கரிம வேதியியல்

(பகுதி 1—மூன்றும் புத்தகம்)

கி. கண்ணபிரான்

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

க. நூ. வெ. இ. வரிசை எண்—258

கரிம வேதியியல்

[பகுதி 1—மூன்றும் புத்தகம்]

(பட்டப்படிப்புக்குரிய சிறப்புப் பாடம்)

ஆசிரியர்

கி. கண்ணபிரான், எம்.ஏ., எம்.எஸ்ஸி. (ஹானர்சு),
வேதியியல் பேராசிரியர்,
பூ. சா. கோ. கலைக்கல்லூரி,
கோவை.

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — December, 1970

D.C.P. No. 258

© Directorate of Collegiate Publications

Organic Chemistry—Part I (Book III), Major

K. KANNAPIRAN

Net Price Rs. 3 - 25
(No discount)

Printed by
New Century Printers
6/30, Mount Road,
Madras-2

அணிந்துரை

(திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன், *தமிழகக் கல்வி-சுகாதார அமைச்சர்*)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பத்து ஆண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ. வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்று வந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப் படிப்பு வகுப்புகளிலும் விஞ்ஞானப் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத்திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்றுவருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்து வரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், கணிதம், பௌதிகம், வேதியியல், உயிரியல், வானியல் புள்ளியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழி பெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாட நூல் நிறுவனத்தின் கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம் நூல்களை வெளியிட்டுவருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான 'கரிம வேதியியல் (பகுதி 1—மூன்றும் புத்தகம்)' என்ற இந்நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்—கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகத்தின் 258ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை 293 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும்; அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பலவகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரித்தாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

		பக்கம்
8.	ஹாலோஜென் ஏறிய அமிலங்கள் ...	1
9.	அலி:பாட்டிக் ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் ...	11
10.	அடைபடாத அமிலங்கள் ...	32
11.	ஆல்டிஹைடுறு, கீட்டோறு அமிலங்கள் ...	43
12.	இரட்டை ஒலி:பீன்கள் அல்லது இரட்டை ஆல்கீன்கள் ...	60
13.	அலி:பாட்டிக் கந்தகச் சேர்மங்கள் ...	72
14.	அலி:பாட்டிக் நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் ...	84
15.	கார்பானிக் அமிலமும் அதன் சார்புப் பொருள் களும் ...	139
16.	கரிம - உலோகச் சேர்மங்கள் ...	149

கரிம வேதியியல்

(பகுதி 1—மூன்றும் புத்தகம்)

8. ஹாலோஜென் ஏறிய அமிலங்கள்
(Halogenated Acids)

அல்க்கைல் கரி அணுவில் ஹைடிரஜன் அணுவிற்குப் பதிலாக ஹாலோஜென், ஹைடிராக்சி தொகுதிகளை மாற்றீடு செய்து முறையே ஹாலோஜென் ஏற்றப்பட்ட, ஹைடிராக்சி அமிலங்களைப் பெறுகிறோம்.

கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளுக்கு அடுத்துள்ள கரி அணுக்கள் முறையே α, β, γ, δ முதலிய கரி அணுக்கள் என அழைக்கப்படும். இந்த எழுத்துக்களின் துணைக் கொண்டு மாற்றீடு செய்யப்பட்ட தொகுதிகளின் இடத்தை அறியலாம். IUPAC முறைப்படி மாற்றீடு செய்யப்பட்ட தொகுதிகளின் இடத்தை **1, 2, 3, 4,** etc., கரி அணுக்கள் எனக் கணக்கிட்டு அறியலாம். கார்பாக்சில் கரி அணு முதல் கரி அணு *1* என்று குறிக்கப்படுகிறது. அடுத்துள்ள கரி அணுக்களுக்கு முறையே *2, 3, 4* என்ற எண்கள் கொடுக்கப் படுகின்றன.

