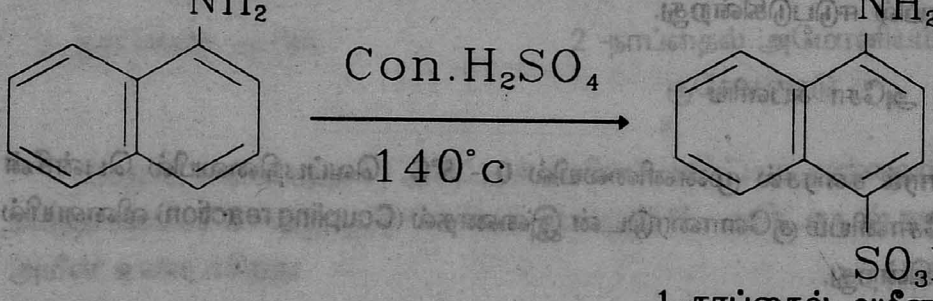
4 -பினைல் அசோ - 1-நாப்தைல் அமீன்



1 - பினைல் அசோ -2 - நாப்தைல் அமீன்

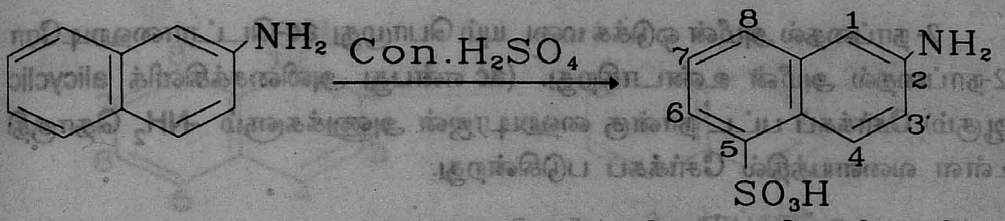
5) சல்போனேற்றம்

1-நாப்தைல் அமீன் அடர் H_2SO_4 உடன் 140°C வெப்ப நிலையில் வினையுற்று 1 -நாப்தைல் அமீன - 4 -சல்போனிக் அமிலம் அல்லது நாப்தயானிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றது. இச்சேர்மம் காங்கோ சிவப்புச் சாயம் தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது.



1 -நாப்தைல் அமீன - 4 -
சல்போனிக் அமிலம் or நாப்தயானிக் அமிலம்

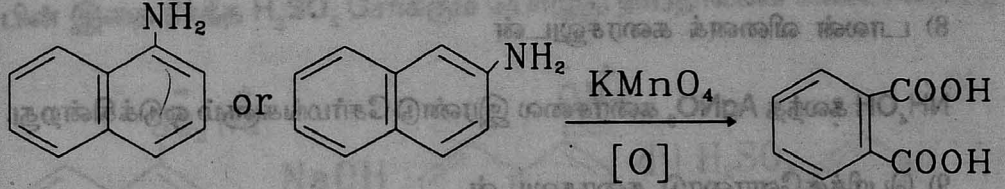
2 -நாப்தைல் அமீன் அடர் H_2SO_4 உடன் சூடுசெய்யும் பொழுது வெப்பநிலைக்குத் தகுந்தவாறு ஒரு சல்போனிக் அமிலத் தொகுதி 5, 6, 7, 8 வது இடத்தில் பதிலீடு அடைகின்றது.



2-நாப்தைல் அமீன் -5 -சல்போனிக் அமிலம்

6) ஆக்ஸிஜனேற்றம்

$KMnO_4$ ஆல் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் பொழுது இரு நாப்தைல் அமீன்களும் தாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன.

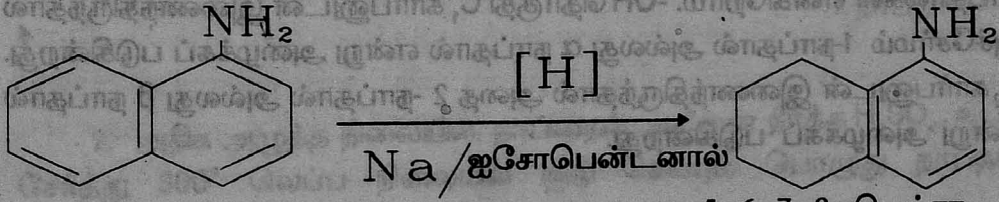


தாலிக் அமிலம்

7) ஒடுக்கம்

சோடியம், ஐசோபென்டனால் கலந்த கலவை கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்யும் பொழுது இரு நாப்தைல் அமீன்களும் வெவ்வேறு விளைபொருளைக் கொடுக்கின்றன.

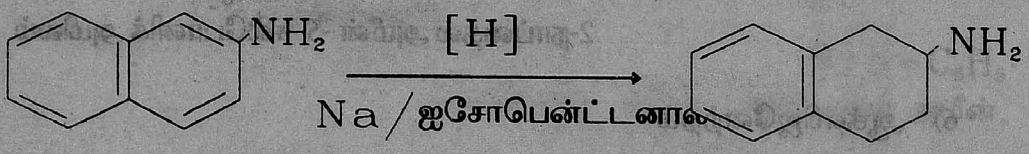
1 -நாப்தைல் அமீன் ஒடுக்கமடையும் பொழுது ar- டெட்ராஹைடிரோ -1-நாப்தைல் அமீன் (5, 6, 7, 8 டெட்ரா ஹைடிரோ -1 - நாப்தைல் அமீனைக்) கொடுக்கின்றது. (ar-அரோமேட்டிக் என்பது ஆகும்) சேர்க்கப் பட்ட நான்கு ஹைடிரஜன் அணுக்களும் $-NH_2$ தொகுதி இல்லாத வளையத்தில் சேர்க்கப் படுகின்றது.



5, 6, 7, 8 -டெட்ரா

ஹைடிரோ - 1- நாப்தைல் அமீன்

2- நாப்தைல் அமீன் ஒடுக்க மடையும் பொழுது ac-டெட்ராஹைடிரோ -2-நாப்தைல் அமீன் உண்டாகிறது. (ac என்பது அலிசைக்கிளிக் alicyclic ஆகும்) சேர்க்கப் பட்ட நான்கு ஹைடிரஜன் அணுக்களும் $-NH_2$ தொகுதி உள்ள வளையத்தில் சேர்க்கப் படுகின்றது.



2 -நாப்தைல் அமீன் 1, 2, 3, 4 - டெட்ரா ஹைடிரோ -2 - நாப்தைல் அமீன்

8) டாலன் வினைக் கரைசலுடன்

NH_4OH கலந்த $AgNO_3$ கரைசலை இரண்டு சேர்மங்களும் ஒடுக்கின்றது.

9) பெரிக்குளோரைடு கரைசலுடன்

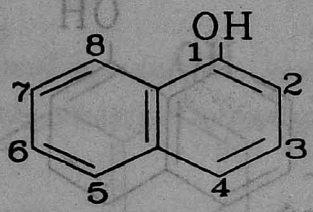
1 -நாப்தைல் அமீன் பெரிக்குளோரைடு கரைசலுடன் வினையுற்று நீலநிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கின்றது. 2 - நாப்தைல் அமீன், பெரிக்குளோரை கரைசலுடன் எவ்வித நிற வீழ்படிவையும் கொடுப்பதில்லை.

பயன்

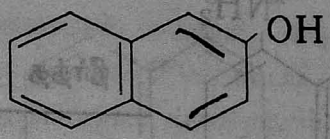
நாப்தைல் அமீன்கள் சாயங்கள் தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றன.

நாப்தால்கள்

நாப்தலீன் மூலக்கூறில் ஒரு ஹைடிரஜன் அணுவிற்குப் பதிலாக ஒரு -OH தொகுதி பதிலீடு செய்யப் பட்டு இருந்தால் அத்தகைய சேர்மத்தை நாப்தால்கள் என்கிறோம். -OH தொகுதி C_1 கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் அச்சேர்மம் 1-நாப்தால் அல்லது α நாப்தால் என்று அழைக்கப் படுகின்றது. C_2 கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் அதை 2 -நாப்தால் அல்லது β நாப்தால் என்று அழைக்கப் படுகின்றது.



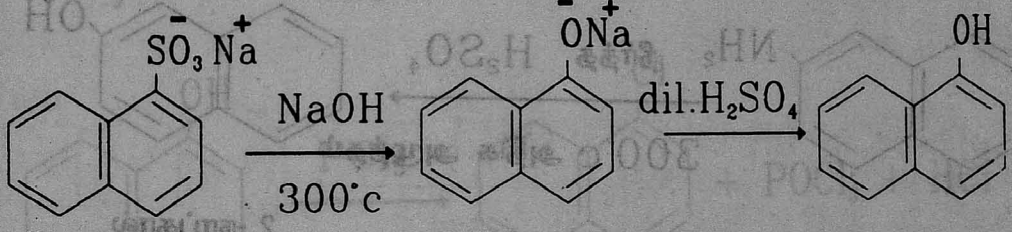
1- நாப்தால்
(α நாப்தால்)



2 - நாப்தால்
(βநாப்தால்)

நாப்தால்கள் தயாரிக்கும் முறை

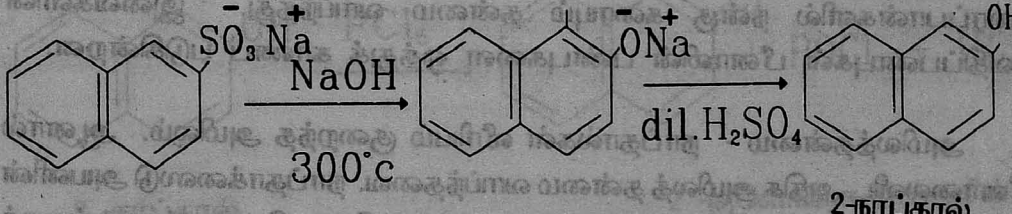
1. சல்போனிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு NaOH உடன் சேர்த்து 300°C வெப்பநிலையில் இளக்கினால் சோடியம் நாப்தாக்ஸைடு உண்டாகிறது. பின் இதை நீர்த்த H_2SO_4 சேர்க்கும் பொழுது நாப்தால்கள் உண்டாகின்றது.



சோடியம் 1 - நாப்தலீன் சல்போனேட்

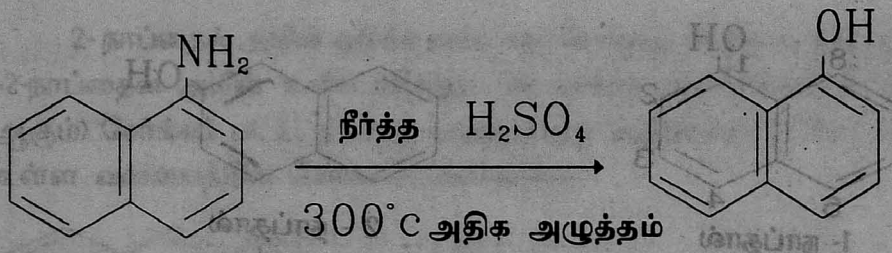
சோடியம் 1 - நாப்தாக்ஸைடு

1 -நாப்தால்

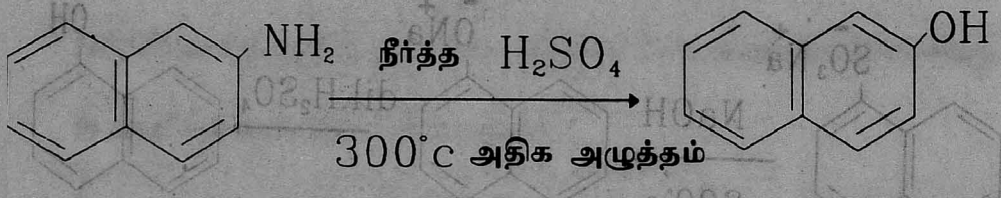


2-நாப்தால்

2. அதிக அழுத்த நிலையில். நாப்தைல் அமீனை நீர்த்த H_2SO_4 உடன் சேர்த்து 300° வெப்ப நிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது நாப்தால் உண்டாகின்றது.



1- நாப்தால்

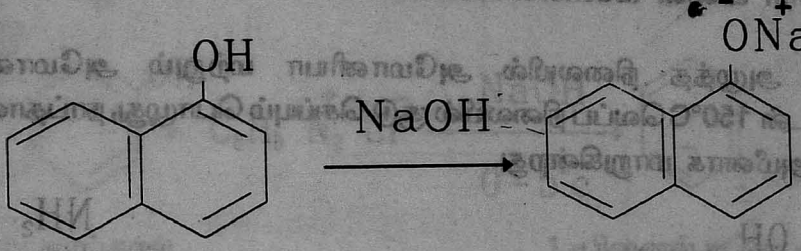


2 -நாப்தால்

பண்புகள்

1 -நாப்தால் நிறமற்ற திடப் பொருள். உருகு நிலை 94°C. 2-நாப்தாலும் நிறமற்ற திடப் பொருள். இதன் உருகு நிலை 123°C. இரு நாப்தால்களும் நீரில் சிறிதளவு கரைகின்றது. ஆனால் ஈதர், எத்தனால் முதலிய கரைப்பான்களில் நன்கு கரையும் தன்மை வாய்ந்தது. இவைகளின் வேதிப்பண்புகள் பீனாலின் பண்புகளை ஒத்துக் காணப் படுகின்றன.

அமிலத்தன்மை - நாப்தால்கள் வீரியம் குறைந்த அமிலம். ஆனால் பீனாலைவிட அதிக அமிலத் தன்மை வாய்ந்தவை. நாப்தாக்ஸைடு அயனின் மின்சுமை இரு பென்சீன் வளையங்களுக்கிடையே உள்ளடங்காத் தன்மையில் ஈடுபடுவதால், பீனாக்ஸைடை விட அதிக நிலைப்புத் தன்மை வாய்ந்தது. எனவே, நாப்தால்கள் பீனாலை விட அதிக அமிலத்தன்மை வாய்ந்தவை. NaOH, Na_2CO_3 உடன் சோடியம் உப்பைக் கொடுக்கின்றது.

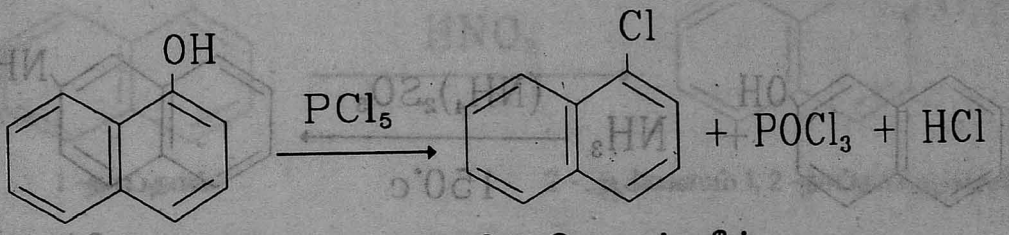


1 -நாப்தால் சோடியம் 1 -நாப்தாக்ஸைடு

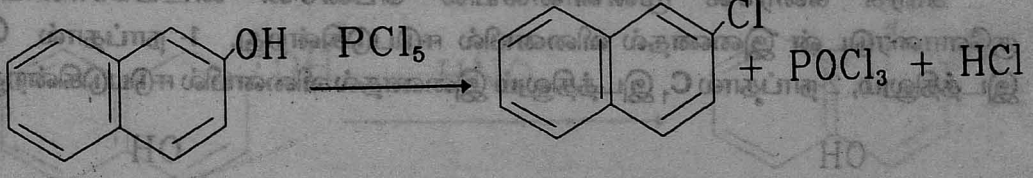
2- நாப்தால், சோடியம் 2- நாப்தாக்ஸைடைக் கொடுக்கின்றது.

2. PCl_5 உடன் வினை

PCl_5 உடன் வினையுற்று குளோரோ நாப்தலீனைக் கொடுக்கின்றது.