(எ-டு)

$$\overset{4}{\underset{\gamma}{CH_3}}-\overset{3}{\underset{\beta}{CH_2}}-\overset{2}{\underset{\alpha}{CH_2Cl}}-\overset{1}{COOH}$$

2-குளோரோ பியூட்டனோயிக் அமிலம் (IUPAC)

α-குளோரோ பியூட்ரிக் அமிலம்

$$\overset{3}{\underset{\beta}{CH_3}}-\overset{2}{\underset{\alpha}{CHCl}}-\overset{1}{COOH}$$

2-குளோரோ புரோப்பனோயிக் அமிலம் (IUPAC)

α-குளோரோ புரோப்பியானிக் அமிலம்

தயாரிக்கும் முறைகள்

1. கொழுப்பு அமிலங்களிலிருந்து : குளோரின், புரோமின் ஆகிய இரண்டும் அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து α-ஹாலோஜென் ஏற்றம் பெற்ற அமிலங்களைத் தரும்.

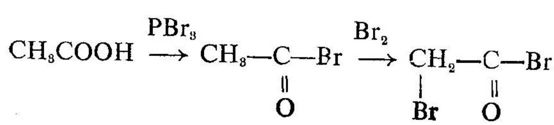
$$CH_3COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl \cdot COOH + HCl$$

அசெட்டிக் அமிலம் — குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்

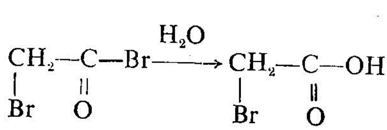
$$CH_3CH_2COOH + Br_2 \longrightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH + HBr$$

புரோப்பியானிக் அமிலம் — α-புரோமோ புரோப்பியானிக் அமிலம்

இங்கு நடைபெறும் ஹாலோஜென் ஏற்ற வினை அல்க்கேன்களில் ஹாலோஜென் ஏறும் வினைவழியினின்றும் வேறுபட்டிருக்கிறது. அமிலங்களில் ஹாலோஜென் பதிலீட்டு வினை ஓரப் பிளவு (heterolytic) முறைப்படி நடைபெறுகிறது. அல்க்கேன்களில் சமப்பிளவு (homolytic fission) முறைப்படி நடைபெறுகிறது; இயங்கு உறுப்புகள் (free radicals) மூலம் இவ்வினை நடைபெறுகிறது. அமிலங்களில் மாற்றீடு வினையைச் சூரிய ஒளியில் நிகழ்த்தினால் இதுவும் இயங்கு உறுப்பு வினை வழிப்படி (free radical mechanism) நடைபெறலாம். மேலும் ஹாலோஜென் பதிலீட்டு வினை, கீட்டோன்களும் ஹாலோஜென்களும் வினைபுரிவதினின்றும் கூட வேறுபட்டிருக்கிறது. ஹாலோஜென் பதிலீட்டு வினையின் வேகம் அமிலம், புரோமின் ஆகிய இரண்டினது செறிவுக்கும் நேர் விகிதத்தில் அமைந்திருக்கிறது. இந்தப் பதிலீட்டுவினை, சிறிதளவு அயோடின் அல்லது சிவப்பு ஃபாஸ்வரம் அல்லது ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு ஆகியவற்றினால் ஊக்குவிக்கப்படுகிறது. சிவப்பு ஃபாஸ்வரம் இங்கு வினை ஊக்கியாகப் பயன்படுதற்கு எளிய விளக்கம் கொடுக்கலாம். முதலில் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் அதன் அசைல் ஹாலைடாக (acyl halide) மாறுகிறது. இதனுடன் ஹாலோஜென் பதிலீட்டு வினை நடைபெறுகிறது.



ஹாலைடுகளுடன் அமிலங்களைக் காட்டிலும், அசைல் ஹாலைடுகள் விரைவாக வினைபுரிகின்றன. இந்த வினையின் விளை பொருள்களைப் பிரிக்கின்ற பொழுது ஹாலோஜெனேறிய அசைல் ஹாலைடுகள் நீராற் பகுபட்டு ஹாலோஜென் ஏறிய அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன.



சிவப்பு ஃபாஸ்வரத்தை ஹாலோஜெனுடன் பயன்படுத்தி α-குளோரோ அல்லது α-புரோமோ அமிலங்களை உண்டாக்கும் இம்முறைக்கு ஹெல்-வோலார்டு-செலின்ஸ்கி (Hell-Volhard-Zelinsky or H-V-Z) முறை என்று பெயர். இரண்டாவது α-ஹைட்ரஜன் அணுவும் குளோரின் அல்லது புரோமினால் பதிலியிடப்படலாம். இந்த வினையால் α-ஹைட்ரஜன் அணுக்களை மட்டும் குளோரின் அல்லது புரோமினால் பதிலியிடலாம். புரோமின் ஏற்றம் α-கரியணுவோடு நின்றுவிடுகிறது. எனினும் குளோரின் ஏற்றம் மற்றைக் கரியணுக்களிலும் ஏற்படும். அயோடின் ஏறிய அமிலத்தைப் பெற, குளோரின் அல்லது புரோமின் ஏறிய அமிலங்களை மெத்தனாலில் கரைத்துப் பொட்டாசியம் அயோடைடுடன் வினைப்படுத்திப் பெறலாம்.