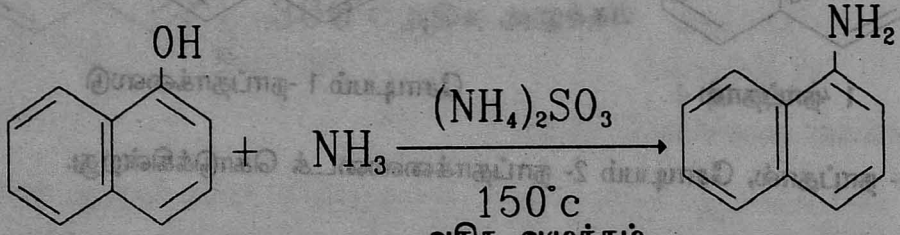
1 -நாப்தால் 1-குளோரோ நாப்தலீன்



2 -நாப்தால் 2 -குளோரோ நாப்தலீன்

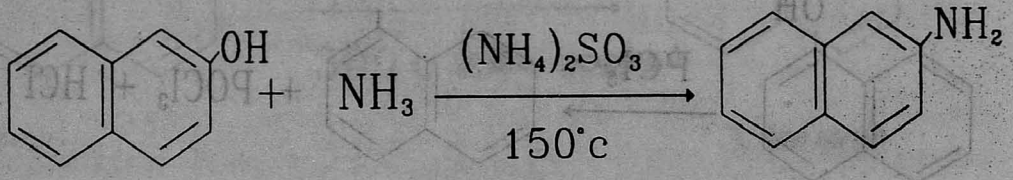
3. புச்சரர் வினை (Bucherer reaction)

அதிக அழுத்த நிலையில் அமோனியா மற்றும் அமோனியம் சல்பைட்டுடன் 150°C வெப்ப நிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது, நாப்தால்கள், நாப்தைல் அமீனாக மாறுகின்றது.



அதிக அழுத்தம்

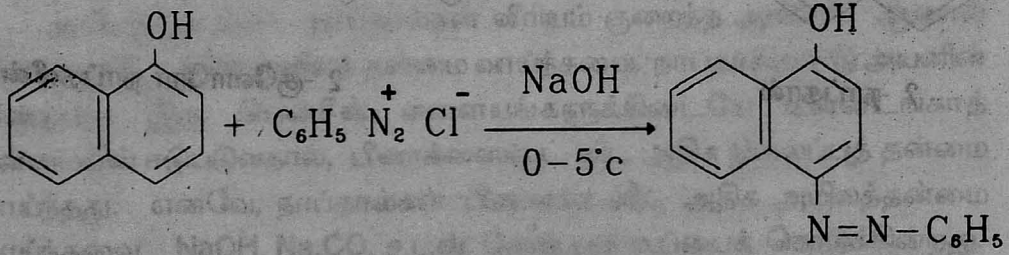
1-நாப்தால் 1 -நாப்தைல் அமீன்



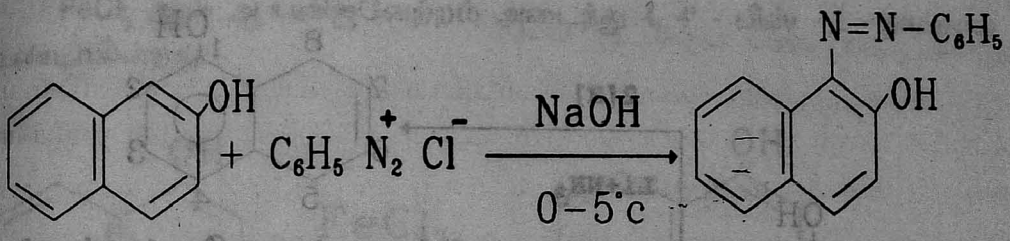
2 - நாப்தால் 2 -நாப்தைல் அமீன்

4. அஸோ - இணைதல் வினை

காரக் கரைசல் முன்னிலையில் பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடுடன் இணைதல் வினையில் ஈடுபடுகின்றது. 1- நாப்தால் C_4 இடத்திலும், 2-நாப்தால் C_1 இடத்திலும் இணைதல் வினையில் ஈடுபடுகின்றது.



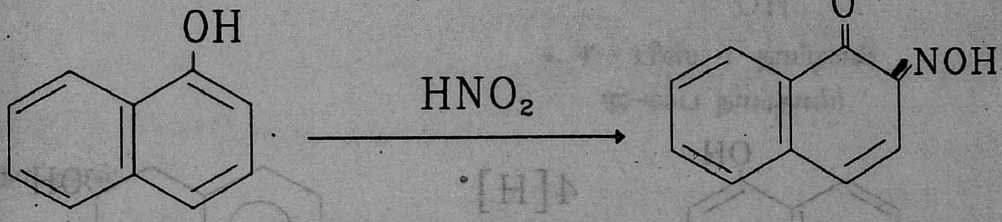
4 -பினைல் அசோ -1 -நாப்தால்



2- நாப்தால் 1 -பினைல்அசோ -2- நாப்தால்

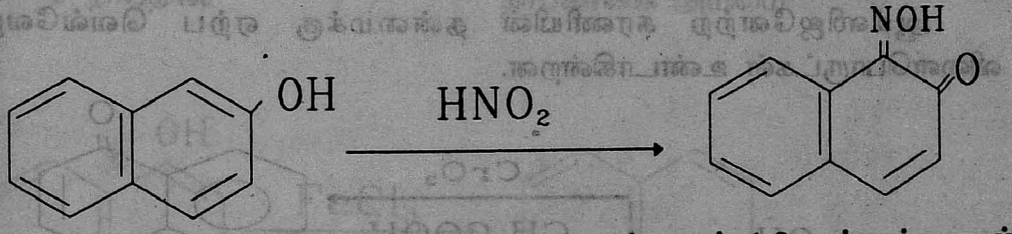
5. நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை

1 -நாப்தால் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினையுற்று 2 -ஆக்ஸைம் 1, 2 - நாப்தாக்யூனான் உண்டாகிறது.



1 -நாப்தால் 2 - ஆக்ஸைம் 1, 2 -நாப்தாக்யூனான்

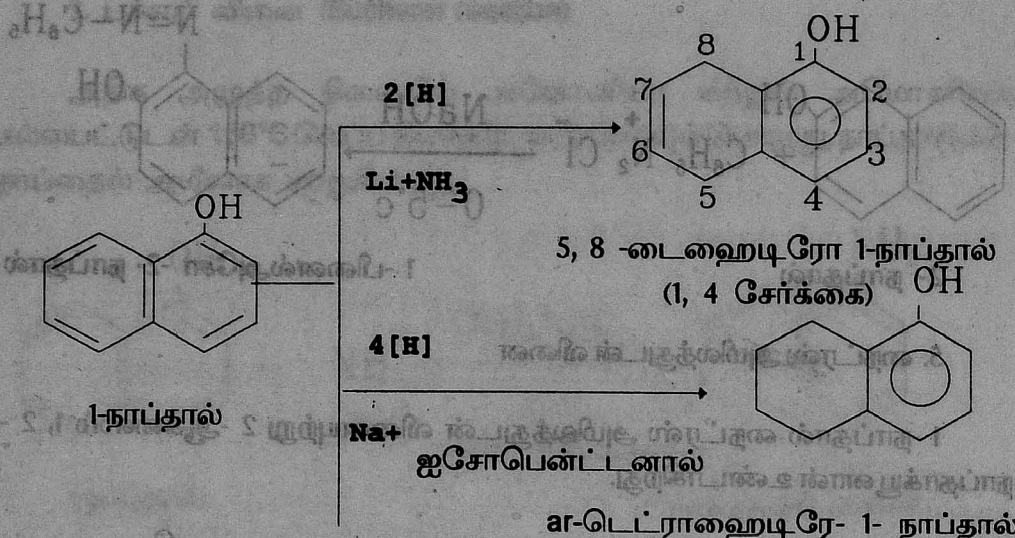
2 -நாப்தால், 1 - ஆக்ஸைம் 1, 2 -நாப்தாக்யூனானைக் கொடுக்கின்றது.



2 -நாப்தால் 1 -ஆக்ஸைம் -1, 2-நாப்தாக்யூனான்

6) ஒடுக்க வினை

ஒடுக்கும் கரணியின் தன்மைக்கு ஏற்ப வெவ்வேறு விளைபொருள் உண்டாகிறது.

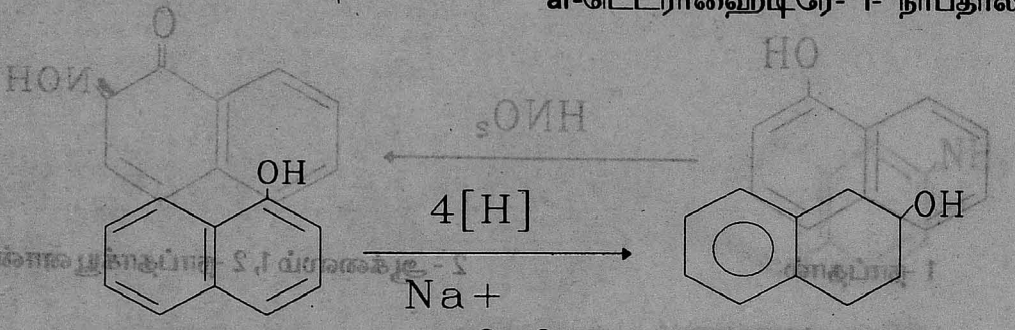


1-நாப்தால்

5, 8 -டைஹைடிரோ 1-நாப்தால்
(1, 4 சேர்க்கை)

ஐசோபென்ட்டனால்

ar-டெட்ராஹைடிரே- 1- நாப்தால்



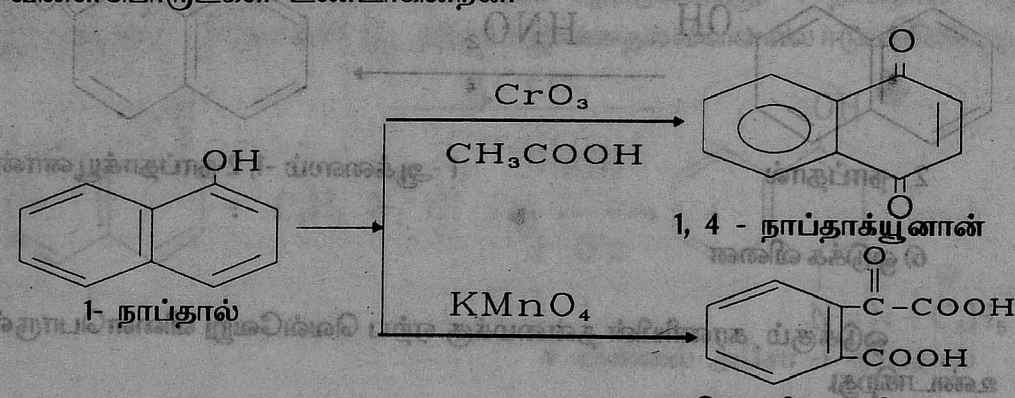
β–நாப்தால்

ஐசோபென்ட்டனால்

ac-டெட்ராஹைடிரோ -2-நாப்தால்

7) ஆக்ஸிஜனேற்றம்

ஆக்ஸிஜனேற்ற கரணியின் தன்மைக்கு ஏற்ப வெவ்வேறு விளைபொருட்கள் உண்டாகின்றன.

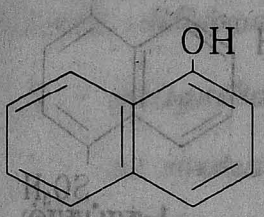


1- நாப்தால்

1, 4 - நாப்தாக்யூனான்

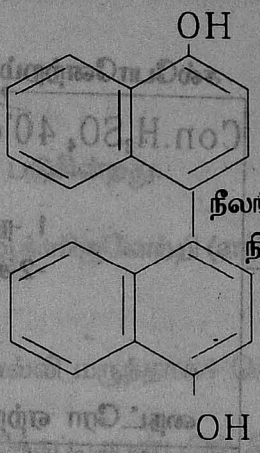
தாலோனிக் அமிலம்

$FeCl_3$ ஆல் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து 4, 4' - பிஸ் - 1 - நாப்தால் உண்டாகின்றது.



1 -நாப்தால்

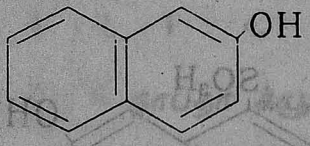
$FeCl_3$



நீலங்கலந்த ஊதா நிற வீழ் படிவு

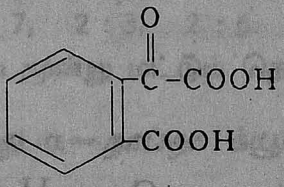
4, 4' - பிஸ் -1 -நாப்தால்
(α–பை நாப்தால்)

β நாப்தால்

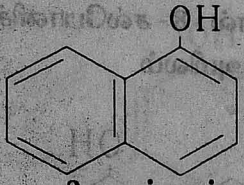


2- நாப்தால்

$KMnO_4$
காரம் கலந்த
கரைசல்

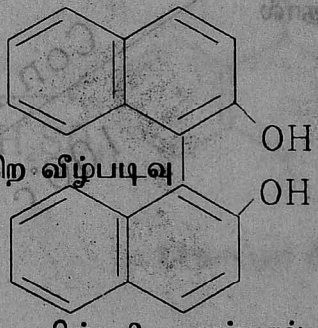


தாலோனிக் அமிலம்



2 -நாப்தால்

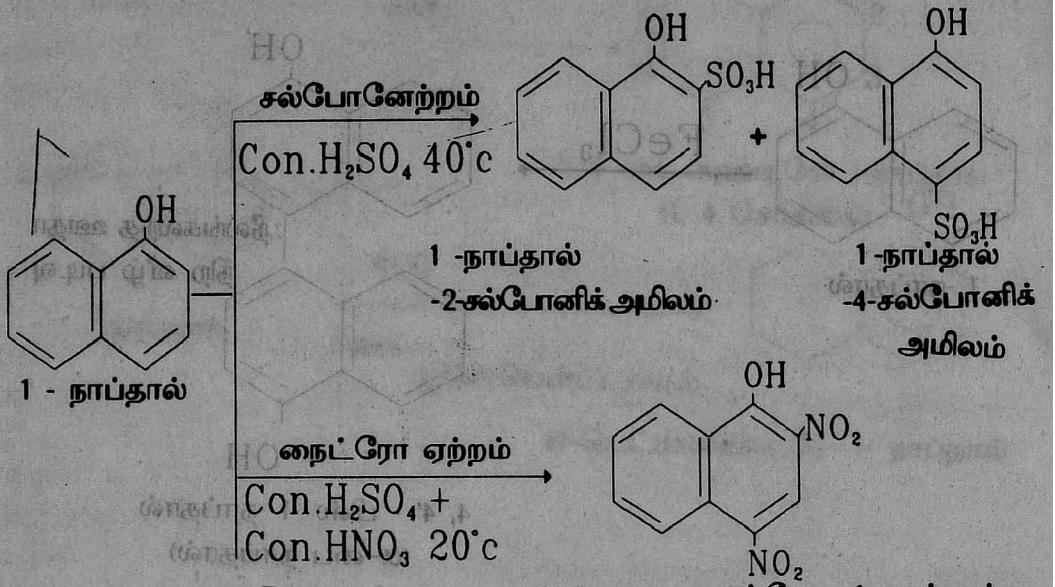
$FeCl_3$

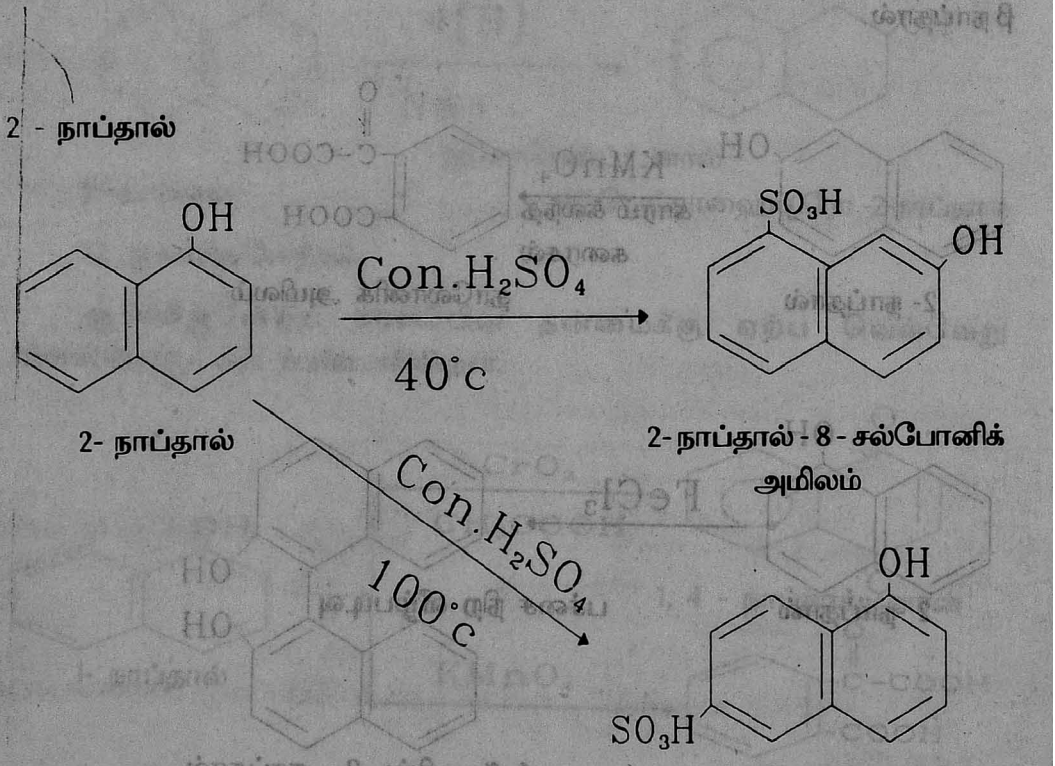


பச்சை நிற வீழ்படிவு

1, 1' - பிஸ் -2 - நாப்தால்

எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை





பயன்கள்

1-நாப்தால் சாயங்கள் தயாரிப்பிலும், பூச்சிக் கொல்லி மருந்து தயாரிக்கவும் பயன் படுகின்றன.

2 - நாப்தாலின் பயன்கள்

அ) சாயங்கள் தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது.

ஆ) செயற்கை ரப்பர் தயாரிப்பில் ஆக்ஸிஜனேற்றி (antioxidant) எதிரியாக செயல்படுகின்றது.

இ) தோல்வியாதிக்கு உயிர்க் கொல்லி மருந்தாகச் செயல் படுகின்றது.

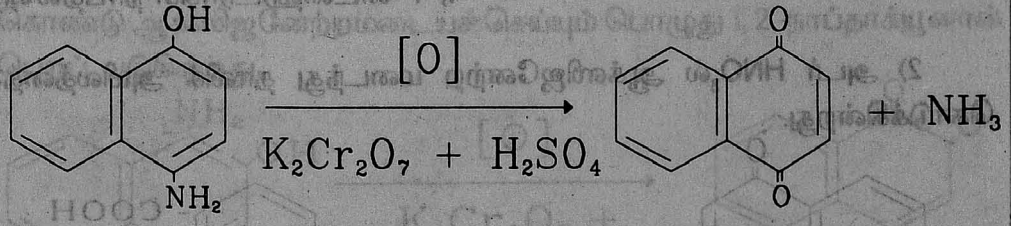
4) நறுமணப் பொருட்கள் தயாரிக்கப் பயன்படும் மெதில் நாப்தைல் ஈதர், ஈதைல்-நாப்தைல் ஈதர் ஆகியவை நாப்தாலிருந்து தயாரிக்கப் படுகின்றன.

நாப்தாக்யூனான்கள்

கொள்கை அளவில் ஆறு நாப்தா க்யூனான்கள் இருக்க முடியும். அவை 1 : 2, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 7, 2 : 3, 2 : 6. ஆனால் இவற்றில் 1 : 2, 1 : 4, 2 : 6 ஆகிய மூன்று மட்டும் தெரிந்தவை.

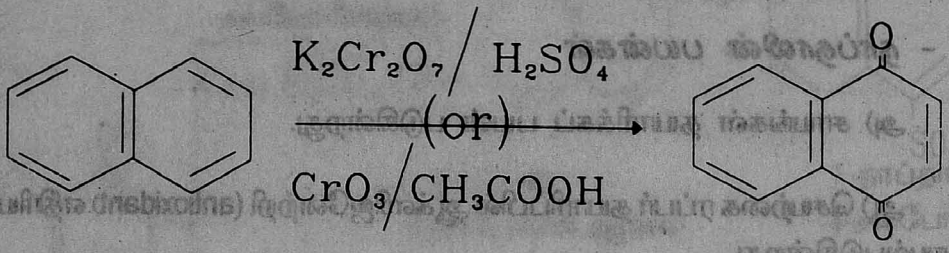
1 : 4 நாப்தா க்யூனான் அல்லது α – நாப்தா க்யூனான்

1, 4 - டை அமினோ அல்லது டைஹைட்ராக்சி அல்லது அமினோ ஹைட்ராக்சி நாப்தலீன் ஆகியவற்றை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து 1, 4-நாப்தாக்யூனான் பெறப் படுகின்றது.



4-அமினோ-1-நாப்தால் 1,4-நாப்தா க்யூனான்

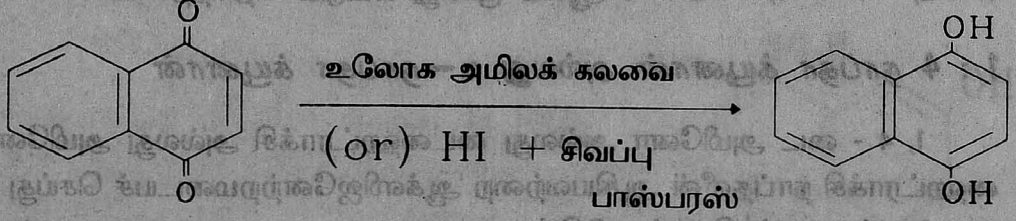
3) நாப்தலீனை நேரடியாக டைக்குரோமேட்டும் கந்தக அமிலமும் கொண்டு அல்லது குரோமிக் நீரிலியைத் தனித்த அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்த கரைசல் மூலம் ஆக்ஸிஜனேற்றியும் தயாரிக்கலாம்.



1,4 - நாப்தாக்யூனான்

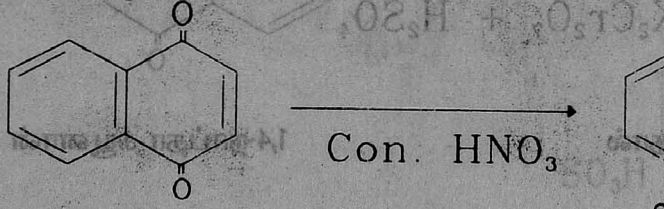
பண்புகள்

எளிதில் ஆவியாகக் கூடிய மஞ்சள் நிற திடப் பொருள். தனிப்பட்ட நாற்றம் கொண்டது. இது p பென்சோ க்யீனானை பலவேதியியல் தன்மைகளில் ஒத்திருந்தாலும், சல்பூரஸ் அமிலத்தால் ஒடுக்கப்படுவதில்லை. உலோக அமிலக் கலவை மூலம் ஒடுக்கம் அடைந்து டைஹைட்ராக்சி நாப்தலீனைக் கொடுக்கின்றது.



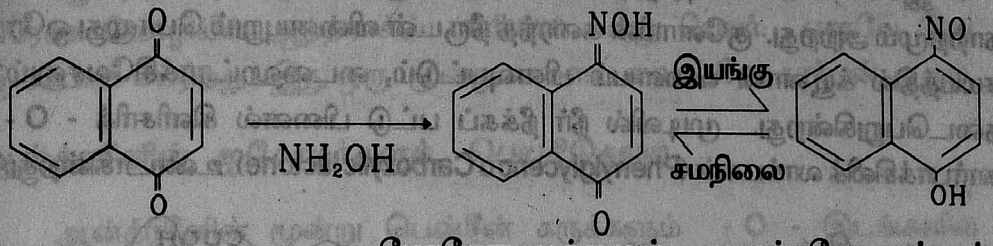
1, 4 -டைஹைட்ராக்சி நாப்தலீன்

2) அடர் HNO_3ல் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைந்து தாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றது.



தாலிக் அமிலம்

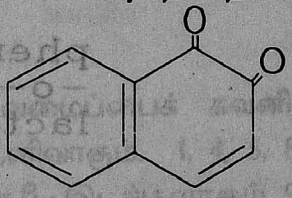
3) ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் மோனோ ஆக்ஸைம் உண்டாகிறது. இது நைட்ரசோ பீனால் படிவத்துடன் இயங்கு சமநிலையில் உள்ளது.



மோனோ ஆக்ஸைம் நைட்ரசோ நாப்தால்

தாவரங்களிலிருந்து கிடைக்கும் பல பொருட்கள் 1,4 - நாப்தாக்யூனானின் பெறுதிகள் ஆகும். கென்னா தாவரத்திலிருந்து (henna plant) பெறப்படும் லாசோன் (Lawsone) என்ற சேர்மம் நாப்தாக்யூனானின் பெறுதியாகும். (2-Hydroxy_ 1,4-Naphthaquinone) இச்சேர்மம் கென்னா தலைச்சாயம் (henna hair dye) தயாரிக்கப் பயன் படுகின்றது. பச்சை இலை காய்கறிகளிலிருந்து பெறப்படும் வைட்டமின Kயும் நாப்தாக்யூனானின் பெறுதியாகும்.

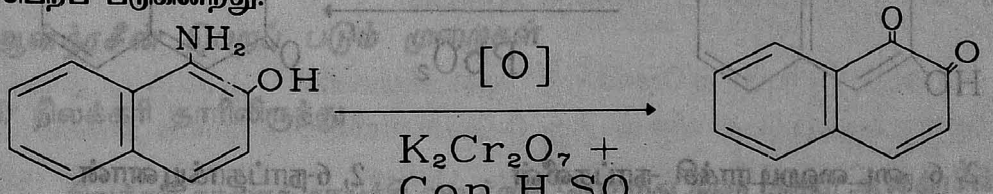
1 : 2 -நாப்தாக்யூனான் (or) β நாப்தாக்யூனான்



1, 2 -நாப்தாக்யூனான்

தயாரிக்கும் முறை

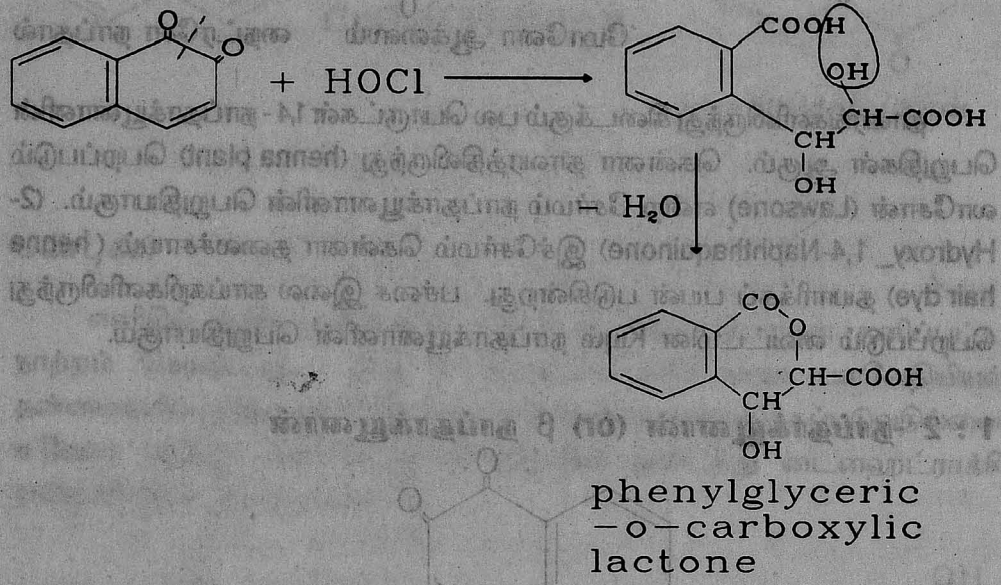
1 -அமினோ -2- நாப்தாலை, டைக்குரோமேட்டும், கந்தக அமிலமும் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்யும் பொழுது 1, 2 -நாப்தாக்யூனான் பெறப் படுகின்றது.



1 - அமினோ -2 - நாப்தால் 1, 2 -நாப்தாக்யூனான்

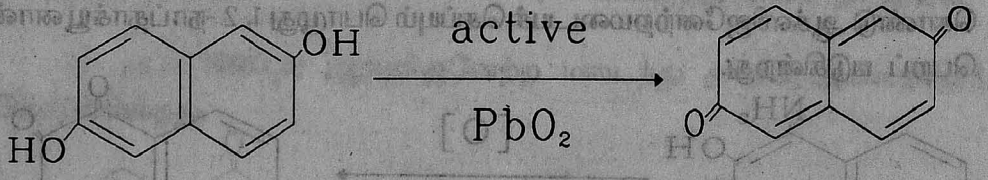
பண்புகள்

இச்சேர்மம் சிவப்பு நிற திடப் பொருள் ஆகும். ஆவியாகாது. எவ்வித நாற்றமும் அற்றது. குளோரின் கரைந்த நீருடன் வினையுறும் பொழுது ஒரே சமயத்தில் க்யூனான் வளையம் பிளவுபட்டும், டைஹைட்ராக்சிலேசனும் நடைபெறுகின்றது. முடிவில் நீர் நீக்கப் பட்டு பினைல் கிளிசரிக் - O - கார்பாக்சிலிக் லாக்டான் (Phenylglyceric o Carboxylic lactone) உண்டாகின்றது.



2, 6 - நாப்தாக்யூனான்

2, 6 - டை ஹைட்ராக்சி நாப்தலீனைப் பென்சீன் கரைசலில் விரிய (active) லெட் - டை -ஆக்ஸைடு கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்யும் பொழுது 2,6-நாப்தா க்யூனான் உண்டாகிறது.



2, 6 -டைஹைடிராக்சி -நாப்தலீன் 2, 6-நாப்தாக்யூனான்

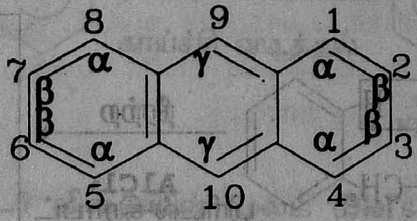
இச்சேர்மம் இளஞ்சிவப்பு நிறமுடையது. ஆவியாகாத மண மற்ற திடப் பொருள். உருகு நிலை 135°C.

ஆன்த்ரசீன் (Anthracene)

ஆன்த்ரசீன் நிலக்கரி தாரில் 0.3 - 3.5% வரை இருக்கின்றது. நிலக்கரிக்கு கிரேக்க மொழியில் ஆந்த்ராக்ஸ் (anthrax) என்று பெயர். எனவே இது இப்பெயர் பெற்றது. இது ஒரு மூன்று வளைய ஹைட்ரோ கார்பன் ஆகும்.

ஆன்த்ரசீனின் ஐசோமர்களும், பெயரிடுதலும்

ஆன்த்ரசீனின் மூன்று பென்சீன் கருக்களும் - O - இடங்களில் பிணைக்கப் பட்டுள்ளன. இதன் வழிப் பொருட்களை பெயரிட்டுப் பிரித்துக் காண்பதற்கு வசதியாக இது கீழ்க் கண்டவாறு இலக்கமிடப் பட்டிருக்கின்றது.



மேலேயுள்ள வடிவமைப்பைக் கவனித்தால் மூன்று வகையான இடங்கள் உள்ளது தெளிவாகும். 1, 4, 5, 8 இடங்கள் α - இடங்கள் ஆகும். 2, 3, 6, 7 இடங்கள் β - இடங்களாகும். 9, 10 இரண்டும் γ – இடங்கள் ஆகும். ஒரு பதிலீட்டுத் தொகுதி ஆன்த்ரசீனில் இருந்தால், அதில் மூன்று ஐசோமர்களும், இரண்டு ஒரே வகையான பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் இருப்பின் பதினைந்து ஐசோமர்களும் இருக்கும். எல்லா ஐசோமர்களுக்கும் பெயரிடும் பொழுது கிரேக்க எழுத்துக்களுக்குப் பதிலாக எண்களைப் பயன் படுத்துவதே சிறப்பாகும்.

ஆன்த்ரசீன் பெறப் படும் முறைகள்

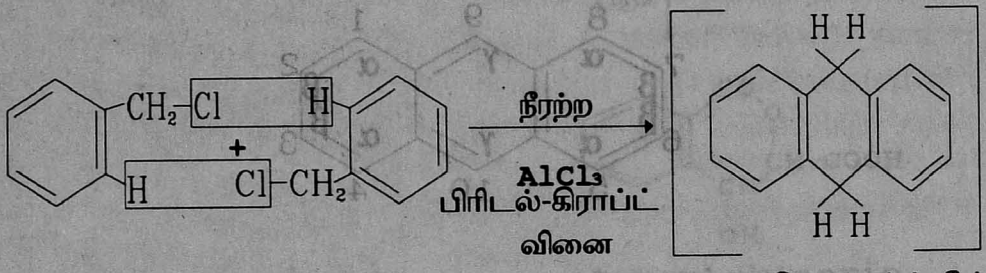
1) நிலக்கரி தாரிலிருந்து

நிலக்கரி தாரைக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது கிடைக்கும் ஆன்த்ரசீன் எண்ணெயைக் (green oil) குளிர வைக்கும் பொழுது, ஆன்த்ரசீன் படிகமாகப் பெறப்படுகின்றது. இவ்வாறுபிரித்தெடுக்கப்படும் ஆன்த்தரசீனில்

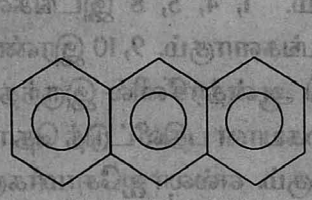
பினாந்த்ரீன், கார்பசோல் (Carbazole) ஆகியவையும் உள்ளன. தூய்மையற்ற இப்பொருளைப் பொடி செய்து நாப்தா கரைப்பானில் (Solvent naphtha) கழுவினால் பினாந்த்ரீன் கரைந்து நீங்கிவிடுகின்றது. பிறகு பிரிடீபீன் கொண்டு கழுவினால் கார்பசோல் நீங்கிவிடுகின்றது. மீதியுள்ள பொருளைச் சூடாக்கினால் ஆன்த்ரசீன் மட்டும் பதங்கமாகிறது.