சிறிதளவு அயோடின் உடனிருக்க சல்ஃபூரில் குளோரைடு (Sulphuryl Chloride), அலிஃபாட்டிக் அமிலங்களில், α-கரியணுவில் குளோரினை ஏற்றுகிறது.

2. அடைபடாத அமிலங்களிலிருந்து: β-ஹாலோஜென் ஏற்றம் பெற்ற அமிலங்களை, ஹைட்ரஜன் ஹாலைடை α-β அடைபடாத அமிலங்களுடன் கூட்டிப் (Addition) பெறலாம்.

$$CH_2=CH\cdot COOH+HBr \longrightarrow CH_2\,Br\,CH_2\,COOH$$

β-γ அடைபடாத அமிலங்கள் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளுடன் வினைபட்டு γ-ஹாலோஜென் ஏற்றம் பெற்ற அமிலங்களைத் தருகிறது.

$$CH_3CH=CH\cdot CH_2COOH+HBr \longrightarrow CH_3CHBr\,CH_2CH_2COOH$$

பெண்ட்-3-ஈனோயிக் அமிலம் (pent-3-enoic acid) → γ-புரோமோ n-வேலரிக் அமிலம்

—COOH தொகுதியின் தூண்டல் விளைவு (Inductive effect) காரணமாக மார்க்கோனிகோஃப் விதிக்கு முரணாகச் சேர்க்கை நடைபெறுகிறது.

3. ஹைடிராக்சி அமிலங்களிலிருந்து: ஃபாஸ்பரஸ் ஹாலைடுகள் ஹைடிராக்சி அமிலங்களுடன் வினைபட்டு ஹாலோஜென் ஏற்றம் பெற்ற அமிலங்களைத் தருகிறது.

$$CH_3CHOH\ COOH \xrightarrow{PCl_5} CH_3CHCl\ COCl \xrightarrow{H_2O} CH_3CHCl\ COOH$$

லாக்டிக் அமிலம் → α-குளோரோ புரோப்பியோனிக் அமிலம்

4. ஆக்சிஜன் ஏற்ற முறைகள் : ஹாலோ ஹைடிரின்கள், ஹாலோஜென் மாற்றீடு செய்யப்பட்ட ஆல்டிஹைடுகள் ஆகிய இவைகளை ஆக்சிஜன் ஏற்றத்திற்கு உட்படுத்தி ஹாலோஜென் ஏற்றம் பெற்ற அமிலங்களை உண்டாக்கலாம்.

$$CH_2Cl\,CH_2OH \xrightarrow[(Na_2Cr_2O_7+H_2SO_4)]{[O]} CH_2Cl\,COOH$$

எத்திலின் குளோரோ ஹைடிரின் — குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்

$$CCl_3CHO \xrightarrow{[O]} CCl_3COOH$$

குளோரால் — முக்குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்

5. மலோனிக் அமிலத்திலிருந்து : மலோனிக் அமிலத்தை புரோமின் ஏற்றம் செய்து, பின்பு கரி ஈராக்சைடை நீக்கி α-புரோமோ அமிலங்களைப் பெறலாம்.

$$CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{Br_2} CHBr(COOH)_2 \xrightarrow{-CO_2} CH_2Br\,COOH$$

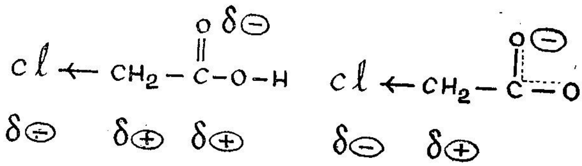
$$CH_3CH(COOH)_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CBr(COOH)_2 \xrightarrow{-CO_2} CH_3CHBr\,COOH$$

இயல்புகளும் வினைகளும்

பெரும்பான்மையான ஹாலோஜென் ஏற்றம் பெற்ற அமிலங்கள் திடப்பொருள்கள் ஆகும். இவைகள் கார்பாக்சிலிக் அமிலம், அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் ஆகிய இவைகளின் இயல்புகளைப் பெற்றுள்ளன.