ஆன்த்ரசீன் தொகுக்கப் படும் முறைகள்

1) பென்சைல் குளோரைடு நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடு முன்னிலையில் சூடுபடுத்தும் பொழுது, இரண்டு மூலக்கூறுகள் இணைந்து 9, 10 -டை ஹைடிரோ ஆன்த்ரசீன் உண்டாகிறது. பின்னர் இதிலிருந்து ஹைடிரஜன் நீக்கப் பட்டு ஆன்த்ரசீன் உண்டாகிறது.



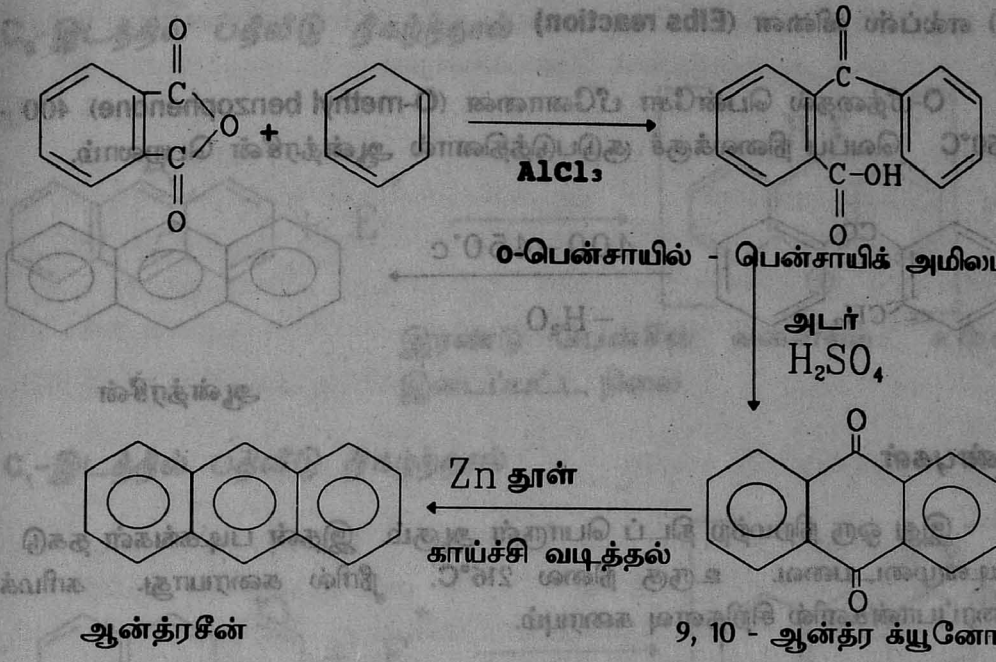
9, 10 - டைஹைடிரோ ஆன்த்ரசீன்



ஆன்த்ரசீன்

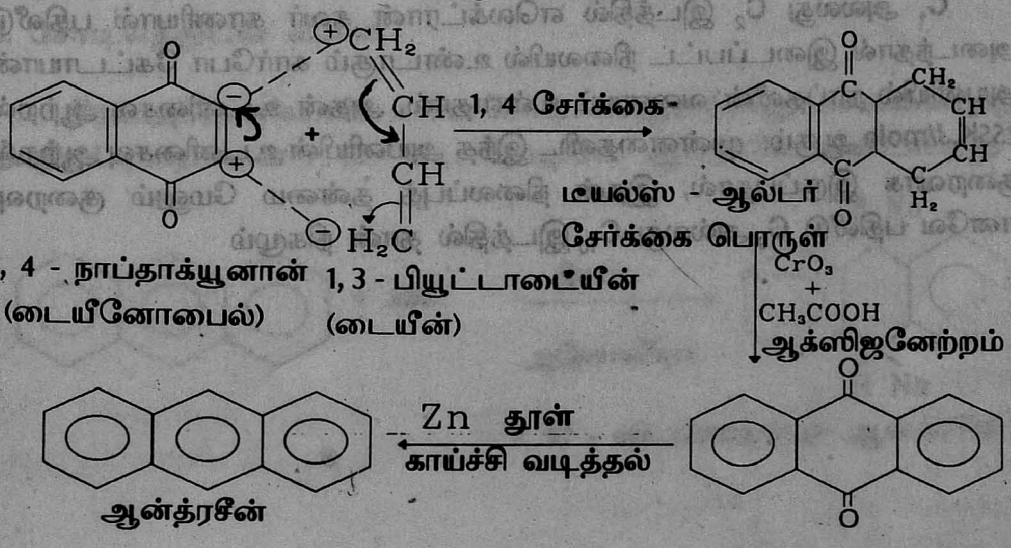
2) ஹாவர்த் தொகுப்பு (Haworth syntusis)

அலுமினியம் குளோரைடு முன்னிலையில் பென்சீன், தாலிக் அன்ஹைடிரைடுடன் வினையுற்று O-பென்சாயில் பென்சாயிக் அமிலம் (O-benzoylbenzoic acid) உண்டாகின்றது. பின்னர் அடர் H_2SO_4 உடன் சூடு செய்யும் பொழுது 9, 10 - ஆன்த்ரக்யூனான் உண்டாகின்றது. இச்சேர்மம் துத்தநாகத் தூளுடன் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது ஆன்த்ரசீன் உண்டாகின்றது.



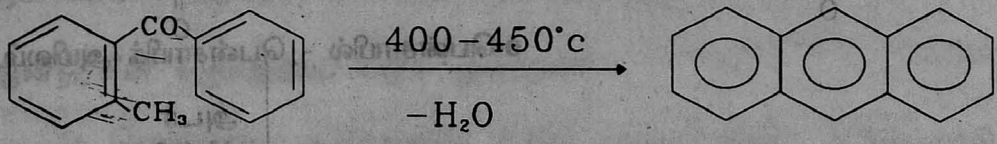
3) டீயல்ஸ் - ஆல்டர் வினையின் மூலம் (Diel's-Alder reaction)

1, 4 -நாப்தாக்யூனானும், 1, 3 - பியூட்டாடையீனும் டீயல்ஸ் -ஆல்டர் வினைக்கு உட்படுத்தப் பட்டு கிடைக்கும் விளைபொருள், CrO_3 அசிட்டிக் அமிலக்கலவையினால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து 9, 10 ஆன்த்ரக்யூனான் உண்டாகிறது. இச்சேர்மம் துத்த நாகத் தூள் கொண்டு காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது ஆன்த்ரசீன் உண்டாகிறது.



4) எல்ப்ஸ் வினை (Elbs reaction)

O-மீத்தைல் பென்சோ பீனோனை (O-methyl benzophenone) 400 - 450°C வெப்ப நிலைக்குச் சூடுபடுத்தினால் ஆன்த்ரசீன் பெறலாம்.



ஆன்த்ரசீன்

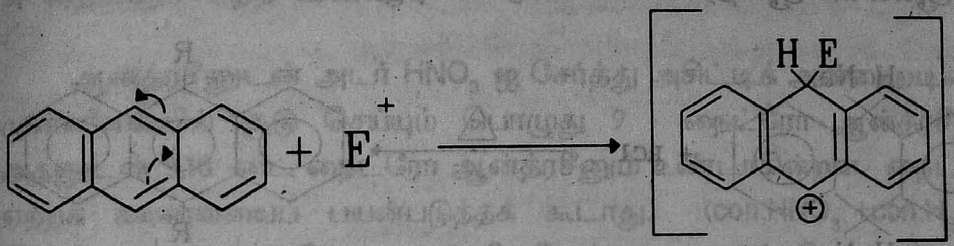
பண்புகள்

இது ஒரு நிறமற்ற திடப் பொருள் ஆகும். இதன் படிகங்கள் தகடு வடிவமுடையவை. உருகு நிலை 216°C. நீரில் கரையாது. கரிமக் கரைப்பான்களில் சிறிதளவு கரையும்.

ஆன்த்ரசீனில் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை C_9, C_{10} கார்பனில் நிகழ்கின்றது. C_9 கார்பனில் பதிலீடு அடைந்தால் உண்டாகும் கார்போ கேட்டயான் அயனியில் இரண்டு பென்சீன் வளையம் உள்ளது. இந்த அயனியின் உடனிசைவு ஆற்றல் 2x150 = 300K.J/மோல் ஆகும். (பென்சீனின் ரெசனன்ஸ் ஆற்றல் 150K.J/mole) இடைப்பட்ட நிலையில் உண்டாகும் இந்த கார்போ கேட்டயான் அயனியின் நிலைப்புத் தன்மை அதிகம்.

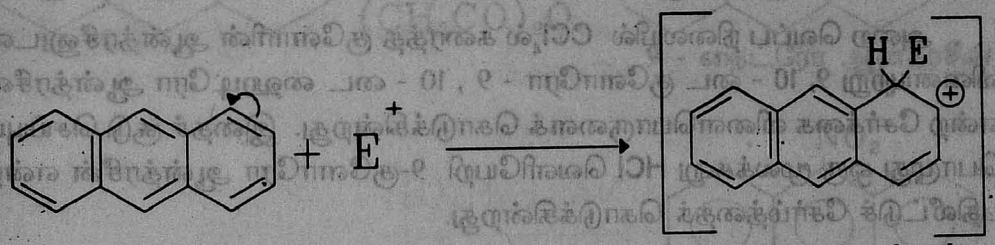
C_1 அல்லது C_2 இடத்தில் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியால் பதிலீடு அடைந்தால் இடைப்பட்ட நிலையில் உண்டாகும் கார்போ கேட்டாயான் அயனியில் நாப்தலீன் வளையம் உள்ளதால், அதன் உடனிசைவு ஆற்றல் 255K.J/mole ஆகும். முன்னதைவிட இந்த அயனியின் உடனிசைவு ஆற்றல் குறைவாக இருப்பதால், இதன் நிலைப்புத் தன்மை மேலும் குறைவு, எனவே பதிலீடு C_9 அல்லது C_{10} இடத்தில் தான் நிகழும்

C_2-இடத்தில் பதிலீடு நிகழ்ந்தால்



இரண்டு பென்சீன் வளையம் உள்ள இடைப்பட்ட நிலை

C_1-இடத்தில் பதிலீடு நிகழ்ந்தால்

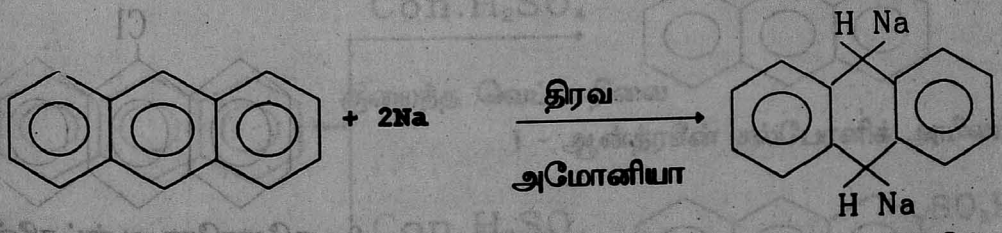


நாப்தலீன் வளையம் உள்ள இடைப்பட்ட நிலை

எனவே ஆன்த்ரசீனில் 9, 10 ஆம் இடங்களே அதிக வினையுறும் இயல்புடையன.

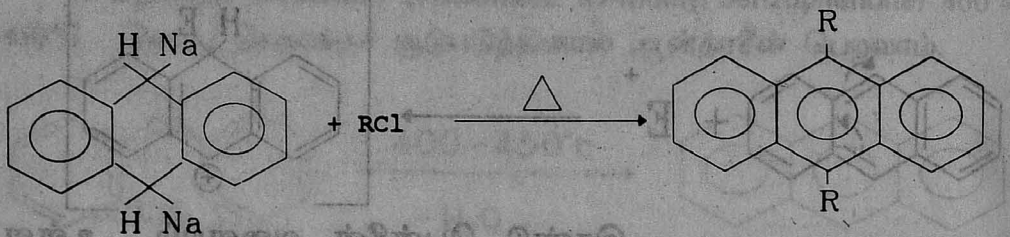
1. சோடியத்துடன் வினை

திரவ அமோனியாவில் உள்ள சோடியம், ஆன்த்ரசீனுடன் வினையுற்று நீலநிறக் கரைசலான 9, 10 - டை சோடியோ ஆன்த்ரசீன் உண்டாகிறது.



9, 10 - டைசோடியோ- ஆன்த்ரசீன்

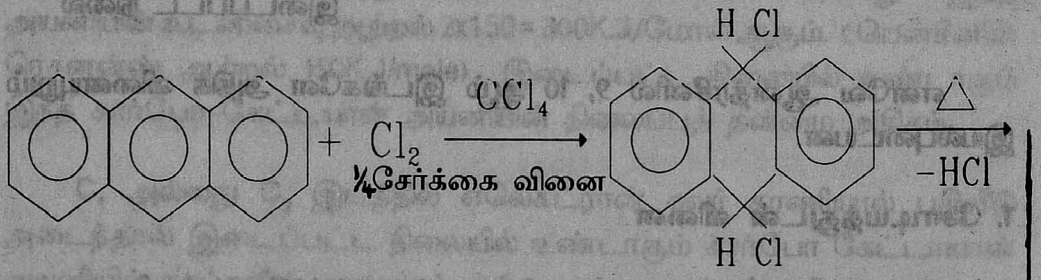
டைசோடியோ பெறுதி ஆல்கைல் ஹாலைடுடன் வினையுற்று 9, 10 - டை ஆல்கைல் ஆன்த்ரசீனைக் கொடுக்கின்றது.



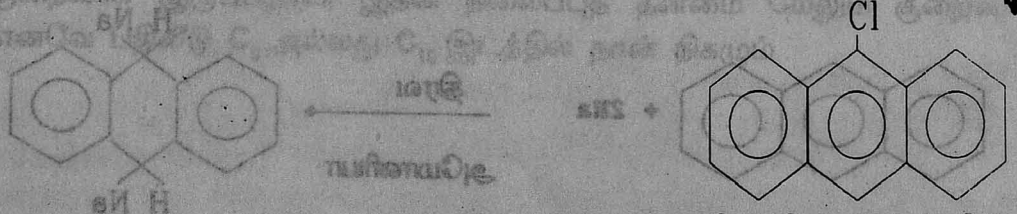
9, 10 - டை ஆல்கைல் - ஆன்த்ரசீன்

2) ஹாலஜன்களுடன் வினை

அறை வெப்ப நிலையில் CCl_4ல் கரைத்த குளோரின் ஆன்த்ரசீனுடன் வினையுற்று 9, 10 - டை குளோரோ - 9 , 10 - டை ஹைடிரோ ஆன்த்ரசீன் என்ற சேர்க்கை விளைபொருளைக் கொடுக்கின்றது. இதைச் சூடு செய்யும் பொழுது ஒரு மூலக்கூறு HCl வெளியேறி 9-குளோரோ ஆன்த்ரசீன் என்ற பதிலீட்டுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றது.



9, 10 - டை குளோரோ - 9, 10 -டைஹைடிரோ ஆன்த்ரசீன்

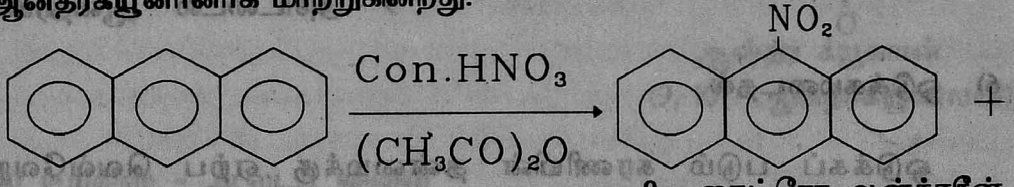


9 - குளோரோ ஆன்ட்ரசீன்
(பதிலீட்டு விளை பொருள்)

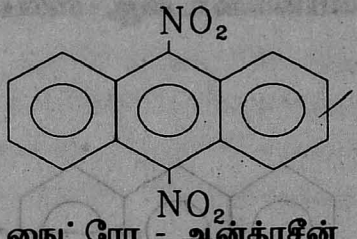
பென்சீனை ஒத்த வினைகள்

3) நைட்ரோ ஏற்ற வினை

ஆன்த்ரசீனுடன் அடர் HNO_3 ஐ சேர்த்து அசிட்டிக் அன்ஹைடிரைடு முன்னிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது 9 - நைட்ரோ ஆன்த்ரசீனும் அதனுடன் 9,10 -டை நைட்ரோ ஆன்த்ரசீனும் உண்டாகின்றன. நைட்ரோ ஏற்றக் கலவையைப் பயன்படுத்தக் கூடாது. (con.HNO_3 +con.H_2SO_4) இக்கலவை ஆன்த்ரசீனை ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்து 9, 10 - ஆன்த்ரக்யூனானாக மாற்றுகின்றது.



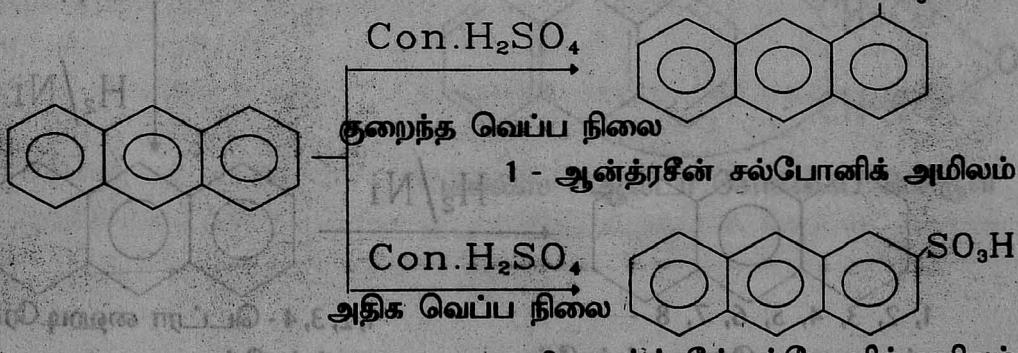
9 - நைட்ரோ ஆன்த்ரசீன்



9, 10 - டை நைட்ரோ - ஆன்த்ரசீன்

4) சல்போனேற்ற வினை

அடர் H_2SO_4 உடன் குறைந்த வெப்ப நிலையில் 1 - ஆன்த்ரசீன் சல்போனிக் அமிலமும், உயர் வெப்ப நிலையில் 2 - ஆன்த்ரசீன் - சல்போனிக் அமிலமும் உண்டாகின்றன.

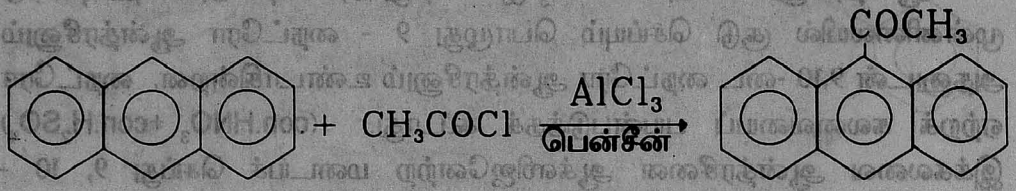


1 - ஆன்த்ரசீன் சல்போனிக் அமிலம்

2 - ஆன்த்ரசீன் சல்போனிக் அமிலம்

5) பிரிடல் -கிராப்ட் அசைலேசன்

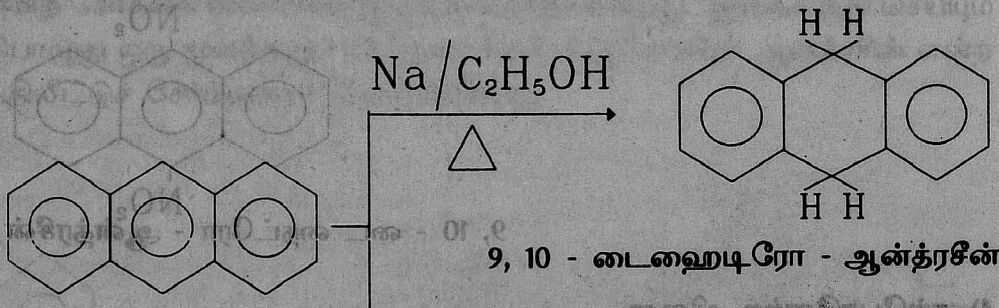
நீரற்ற $AlCl_3$ முன்னிலையில் அசிட்டைல் குளோரைடுடன் வினையுற்று 9 - அசிட்டைல் ஆன்த்ரசீனைக் கொடுக்கின்றது.



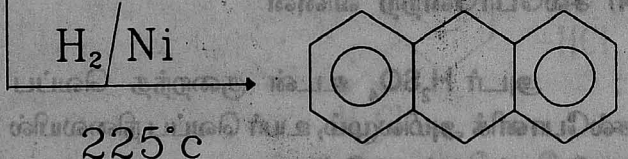
9 - அசிட்டைல் - ஆன்த்ரசீன்

6) ஒடுக்கமடைதல்

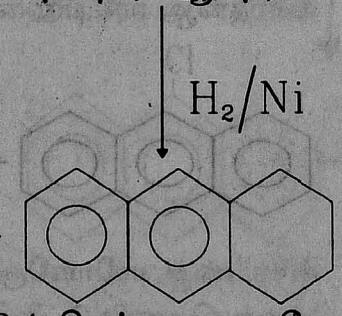
ஒடுக்கப் படும் கரணியின் தன்மைக்கு ஏற்ப வெவ்வேறு விளைபொருட்கள் உண்டாகின்றன.



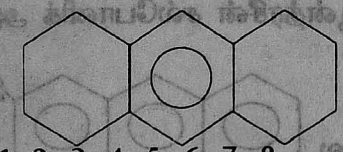
9, 10 - டைஹைடிரோ - ஆன்த்ரசீன்



9, 10 - டைஹைடிரோ ஆன்த்ரசீன்



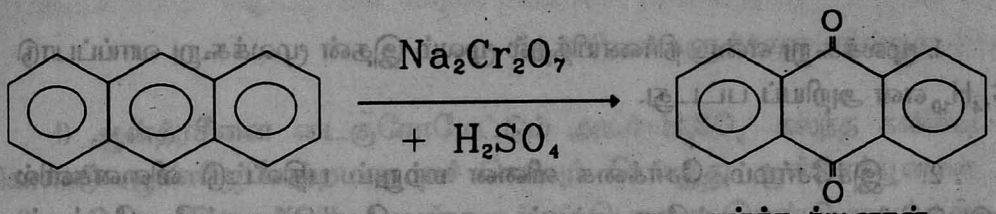
1,2,3,4 - டெட்ரா ஹைடிரோ ஆன்த்ரசீன்



1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - ஆக்டாஹைடிரோ ஆன்த்ரசீன்

7) ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைதல்

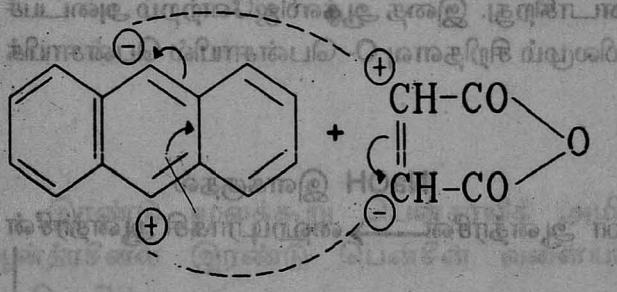
ஆக்ஸிஜனேற்றிகளான சோடியம் டைகுரோமேட்டும், அடர் கந்தக அமிலம் கலந்த கலவை அல்லது அடர் HNO_3 அல்லது V_2O_5 முன்னிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது 9, 10 - ஆன்த்ர க்யூனான் உண்டாகின்றது.



ஆன்த்ர க்யூனான்
(9, 10 - ஆன்த்ரக்யூனான்)

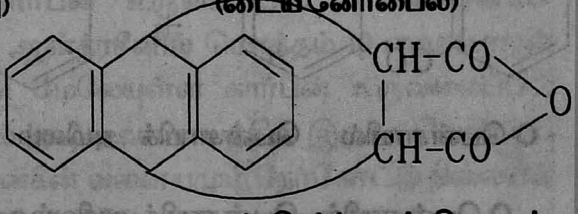
8) டீயல்ஸ் - ஆல்டர் வினை

ஆன்த்ரசீன் மலீயிக் அன்ஹைடிரைடுடன் டீயல்ஸ் - ஆல்டர் வினையில் ஈடுபடுகின்றது.



ஆன்த்ரசீன்
(டையீனாக செயல் படுகின்றது)

மலீயிக் அன்ஹைடிரைடு
(டையீனோபைல்)



டீயல்ஸ் - ஆல்டர் சேர்க்கைப் பொருள்

ஆன்த்ரசீனின் பயன்கள்

சாயங்கள் தயாரிக்கப் பயன்படும் ஆன்த்ரக்யூனான் ஆன்த்ரசீனிலிருந்து பெறப்படுகின்றது.

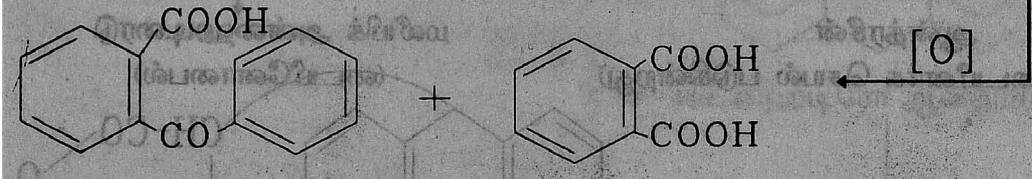
ஆன்த்ரசீனின் அமைப்பு

1. மூலக்கூறு எடை நிர்ணயித்தல் மூலம் இதன் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_{14}H_{10}$ என அறியப் பட்டது.

2. இச்சேர்மம், சேர்க்கை வினை மற்றும் பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடுகின்றது. (நைட்ரோ ஏற்றம், ஹாலஜனேற்றம், சல்போனேற்றம்) இவ்வினைகள் நாப்தலீன் மற்றும் பென்சீன் வினைகளை ஒத்துக் காணப் படுகின்றன. எனவே நாப்தலீன், பென்சீன் இவைகளுடன் தொடர்புடைய ஒரு சேர்மம் எனத் தெரிகின்றது.

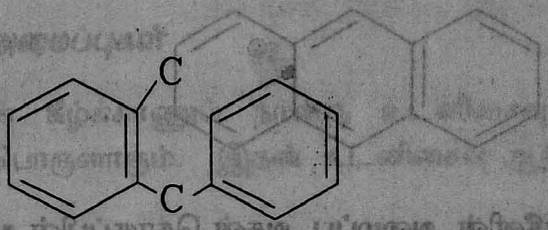
3. ஆன்த்ரசீன் புரோமினேற்றம் அடையும் பொழுது புரோமோ ஆன்த்ரசீன் உண்டாகிறது. பின் இதை NaOH சேர்த்து இளக்கும் பொழுது ஹைடிராக்சி ஆன்த்ரசீன் உண்டாகிறது. இதை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்யும் பொழுது தாலிக் அமிலமும் சிறிதளவு O- பென்சாயில் பென்சாயிக் அமிலமும் உண்டாகின்றன.

ஆன்த்ரசீன் $\xrightarrow{Br_2/CCl_4}$ புரோமோ ஆன்த்ரசீன் $\xrightarrow{NaOH\ \text{இளக்குதல்}}$ ஹைடிராக்சி ஆன்த்ரசீன்



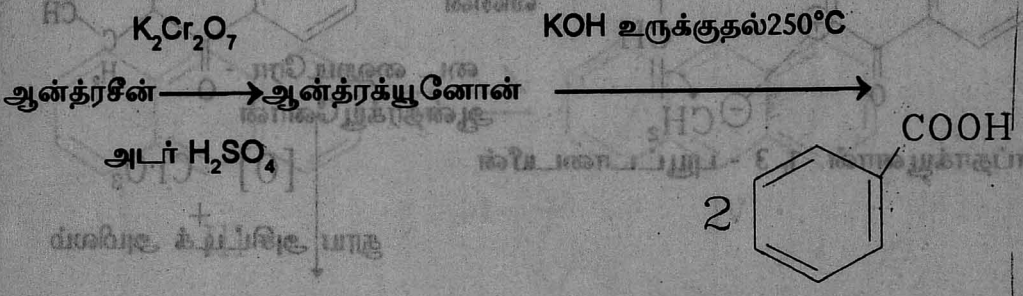
O-பென்சாயில் - பென்சாயிக் அமிலம் தாலிக் அமிலம்

O-பென்சாயில் - பென்சாயிக் அமிலம் உண்டாவதிலிருந்து ஆன்த்ரசீனில் கீழ்க்கண்ட கார்பன் உருவமைப்பு இருக்க வேண்டும் எனத் தெரிகின்றது.



(14 கார்பன்களுக்கான சான்று)

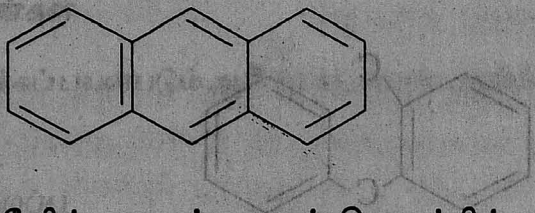
4) ஆன்த்ரசீனை டைகுரோமேட்டும் அடர் H_2SO_4 கலந்த கலவை கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்யும் பொழுது ஆன்த்ரக்யூனான் உண்டாகிறது. இதை KOH உடன் உருக்கும் பொழுது இரண்டு மூலக்கூறு பென்சாயிக் அமிலம் உண்டாகிறது.



பென்சாயிக் அமிலம்

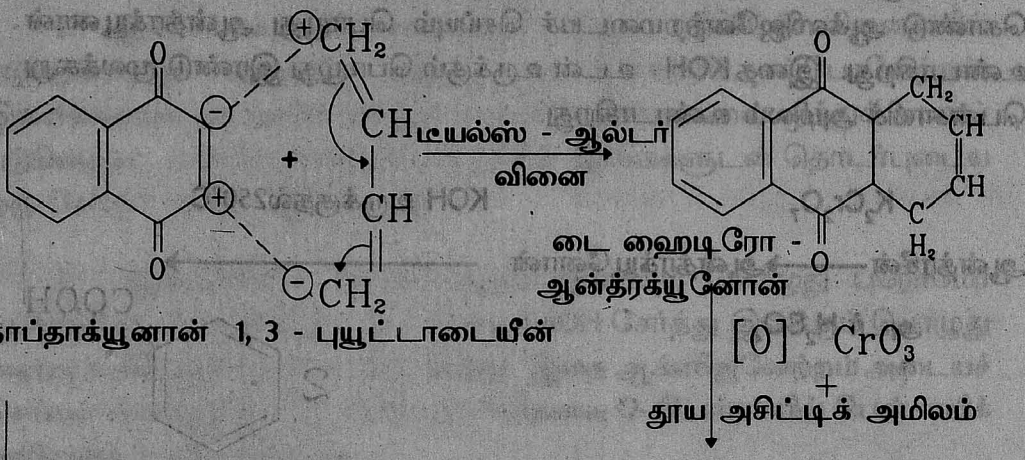
இரண்டு மூலக்கூறு பென்சாயிக் அமிலம் உண்டாவதிலிருந்து ஆன்த்ரசீனல் இரண்டு பென்சீன் வளையங்கள் உள்ளன என்பது உறுதியாகின்றது.

5) மேலே கூறப்பட்ட கார்பன் உருவமப்பில் 14 கார்பன்கள் உள்ளதற்கான சான்று உள்ளது. ஆன்த்ரசீனில் மொத்தம் 10 ஹைடிரஜன் அணுக்கள் உள்ளன. அதனால் மேலேயுள்ள கார்பன் உருவமைப்பில் நடுவில் உள்ள இரண்டு கார்பனும் மூடிய வளையத்தில் இருக்க வேண்டும். எனவே ஆன்த்ரசீனில் மூன்று பென்சீன் வளையமும் நேர்கோட்டு நிலையில் இணைந்திருக்க வேண்டும் எனத் தெரிகின்றது. ஆன்த்ரசீன் கீழ்க்கண்ட அமைப்பைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் எனத் தெளிவாகின்றது.



மேலும் ஆன்த்ரசீனின் அமைப்பு அதன் தொகுப்பின் மூலம் உறுதிப் படுத்தப் படுகின்றது.