1. அமில இயல்புகள் : ஹாலோஜென் அமிலங்கள், அவற்றிற்குரிய மாற்றீடு செய்யப்படாத (unsubstituted acids) அமிலங்களைக் காட்டிலும் அதிக அமிலத் தன்மையைக் கொண்டவை. ஹாலோஜென் அணு தூண்டல்-I விளைவு கொண்டவை. இவை எலெக்ட்ரான்களைத் தம்வசம் ஈர்ப்பதால், கார்பாக்சிலிக் தொகுதியில் இதன் தூண்டல் விளைவால் எலெக்ட்ரான் செறிவு குறைகிறது. இதனால் ஹைட்ரஜன் எளிதில் புரோட்டானாக விடுபடுகிறது.

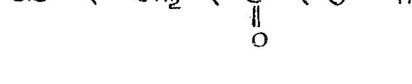
இதனால் இந்த அமிலங்களின் அயனியாகும் இயல்பு பாதிக்கப் படுகிறது. இதற்கு விளக்கம் காண்பதற்குக் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம், அதனுடைய இணைக்காரம் (Conjugate base) ஆகியவற்றின் நிலைப்பைக் காணவேண்டும். குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தில் முனைவு கொண்ட இரண்டு தொகுதிகள் உள்ளன; அவை C—Cl தொகுதி, கார்பாக்சில் தொகுதி ஆகியவை. இவற்றின் விளைவாக இவற்றிற்குரிய கரி அணுக்களில் குறை நேர் மின்னூட்டம் (partial positive charge) ஏற்படும். இவ்வாறு ஏற்படுவது வருமாறு:



I II

வடிவம் I இல் இரண்டு நேர்மின்னூட்டம் அடுத்தடுத்து இருப்பதால் அவை ஒன்றை மற்றொன்று விலக்கும் நிலையில் உள்ளன. எனவே நிலைப்புள்ள வகையில் அமைவது வடிவம் II இல் குறிப்பிட்டபடியே இருக்கும் வடிவம் I இல் சாதகமில்லாத மூலக்கூறு அக இருமுனை-இருமுனை விளைவு (infavourable intramolecular dipole-dipole interaction) ஏற்பட்டிருக்கிறது, வடிவம் II இல் சாதகமான விளைவு ஏற்படுகிறது. இதனால் ஏற்படுவது மூலக்கூறு அக அயனி-இருமுனையி இணைப்பு (ion-dipole interaction). இது குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் அயனியாவதற்கு வசதி அளிக்கிறது.

ஹாலோஜென் அணுக்கள் —I விளைவு (—I effect) உடையவை. இவை எலெக்ட்ரான்களைத் தம் அருகில் ஈர்க்கும் இயல்புடையவை. இதனால் ஏற்படும் விளைவைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.



இங்கு குளோரின் எலெக்ட்ரான்களை ஈர்ப்பதால் இந்த வினையின் தூண்டல் நெடுகிலும் ஏற்படுகிறது. இதனால் கார்பாக்சில் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ராக்சில் ஆக்சிஜன் அணு

வானது கார்பாக்சில் தொகுதியின் உடனிசைவு (mesomerism) விளைவால் நேர்மின்னூட்டம் (positive charge) பெறுவதும் எளிதாகிறது. இதனால் நீரில் இருக்கும் பொழுது புரோட்டான் எளிதாக நீரின் மூலக்கூறினால் நீக்கப்படுகிறது. கூடுதலான ஹாலோஜென் அணுக்கள் இக்கரி அணுவில் இணைந்திருந்தால் இந்த விளைவு இன்னும் வலிவுடையதாகிறது. அமிலத்தினுடைய வலிமையைக் கூட்டும் வரிசை ஹாலோஜென் அணுக்களிடையே

$$F > Cl > Br > I$$

ஆக அமைகிறது. ஹாலோஜென் ஏறிய அமிலங்களிலேயே வலிமைமிக்கது முப்ஃபுளோரோ அசெட்டிக் (trifluoro acetic) அமிலம் ஹாலோஜென் அணுக்கள் β, γ அல்லது இன்னும் விலகிய கரி அணுக்களில் அமைந்திருந்தால் அத்தகைய அமிலங்களில் ஹாலோஜென்களில் தூண்டல் விளைவு குறைகிறது.

சில ஹாலோஜென் ஏறிய அமிலங்களின் இயல்புகளைக் கீழே கண்ட அட்டவணையில் (பக். 7) காணலாம்.

இவைகள் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைப் போன்று உப்புகளையும், எஸ்ட்டர்களையும் குளோரைடுகளையும் கொடுக்கும்.

$$CH_2Cl\ COOH + HOC_2H_5 \longrightarrow CH_2Cl\ COO\ C_2H_5 + H_2O$$

குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் — ஈதைல் குளோரோ அசெட்டேட்

$$CH_2Cl\ COOH \xrightarrow{PCl_5} CH_2Cl\ COCl$$

குளோரோ அசெட்டைல் குளோரைடு

2. **ஹாலோஜென் அணுவின் வினைகள் :** தூண்டல் விளைவின் காரணமாக அல்க்கைல் ஹாலைடுகளில் உள்ள ஹாலோஜென் அணுவைக் காட்டிலும் ஹாலோஜென் அமிலங்களில் உள்ள ஹாலோஜென் அணு அதிக வினைபுரியும் தன்மையைக் கொண்டது. ஆனால் ஹாலோஜென் அணுவின் இடத்தைக் கொண்டு அதன் வினைபுரியும் தன்மை மாறுபடும்.

α-ஹாலோஜென் அமிலங்கள் வினைபுரிவதில் அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை ஒத்துள்ளன. அதாவது ஹாலோஜென் அணுவை

பெயர்	வாய்பாடு	உ. நி. °C	கொ. நி. °C	Ka
ஃபுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்	FCH_2COOH	33	165	$2{\cdot}1\times10^{-3}$
குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்	$ClCH_2COOH$	61	180	$1{\cdot}55\times10^{-3}$
புரோமோ அசெட்டிக் அமிலம்	$Br\ CH_2COOH$	50	208	$1{\cdot}38\times10^{-3}$
அயோடோ அசெட்டிக் அமிலம்	ICH_2COOH	83	சிதைவு	$0{\cdot}71\times10^{-3}$
α-குளோரோ புரோப்பியானிக் அமிலம்	$CH_3—CHCl—COOH$	—	186	$1{\cdot}46\times10^{-3}$
β-குளோரோ புரோபியானிக் அமிலம்	$ClCH_2CH_2—COOH$	41	204	$0{\cdot}08\times10^{-3}$
α-குளோரோ பியூட்ரிக் அமிலம்	$CH_3CH_2CHClCOOH$	—	101	$1{\cdot}39\times10^{-3}$
β-குளோரோ பியூட்ரிக் அமிலம்	$CH_3—CHClCH_2COOH$	16	109	$0{\cdot}09\times10^{-3}$
γ-குளோரோ பியூட்ரிக் அமிலம்	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	16	115	
இரு குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்	$CHCl_2COOH$	10·8	194	$51{\cdot}4\times10^{-3}$
முக்குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம்	CCl_3COOH	57·5	196	200×10^{-3}
α, α இரு புரோமோ புரோப்பியானிக் அமிலம்	$CH_3—CBr_2COOH$	61	126	33×10^{-3}
α, β இரு புரோமோ புரோப்பியானிக் அமிலம்.	$CH_2Br\ CHBr\ COOH$	64	160	$6{\cdot}7\times10^{-3}$

ஹைடிராக்சி, சயனோ, அமினோ தொகுதிகளைக் கொண்டு மாற்றீடு செய்யலாம். காரங்களுடன் சேர்ந்து கொதிக்க வைக்கும் பொழுது ஹைடிராக்சி அமிலங்களையும், அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து அமினோ அமிலங்களையும் கொடுக்கும்.

$$CH_2Cl\ COOH + 2NaOH \longrightarrow CH_2OH\ COONa + H_2O + NaCl$$

குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் — சோடியம் ஹைட்ராக்சி அசெட்டேட்டு

$$CH_2Cl\ COOH \xrightarrow{NH_3} CH_2\ NH_2\ COONH_4$$

குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் — அம்மோனியம் அமினோ அசெட்டேட்டு

β-ஹாலோஜென் அமிலங்களைக் காரங்களுடன் சேர்த்துக் கொதிக்க வைக்கும் பொழுது அவற்றிற்குரிய ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் கிடைக்கும். இவ்வமிலத்திலிருந்து தண்ணீர் மூலக் கூறு எளிதாக வெளியேறுவதால் இவ்வினையில் வினைபொருள் α-β-அடைபடாத அமிலங்கள் ஆகும்.