டீயல்ஸ் - ஆல்டர் தொகுப்பு

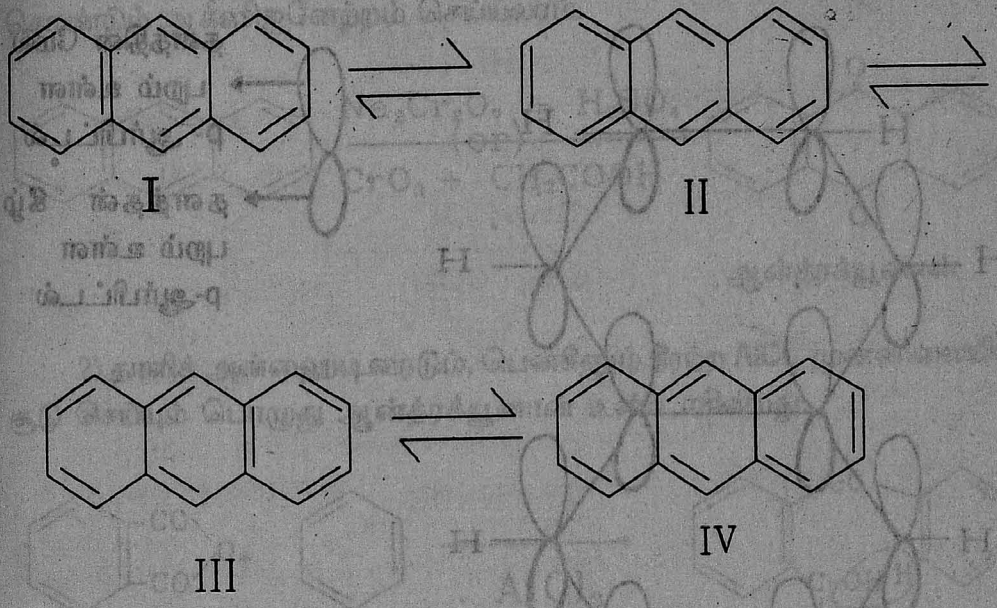


ஆன்த்ரசீன் ஆன்த்ரக்யூனான்

நாப்தாக்யூனானிலிருந்து ஆன்த்ரசீன் தொகுக்கப் படுவதால், ஆன்த்ரசீனுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பின் இருப்பிடம் தெளிவாகின்றது. X கதிர் ஆய்வின் மூலம் ஆன்த்ரசீனின் அமைப்பு உறுதிப் படுத்தப் படுகின்றது.

உடனிசைவு அமைப்புகள்

ஆன்த்ரசீன் கீழ்க்காணும் நான்கு உடனிசைவு அமைப்புகளின் உடனிசைவுப் பொருளாகும். இதன் உடனிசைவு ஆற்றல் 351.5K.J/mole ஆகும்.



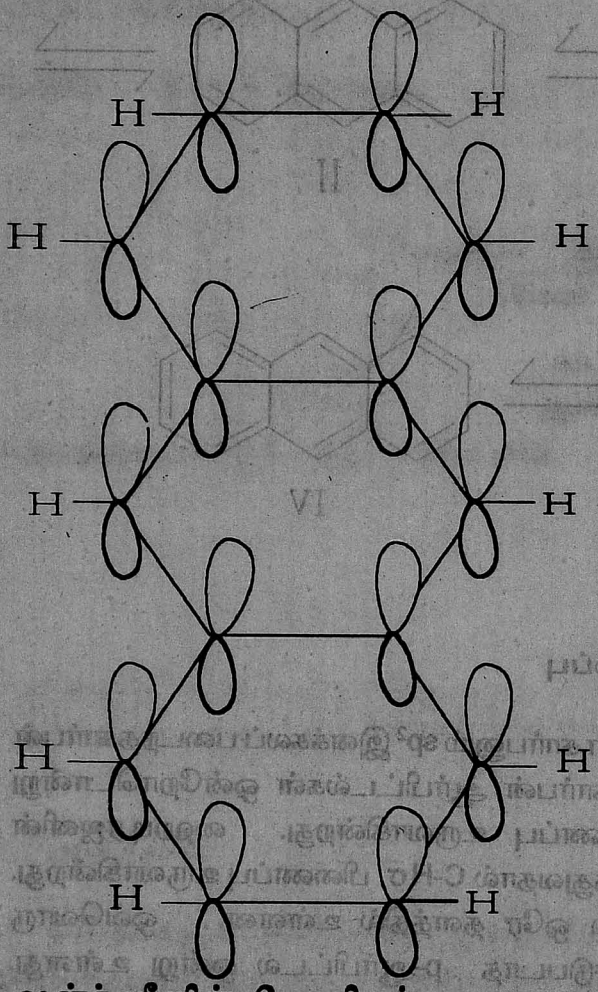
மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் அமைப்பு

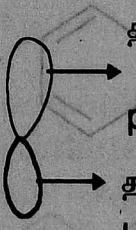
ஆன்த்ரசீனில் உள்ள எல்லா கார்பனும் sp^2 இனக்கலப் படைந்தகார்பன் ஆகும். இனக்கலப்படைந்த கார்பன் ஆர்பிட்டல்கள் ஒன்றோடொன்று மேற்பொருந்துவதால் σ பிணைப்பு உருவாகின்றது. ஹைடிரஜனின் 1sஆர்பிட்டலுடன் மேற்பொருந்துவதால் C-Hσ பிணைப்பு உருவாகின்றது. இப்பிணைப்புகள் அனைத்தும் ஒரே தளத்தில் உள்ளன. ஒவ்வொரு கார்பனிலும் இனக்கலப்பில் ஈடுபடாத p-ஆர்பிட்டல் ஒன்று உள்ளது. இவை அனைத்தும் பக்க வாட்டு மேற்பொருந்துதல் மூலம் இணைந்து உருவாகும் Π மூலக்கூறு ஆர்பிட்ல் தளத்தின் மேல்புறமும், கீழ்ப்புறமும் அரண்போல் வளையத்தில் அமைந்துள்ளது. ஹக்கல் விதிப்படி இச்சேர்மத்தில் $(4n + 2)\Pi$ எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளதால் இச்சேர்மம் ஒரு அரோமேட்டிக சேர்மம் ஆகும்.

(4 X 3) + 2 = 14Π எலெக்ட்ரான்கள்

ஆன்த்ரசீனில் 7 இரட்டைப் பிணைப்பினால் மொத்தம் 14 Π எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன.

ஆன்த்ரசீனில் இனக் கலப்பில் ஈடுபடாத p- ஆர்பிட்டல்



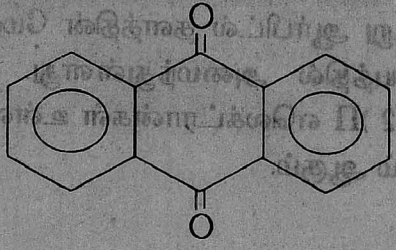


தளத்தின் மேல் புறம் உள்ள p- ஆர்பிட்டல்

தளத்தன் கீழ் புறம் உள்ள p-ஆர்பிட்டல்

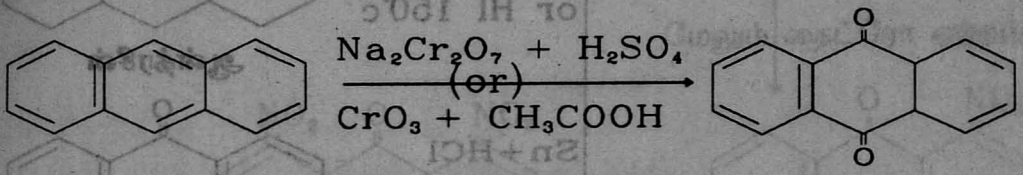
ஆன்த்ரசீனின் பெறுதிகள்

ஆன்த்ரக்யூனான்



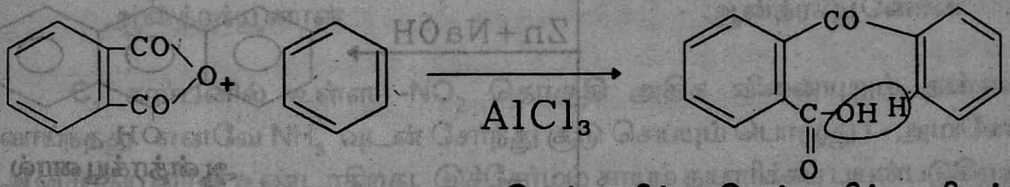
தயாரிக்கும் முறை

1) ஆன்த்ரசீனைச் சோடியம் டைக்குரோமேட்டும் கந்தக அமிலமும் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்து தயாரிக்கப் படுகிறது. மேலும் குரோமிக் அமிலமும், தனித்த அசிட்டிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவை கொண்டும் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யலாம்.



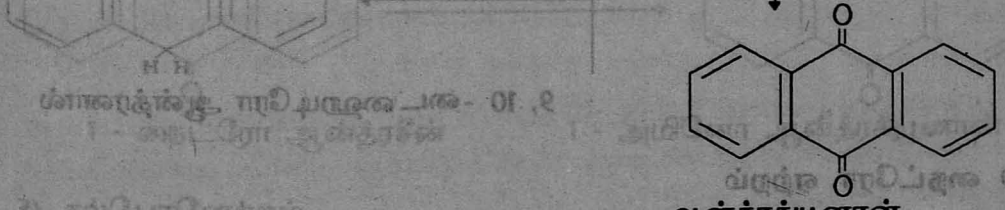
ஆன்த்ரக்யூனான்

2) தாலிக் அன்ஹைடிரைடும், பென்சீனும் நீரற்ற $AlCl_3$ முன்னிலையில் சூடு செய்யும் பொழுது ஆன்த்ரக்யூனான் உண்டாகின்றது.



o-பென்சாயில் - பென்சாயிக் அமிலம்

$Con.H_2SO_4 \; -H_2O$



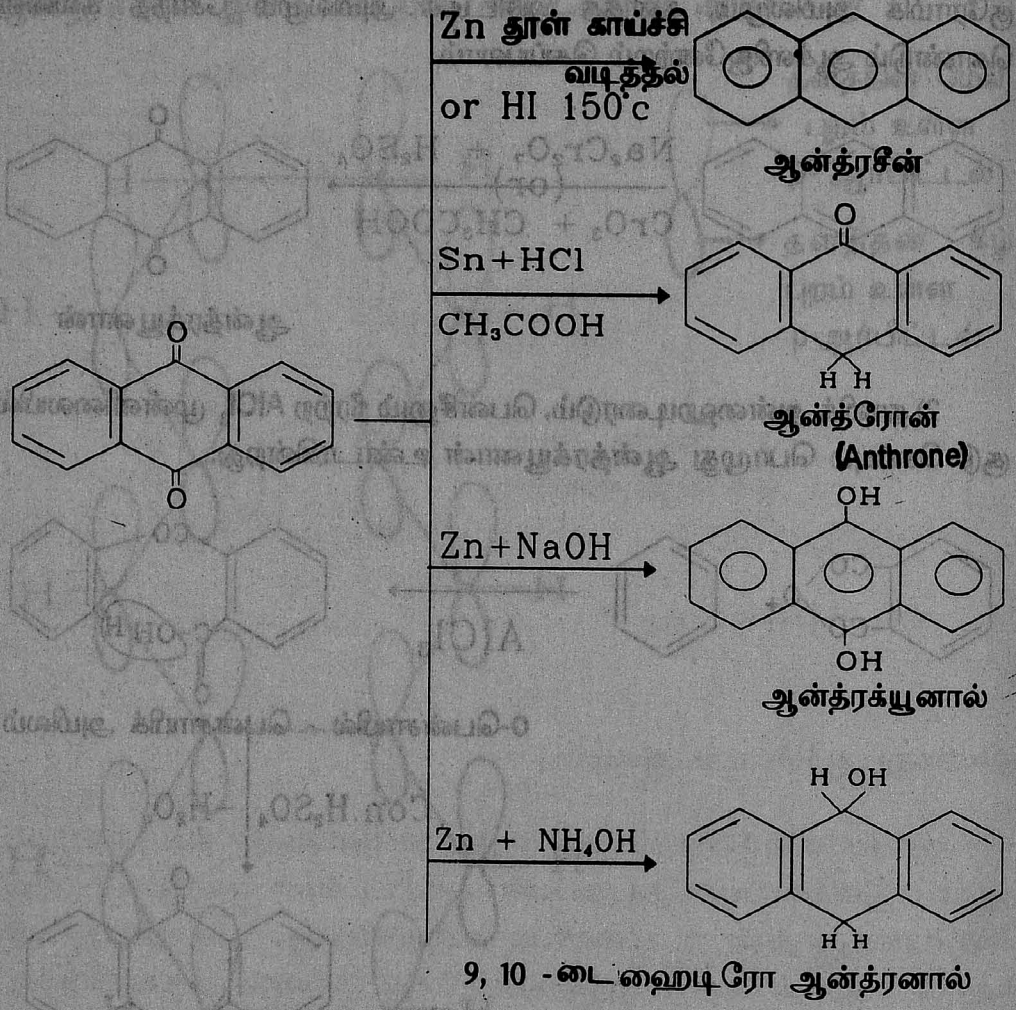
ஆன்த்ரக்யூனான்

பண்புகள்

இது ஒரு வெளுத்த மஞ்சள் நிறப் பொருள். உருகு நிலை 268°C. நீரில் கரையாது. சூடான பென்சீனிலும், தனித்த அசிட்டிக் அமிலத்திலும் கரையும் தன்மை வாய்ந்தது. நிலையான சேர்மம் இதன் பண்புகள் p-பென்சாக்யூனானின் பண்புகளைச் சிறிதளவே ஒத்து காணப் படுகின்றது. சல்பூரஸ் அமிலத்தால் ஒடுக்கமடையாது.

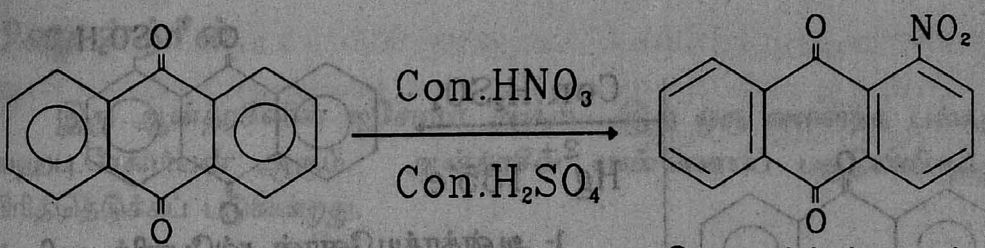
1) ஒடுக்கம்

ஒடுக்கும் கரணியின் தன்மைக்கு ஏற்ப வெவ்வேறு விளைபொருள் உண்டாகிறது.



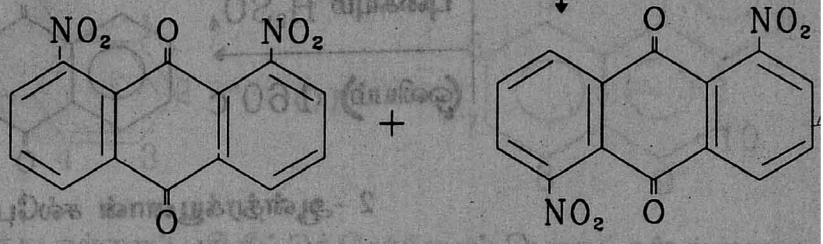
2) நைட்ரோ ஏற்றம்

நைட்ரோ ஏற்றக் கலவையுடன் சூடு செய்யும் பொழுது 1 -நைட்ரோ ஆன்த்ரக்யூனான் உண்டாகிறது. மேலும் நைட்ரோ ஏற்றம் அடையச் செய்யும் பொழுது 1, 5 மற்றும் 1, 8 - டை நைட்ரோ ஆன்த்ரக்யூனான் உண்டாகிறது.