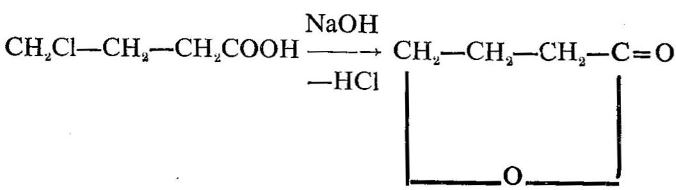
$$CH_2BrCH_2COOH \xrightarrow{NaOH} CH_2OH\ CH_2COOH \xrightarrow{-H_2O}$$

β- புரோமோ புரோப்பியானிக் அமிலம் — β-ஹைட்ராக்சி புரோப்பியானிக் அமிலம்

$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOH$$

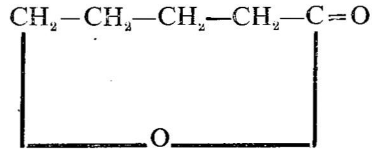
அக்ரிலிக் அமிலம்

γ—, δ— ஹாலோஜென் அமிலங்கள் காரங்களுடன் சேர்ந்து ஹாலோஜென் அமிலங்களை வெளியேற்றி லாக்டோன்களைத் தரும்



γ-குளோரோ பியூட்ரிக் அமிலம் — γ-பியூட்ரோ லாக்டோன் (γ-Butyro lactone)

$$CH_2Cl—CH_2—CH_2—CH_2COOH \xrightarrow[-HCl]{NaOH}$$



δ-வேலரோ லாக்டோன்
(δ-Valero lactone)

α-ஹாலோஜென் ஏற்றம் பெற்ற அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்கள் (எ-டு) $CH_2Cl\ COO\ C_2H_5$ ரீஃபார்மாட்ஸ்கி வினைக்கு (Reformatsky reaction) உட்படும்.

ஒரு குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் (Monochloroacetic acid) $CH_2Cl\ COOH$: சிவப்பு ஃபாஸ்ஃபரஸ் (red phosphorus) உடனிருக்க 100° வெப்ப நிலையிலுள்ள தூய அசெட்டிக் அமிலத்திற்குள் குளோரினைச் செலுத்தினுல் ஒரு குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கும். காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் இவ்வமிலம் சுத்தம் செய்யப்படுகிறது. காய்ச்சி வடித்த பின்பு குளிரச் செய்தால் அமிலம் படிகவடிவமாக உருப்பெறுகிறது. உருகுநிலை 61. இது தண்ணீரிலும், ஆல்கஹாலிலும் கரையும். இண்டிகோ (Indigo) தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

இரு குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் (Dichloro acetic acid) $CHCl_2COOH$: குளோரால் ஹைடிரேட்டை சோடியம் சயனைடுடன் வெப்பப்படுத்தி இவ்வமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$CCl_3CH(OH)_2 + NaCN \longrightarrow CHCl_2COOH + HCN + NaCl$$

இது வண்ணமற்ற திரவம். கொதி நிலை 194°. இது தண்ணீரில் கரையும். இது குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தைக் காட்டிலும் அதிக அமிலத் தன்மையுடையது.

முக்குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் (Trichloro acetic acid) $CCl_3\ COOH$: குளோரால் ஹைடிரேட்டை வீரிய நைட்ரிக் அமிலத்தைக் கொண்டு ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் இவ்வமிலம் கிடைக்கும்.

$$CCl_3\ CH\ (OH)_2 + [O] \xrightarrow{HNO_3} CCl_3COOH + H_2O$$

இது நீர் கசியும் திடப்பொருள். உருகு நிலை 58. மிக அமிலத் தன்மை வாய்ந்த கரிம அமிலங்களில் இதுவும் ஒன்று. கார்பாக்சில் தொகுதிக்கு அடுத்துள்ள கரி அணுவில் எதிர்மின்னூட்டமுள்ள குளோரின் நிறைந்திருப்பதால் C—C இணைப்பு எளிதில் உடைந்து விடும். இதைத் தண்ணீருடனோ அல்லது ஆல்கஹால்களுடனோ சேர்த்து வெப்பப்படுத்தினால் குளோரஃபாம் கிடைக்கும்.

$$CCl_3COOH \longrightarrow CHCl_3 + CO_2$$

9. அலிஃபாட்டிக் ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள்

ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் ஹைட்ராக்சில் கார்பாக்சில் ஆகிய இரு தொகுதிகளையும் கொண்டுள்ளன. இந்தத் தொகுதிகள் ஒன்றோ அல்லது பலவாகவோ இருக்கலாம்.

ஒற்றைக் கார்பாக்சிலிக் ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள்

இவை, கொழுப்பு அமிலத்திலுள்ள அல்க்கைல் தொகுதியில் ஒரு ஹைடிரஜனை நீக்கி அவ்விடத்தில் ஒரு ஹைட்ராக்சி தொகுதியினைப் புகுத்துவதால், உண்டாவதாகக் கொள்ளலாம். இவைகளின் பெயரிடுமுறை ஹாலோஜென் அமிலங்களுக்குப் பெயரிடு முறையைப் போன்றது.

(எ-கா)

$CH_3—CHOH—COOH$

2-ஹைட்ராக்சி புரோப்பெனுயிக் அமிலம் or

(2-ஹைட்ராக்சி புரோப்பேன் ஆயிக் அமிலம்)

α-ஹைட்ராக்சி புரோப்பியோனிக் அமிலம்.

தயாரிக்கும் முறைகள்

1. **ஹாலோஜென் அமிலங்களிலிருந்து:** α-ஹாலோஜென் அமிலங்களை, காரம் அல்லது ஈரமான வெள்ளி ஆக்சைடு இவைகளில் ஏதேனும் ஒன்றுடன் சேர்த்து நீராற் சிதைத்தால் ஹைட்ராக்சி அமிலம் கிடைக்கும்.

$$CH_2Cl—COOH + H_2O \longrightarrow CH_2OH—COOH + HCl$$

குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் → ஹைட்ராக்சி அசெட்டிக் அமிலம்

$$CH_3CHCl—COOH + H_2O \longrightarrow CH_3CHOH—COOH + HCl$$

α-குளோரோ புரோப்பியானிக் அமிலம் → α-ஹைட்ராக்சி புரோப்பியானிக் அமிலம்

இந்த முறையில் β, γ- ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைத் தயாரிக்க முடியாது.

2. அமினோ அமிலங்களிலிருந்து : நைட்ரஸ் அமிலம் அமினோ அமிலங்களுடன் வினை புரிந்து நைட்ரஜனையும், ஹைட்ராக்சி அமிலங்களையும் கொடுக்கிறது.

$$NH_2—CH_2—COOH + HNO_2 \longrightarrow CH_2OH—COOH + N_2 + H_2O$$

அமினோ அசெட்டிக் அமிலம் — கிளைக்காலிக் அமிலம்

3. **ஆக்சிஜனேற்ற முறைகள் :** கிளைக்கால்களைப் பகுதி ஆக்சிஜனேற்றம் (Partial Oxidation) செய்தால் ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் கிடைக்கும்.

$$\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}—\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{[O]} \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}—COOH$$

கிளைக்கால் — ஹைட்ராக்சி அசெட்டிக் அமிலம்

$$CH_3—CHOH—CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3—CHOH—COOH$$

புரோப்பிலின் கிளைக்கால் — லாக்டிக் அமிலம் (lactic acid)

4. சயனோ ஹைடிரின்களை நீராற் சிதைத்தல்: ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஹைட்ரஜன் சயனைடுடன் வினை புரிந்து சயனோ ஹைடிரின்களைக் கொடுக்கும். இவைகளை நீராற் சிதைத்தால் ஹைட்ராக்சி அமிலம் கிடைக்கும்.

$$CH_3—CHO + HCN \longrightarrow CH_3—CHOH—CN$$

அசெட்டால்டிஹைடு — சயனோ ஹைடிரின்

$$\downarrow$$

$$CH_3—CHOH—COOH$$

லாக்டிக் அமிலம்

5. ஆக்சிஜன் குறைக்கும் முறை: ஆல்டிஹைடிக், கீட்டோனிக் அமிலங்களைத் தக்க சூழ்நிலைகளில் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகளுடன் வினைபுரிய வைப்பதன் மூலம் ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைப் பெறலாம்.