1 - நைட்ரோ ஆன்த்ரக்யூனான்

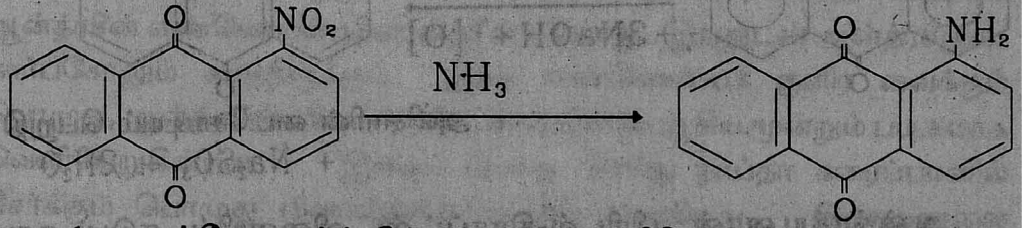
மேலும் நைட்ரோ ஏற்றம்



1, 8 - டை நைட்ரோ ஆன்த்ரக்யூனான்

1, 5 - டை நைட்ரோ - - ஆன்த்ரக்யூனோன்

C_1 கார்பனில் உள்ள $-NO_2$ தொகுதி அதிக வினையுறும் தன்மை வாய்ந்தது. எனவே NH_3 வுடன் சேர்ந்து சூடு செய்யும் பொழுது 1 - அமினோ ஆன்த்ரக்யூனான் உண்டாகிறது. இச்சேர்மம் சாயம் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

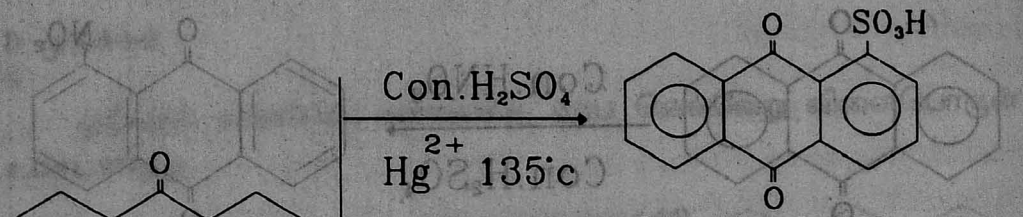


1 - நைட்ரோ ஆன்த்ரசீன்

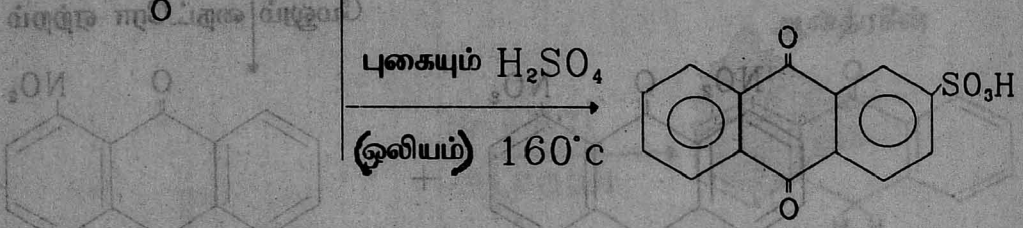
1 - அமினோ ஆன்த்ரக்யூனான்

3) சல்போனேற்றம்

அடர் H_2SO_4 கொண்டு மட்டும் சல்போனேற்றம் நிகழ்த்துவது கடினம். Hg^{2+} முன்னிலையில் 135°C வெப்பநிலையில் அடர் H_2SO_4 சேர்த்து சூடு செய்யும் பொழுது 1 - ஆன்த்ரக்யூனோன் சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகிறது. ஓலியத்துடன் சேர்த்து சூடுசெய்யும் பொழுது 2 -ஆன்த்ரக்யூனோன் சல்போனிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

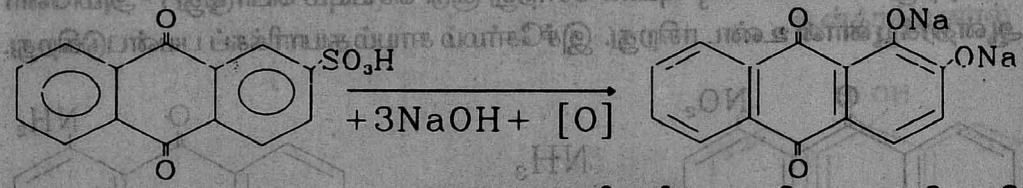


1- ஆன்த்ரக்யூனோன் சல்போரிக் அமிலம்



2 -ஆன்த்ரக்யூனான் சல்போனிக் அமிலம்

2-ஆன்த்ரக்யூனான் சல்போனிக் அமிலத்திலிருந்து அலிசாரின் சாயம் தயாரிக்கப் படுகின்றது. இச்சேர்மத்துடன் NaOHம் கணக்கிடப் பட்ட அளவு $KClO_3$ம் சேர்த்து 455 - 475°K வெப்ப நிலையில் அதிக அழுத்தத்தில் சூடு செய்யும் பொழுது அலிசாரின் சாயம் உண்டாகிறது.



அலிசாரின் டைசோடியம் பெறுதி

$+ Na_2SO_3 + 2H_2O$

ஆன்த்ரக்யூனான் பிரிடல்-கிராப்ட்ஸ் வினையில் ஈடுபடாது. ஹாலஜனேற்றம் எளிதில் நிகழாது. மிகக் கடினத்துடனேயே ஹாலஜனேற்ற வினையில் ஈடுபடும்.

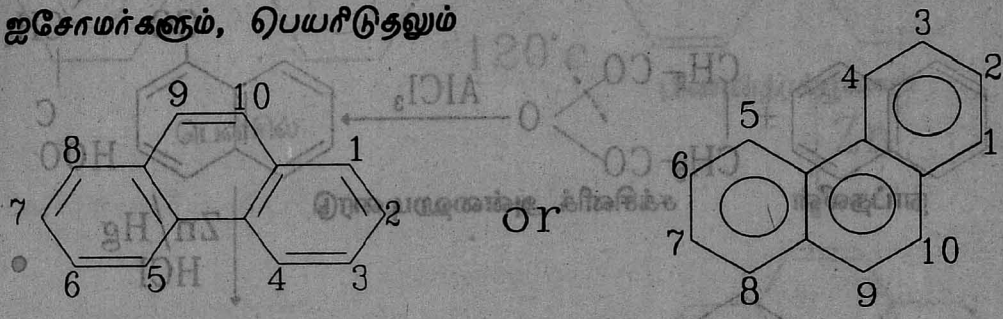
பயன்கள்

அலிசாரின் மற்றும் பிற சாயங்கள் தயாரிக்க ஆன்த்ரக்யூனான் பயன் படுகின்றது.

பினான்த்ரீன்

இது ஆன்த்ரசீனின் ஐசோமர் ஆகும். இது ஒரு வளைந்த பல்கரு ஹைடிரோகார்பன் ஆகும். ஆன்த்ரசீன் எண்ணெய்ப் பகுதியிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப் படுகின்றது.

ஐசோமர்களும், பெயரிடுதலும்



இதற்கு ஐந்து ஒற்றைப் பதிலீட்டுச் சேர்க்கைப் பொருட்கள் உள்ளன. அவை 1, 2, 3, 4, 9 - பதிலீட்டுச் சேர்மங்கள் ஆகும். இரண்டு பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் ஒன்றாகவே இருப்பின் 25 ஐசோமர்கள் உள்ளன.

தயாரிக்கும் முறை

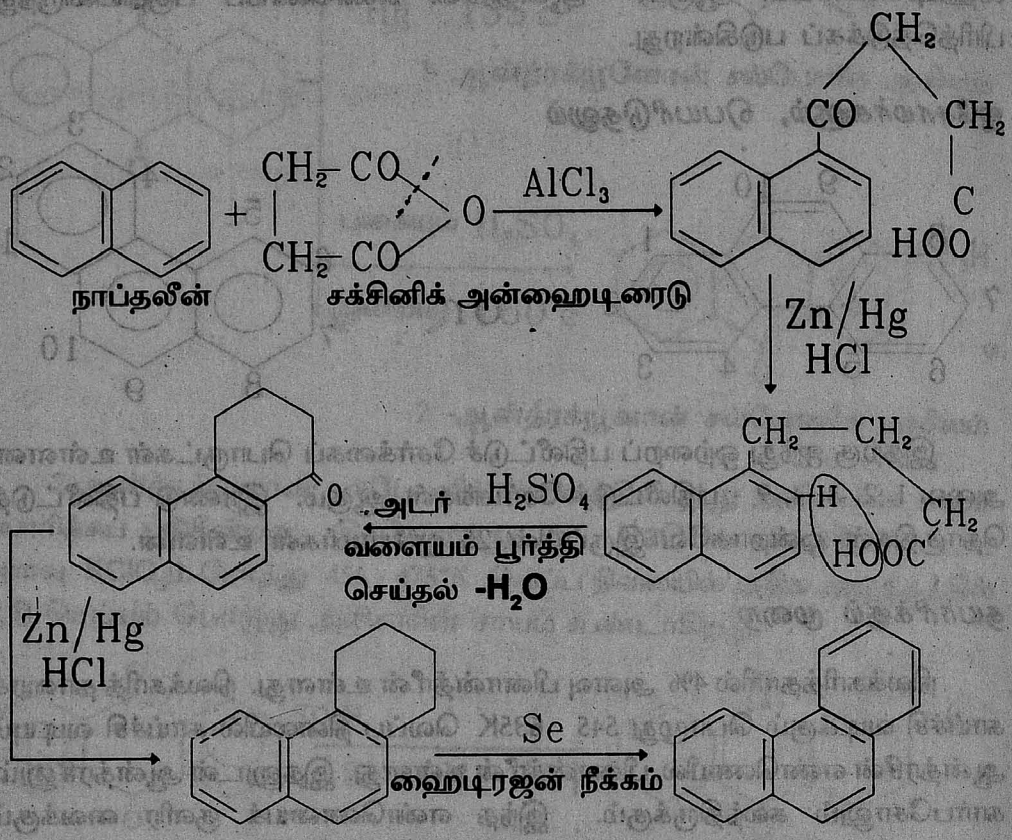
நிலக்கரித்தாரில் 4% அளவு பினான்த்ரீன் உள்ளது. நிலக்கரித் தாரைக் காய்ச்சி வடிக்கும் பொழுது 545 635K வெப்ப நிலையில் காய்ச்சி வடியும் ஆன்த்ரசீன் எண்ணெயில், பினான்த்ரீன் உள்ளது. இதனுடன் ஆன்த்ரசீனும், கார்பசோலும் கலந்திருக்கும். இந்த எண்ணெயைக் குளிர வைக்கும் பொழுது, ஆன்த்ரசீன், பினான்த்ரீன், கார்பசோல் ஆகிய மூன்றும் படிகமாக வெளியேறுகின்றன. இதைப் பொடி செய்து நாப்தா கரைப்பானில் சேர்க்கும் பொழுது பினான்த்ரீன் மட்டும் கரைகிறது. இக்கரைசலை ஆவியாக்கும் பொழுது பினான்த்ரீன் படிகம் கிடைக்கின்றது. பின் இதை ஆல்கஹாலில் பிக்ரேட் படிகமாக மாற்றி தூய்மைப் படுத்துவர்.

பினான்த்ரீன் தொகுப்பு

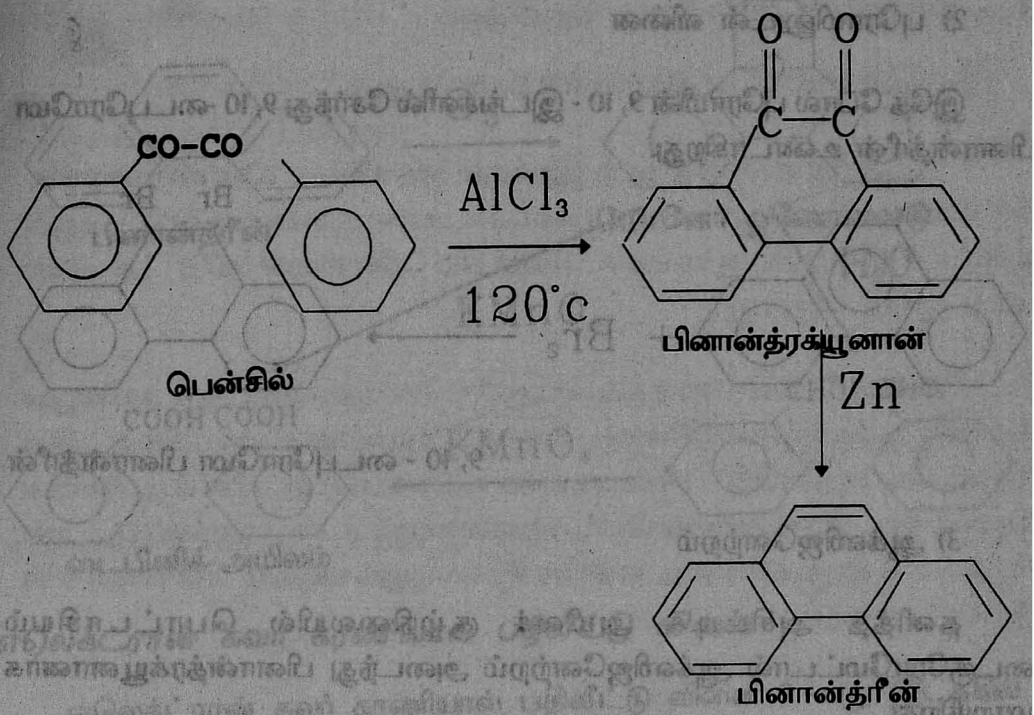
ஹாவர்த் தொகுப்பு (Haworth Synthesis)

நீரற்ற$AlCl_3$ முன்னிலையில் நாப்தலீன், சக்சினிக் அன்ஹைடிரைடுடன் வினையுற்று கீட்டோனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றது. இந்த அமிலத்தைக் கிளமென்சன் முறைப்படி ஒடுக்கம் செய்த பின் அடர் H_2SO_4 பயன் படுத்தி

வளையத்தைப் பூர்த்தி செய்யும் பொழுது ஒரு கீட்டோன் உண்டாகிறது. இதைச் செலீனியத்துடன் சேர்த்து வாலை வடிப்பதன் மூலம் ஹைடிரஜன் நீக்கப் பட்டு பினான்த்ரீன் உண்டாகிறது.



2) அலுமினியம் குளோரைடுடன் பென்சில் 120°c வெப்பநிலையில் வினைப்படும் பொழுது பினான்த்ரக்யூனான் உண்டாகிறது. இதைத் துத்த நாகத் தூளுடன் காய்ச்சி வடிக்கும்பொழுது பினான்த்ரீன் உண்டாகிறது.



பண்புகள்

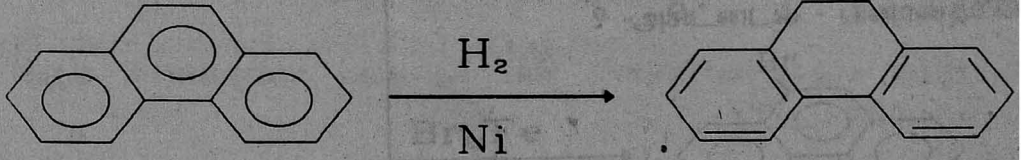
இது ஒரு வெண்மையான திடப் பொருள்

உருகு நிலை 99°C. நீரில் கரையாது. எத்தனால், பென்சீன், ஈதர் முதலிய கரைப்பபான்களில் நன்கு கரைகிறது. பென்சீன் கரைசலில் நீல நிறத்தில் உறிஞ்சி ஒளி வீசக் கூடியது. (blue fluorescence) இச்சேர்மம் 9, 10 - ஆம் இடங்களில் அதிக வினைபுரியக் கூடியது.

1) சேர்க்கை வினைகள்

ஹைட்ரஜனுடன் வினை

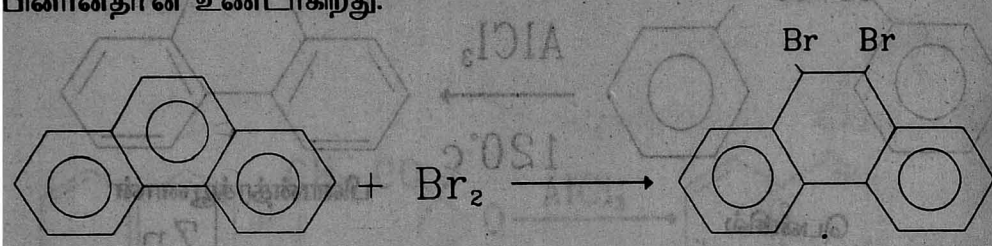
நிக்கல் முன்னிலையில் ஒரு மூலக்கூறு ஹைடிரஜனுடன் சேர்க்கை வினையில் ஈடுபட்டு 9, 10 -டைஹைடிரோ பினான்த்ரீனைக் கொடுக்கின்றது.



9, 10 - டைஹைடிரோ பினான்த்ரீன்

2) புரோமினுடன் வினை

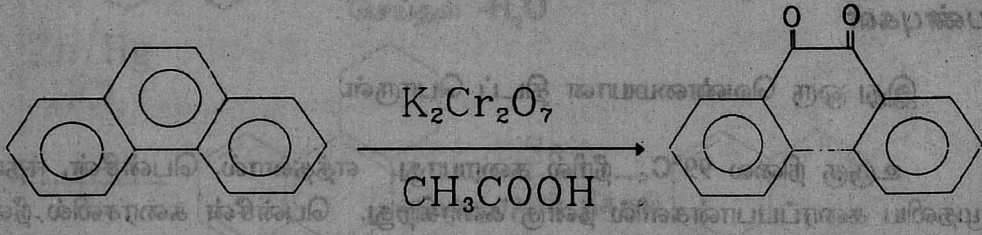
இதே போல் புரோமின் 9, 10 - இடங்களில் சேர்ந்து 9, 10 -டைபுரோமோ பினான்த்ரீன் உண்டாகிறது.



9, 10 - டைபுரோமோ பினான்த்ரீன்

3) ஆக்ஸிஜனேற்றம்

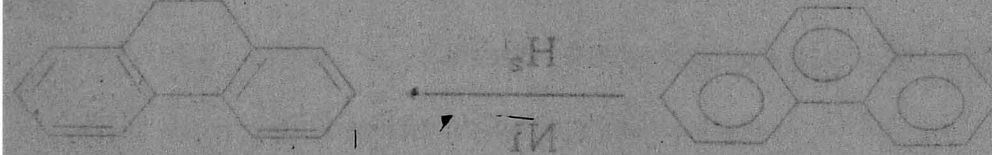
தனித்த அசிட்டிக் அமிலச் சூழ்நிலையில் பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து பினான்த்ரக்யூனானாக மாறுகிறது.

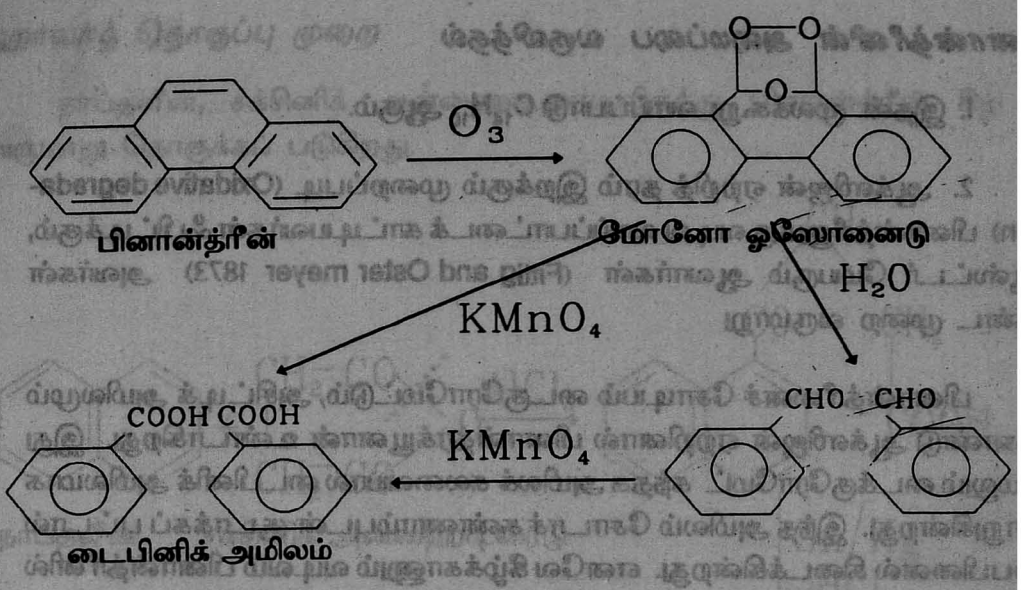


பினான்த்ரக்யூனான்

ஓஸோனுடன் வினை

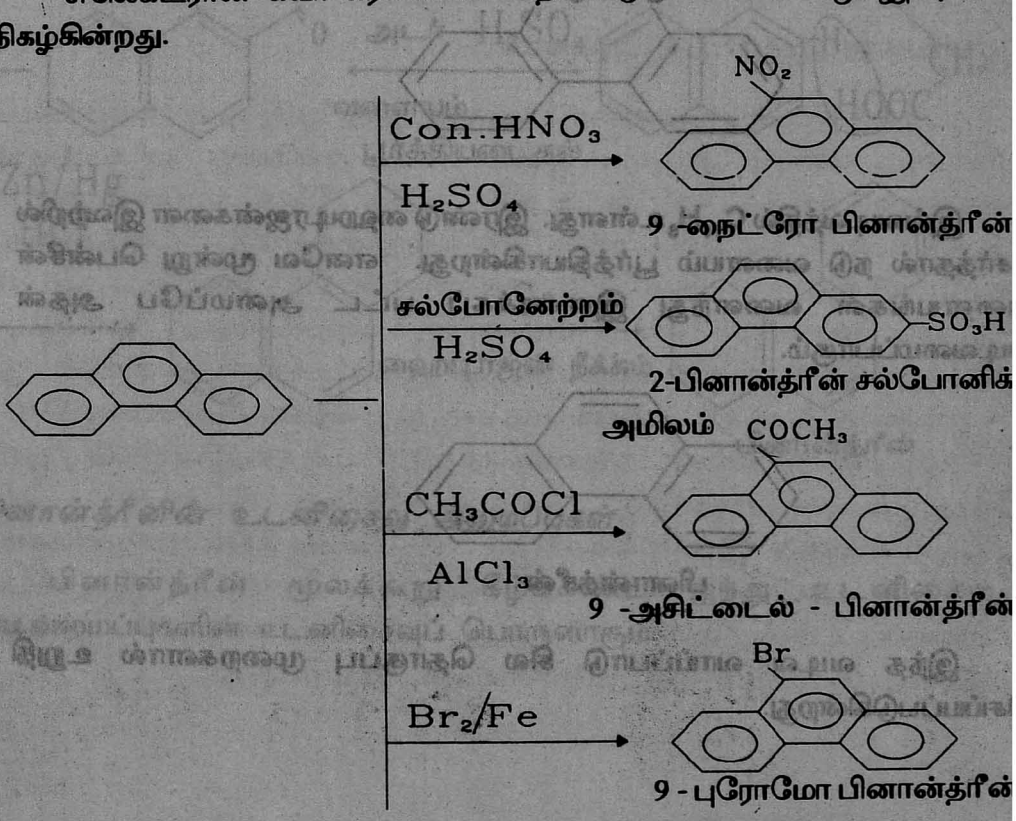
ஒரு மூலக்கூறு ஓஸோனுடன் வினையுற்று ஒற்றை ஓஸோனைடைத் தருகிறது. இது 9,10 - இடங்களில் தான் உள்ளது என்பதை அதிலிருந்து உண்டாகும் டைஃபினிக் அமிலம் காட்டுகிறது.





எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியால் பதிலீட்டு வினை

எலெக்ட்ரான் கவர் கரணியால் பதிலீட்டு வினை 9 -வது இடத்தில் நிகழ்கின்றது.

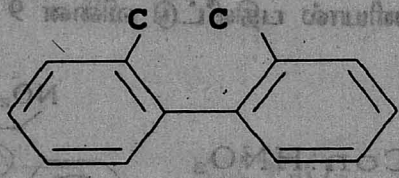


னான்த்ரீனின் அமைப்பை வருவித்தல்

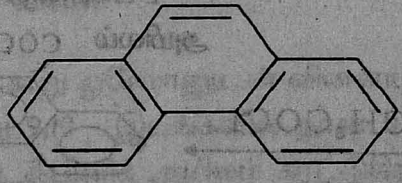
1. இதன் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_{14}H_{10}$ ஆகும்.

2. ஆக்ஸிஜன் ஏற்றித் தரம் இறக்கும் முறைப்படி (Oxidative degradation) பினான்த்ரீனுக்கு வடிவ வாய்ப்பாட்டைக் காட்டியவர்கள் ஃபிட்டிக்கும், ஆஸ்ட்டர் மேயரும் ஆவார்கள் (Fittig and Oster meyer 1873) அவர்கள் கண்ட முறை வருமாறு

பினான்த்ரீனைச் சோடியம் டைகுரோமேட்டும், அசிட்டிக் அமிலமும் கொண்டு ஆக்ஸிஜன் ஏற்றினால் பினான்த்ரக்யூனான் உண்டாகிறது. இது மேலும் டைக்குரோமேட் கந்தக அமிலக் கலவையால் டைபினிக் அமிலமாக மாறுகின்றது. இந்த அமிலம் சோடாச் சுண்ணாம்புடன் சூடாக்கப் பட்டால் டைபினைல் கிடைக்கின்றது. எனவே கீழ்க்காணும் வடிவம் பினான்த்ரீனில் இருக்க வேண்டும்.



இவ்வடிவத்தில் $C_{14}H_8$ உள்ளது. இரண்டு ஹைடிரஜன்களை இவற்றில் சேர்த்தால் நடு வளையம் பூர்த்தியாகின்றது. எனவே மூன்று பென்சீன் வளையங்கள் வளைந்து இணைக்கப் பட்ட அமைப்பே அதன் வடிவமைப்பாகும்.

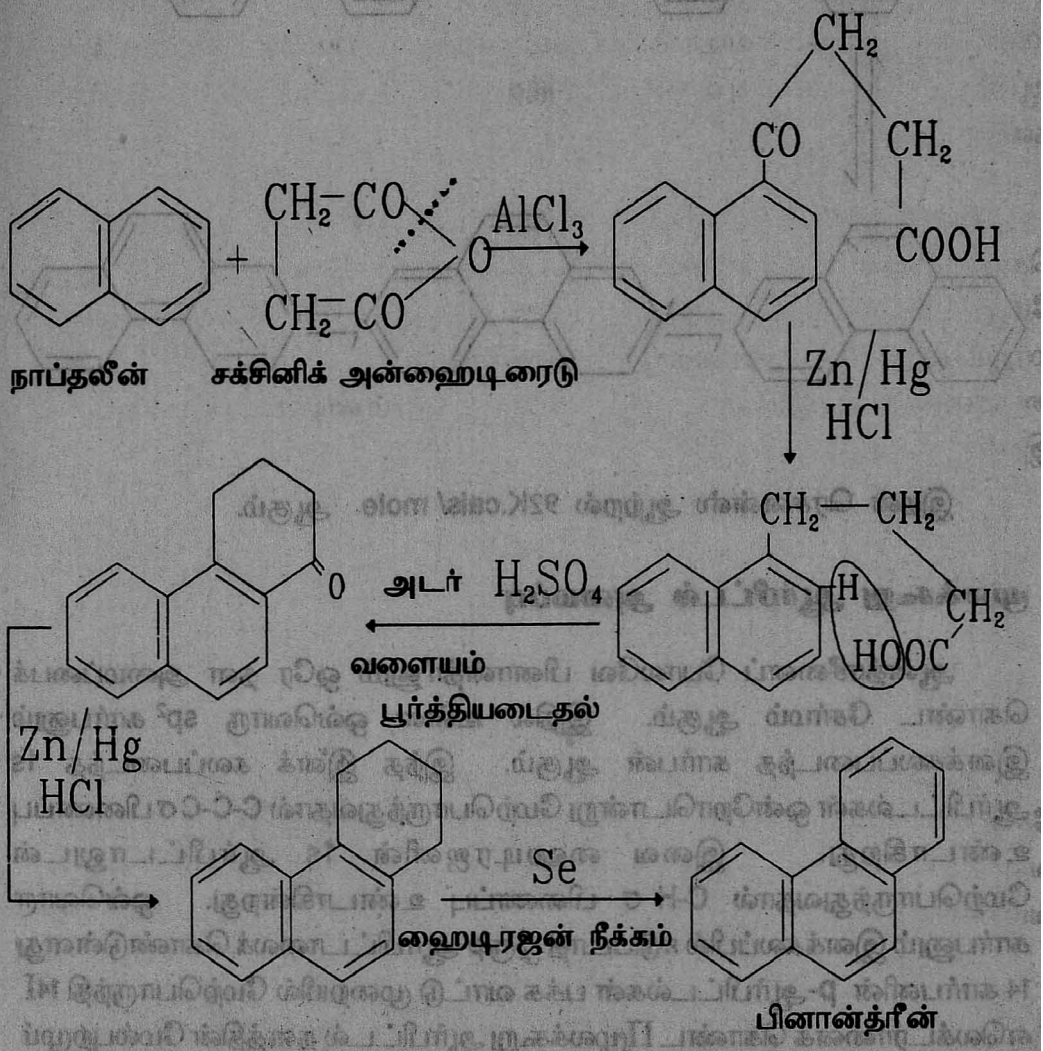


பினான்த்ரீன்

இந்த வடிவ வாய்ப்பாடு சில தொகுப்பு முறைகளால் உறுதி செய்யப்படுகின்றது.

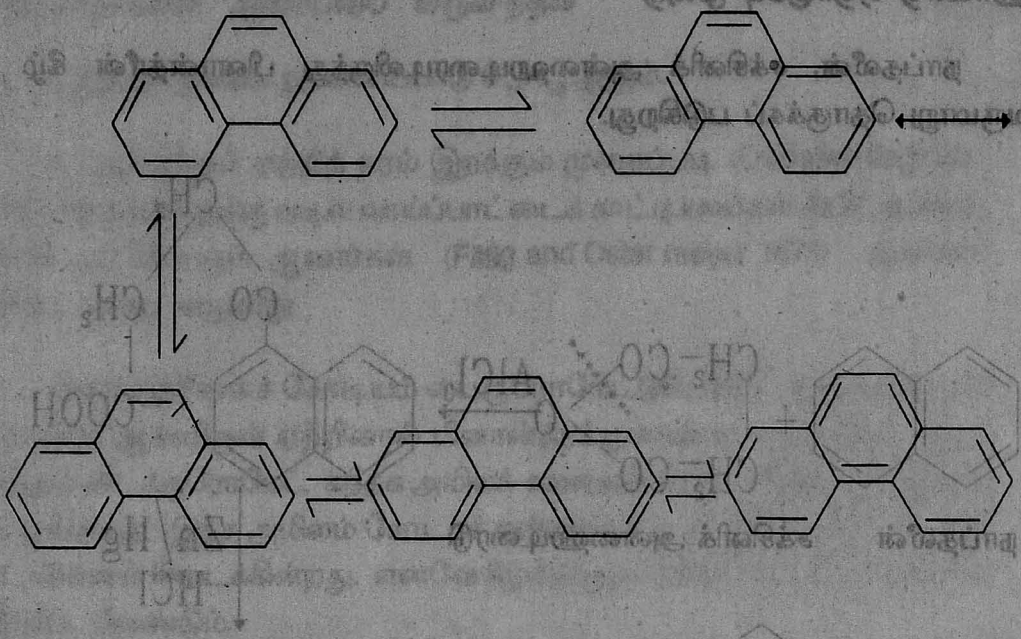
ஹாவர்த் தொகுப்பு முறை

நாப்தலீன், சக்சினிக் அன்ஹைடிரைடிலிருந்து பினான்த்ரீன் கீழ் வருமாறு தொகுக்கப் படுகிறது.



பினான்த்ரீனின் உடனிசைவு அமைப்புகள்

பினான்த்ரீன் மூலக்கூறு கீழ்க்கண்ட ஐந்து உடனிசைவு வடிவமைப்புகளின் உடனிசைவுப் பொருளாகும்.



இதன் ரெசனன்ஸ் ஆற்றல் 92K.cals/ mole ஆகும்.

மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் அமைப்பு

ஆன்த்ரசீனைப் போலவே பினான்த்ரீனும் ஒரே தள அமைப்பைக் கொண்ட சேர்மம் ஆகும். இதில் உள்ள ஒவ்வொரு sp^2 கார்பனும் இனக்கலப்படைந்த கார்பன் ஆகும். இந்த இனக் கலப்படைந்த 1s ஆர்பிட்டல்கள் ஒன்றோடொன்று மேற்பொருந்துவதால் C-C-C σ பிணைப்பு உண்டாகிறது. இவை ஹைடிரஜனின் 1s ஆர்பிட்டாலுடன் மேற்பொருந்துவதால் C-H σ பிணைப்பு உண்டாகின்றது. ஒவ்வொரு கார்பனும் இனக்கலப்பில் ஈடுபடாத ஒரு p-ஆர்பிட்டாலைக் கொண்டுள்ளது 14 கார்பனின் p-ஆர்பிட்டல்கள் பக்க வாட்டு முறையில் மேற்பொருந்தி 14Π எலெக்ட்ரானைக் கொண்ட Πமூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் தளத்தின் மேல்புறமும் கீழ்புறமும் அமைந்துள்ளது. ஹக்கல் விதிப்படி இதில் (4n + 2)Π எலெக்ட்ரான்கள் இருக்க வேண்டும். (n- வளையத்தின் எண்ணிக்கை (4x3)+2 = 14 எலெக்ட்ரான்கள். பினான்த்ரீனில் மொத்தம் 7 இரட்டை பிணைப்பு உள்ளதால் 14Π எலெக்ட்ரானக்ள உள்ளன. எனவே ஹக்கல் விதிப்படி இச்சேர்மம் ஒரு அரோமேட்டிக் சேர்மம் ஆகும்.