$$CH_3—CO—COOH \xrightarrow[H_2O]{Na/Hg} CH_3—CHOH—COOH$$

பைருவிக் அமிலம் லாக்டிக் அமிலம்

6. ரெஃபார்மட்ஸ்கி வினை (Reformatsky reaction): இவ்வினையின் மூலம் β-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைப் பெறலாம். உதாரணமாக ஈதைல் குளோரோ அசெட்டேட்டுடன், அசெட்டால்டிஹைடு, துத்தநாகத் துகள்கள் ஆகியவற்றைச் சேர்த்து வினை புரியவைப்பதால், β-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலத்தின் ஈதைல் எஸ்ட்டரைப் பெறலாம்.

$$CH_2Cl—COOEt + Zn \longrightarrow ClZnCH_2—COOEt$$

$$\xrightarrow{CH_3\,CHO} CH_3\,CH(OZnCl)CH_2COOEt \xrightarrow{HCl}$$

$$CH_3CHOH\;\; CH_2COOEt + ZnCl_2$$

இயல்புகளும் வினைகளும்

இந்த வகுப்பில் எளிய அமைப்புக் கொண்டது கிளைக்காலிக் அமிலம். இது ஒரு திடப்பொருள். மற்றவையெல்லாம் திரவங்கள். எல்லா அமிலங்களும் நீரில் கரையும். இவைகள் ஹைட்ராக்சிலிக், கார்பாக்சிலிக் ஆகிய இரு தொகுதிகளின் இயல்புகளையும் கொண்டுள்ளன. சில வினைகள் இந்தத் தொகுதிகள் இருக்கக் கூடிய இடத்தை (Relative position)ப் பொறுத்திருக்கும்.

1. அமில வினைகள் : ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் காரங்களுடன் சேர்ந்து உப்புகளையும், ஆல்கஹால்களுடன் சேர்ந்து எஸ்ட்டர்களையும் கொடுக்கும்.

$$CH_2OH\;COOH + NaOH \longrightarrow CH_2OHCOONa + H_2O$$

கிளைக்காலிக் அமிலம் சோடியம் கிளைக்காலேட்

$$CH_2OH\;COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_2OH\;COOEt + H_2O$$

கிளைக்காலிக் அமிலம் ஈதைல் கிளைக்காலேட்

$$CH_3\;CHOH\;COOH + NaOH \longrightarrow CH_3CHOH\;COONa + H_2O$$

லாக்டிக் அமிலம் சோடியம் லாக்டேட்

2. அல்கஹாலிக் வினைகள் : (a) எஸ்ட்டர் உண்டாதல்: இவைகளை அல்கஹால்களைப் போல அமிலங்களுடன் சேர்ந்து எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கும்.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} + CH_3COOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OOC-CH_3 \\ | \\ COOH + H_2O \end{array}$$

கிளைக்காலிக் அமிலம் — அசெட்டைல் கிளைக்காலிக் அமிலம்

(b) ஆக்ஸிஜனேற்றம் : ஓரிணைய அல்கஹால் தொகுதிகளைக் கொண்டுள்ள ஹைட்ராக்சி அமிலங்களை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆல்டிஹைடிக் அமிலங்கள் கிடைக்கும். ஈரிணைய அல்கஹால் தொகுதிகளைக் கொண்டுள்ள ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் கீட்டோனிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கும்.

$$CH_2OH\ COOH \xrightarrow{[O]} \begin{array}{c} H-C-C-OH \\ \ \ \ \| \quad \| \\ \ \ \ O \quad O \end{array} \xrightarrow{[O]}$$

கிளைக்காலிக் அமிலம் — கிளை ஆச்சாலிக் அமிலம்

$$\longrightarrow \begin{array}{c} HO-C-C-OH \\ \| \quad \| \\ O \quad O \end{array}$$

ஆக்சாலிக் அமிலம்

$$CH_3\ CHOH\ COOH \xrightarrow{[O]} \begin{array}{c} CH_3-C-C-OH \\ \qquad \| \quad \| \\ \qquad O \quad O \end{array}$$

லாக்டிக் அமிலம் — பைருவிக் அமிலம் (Pyruvic acid)

(c) ஆக்சிஜன் குறைக்கும் முறை : ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தின் மூலம் ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்ய, கொழுப்பு அமிலங்கள் கிடைக்கும்.

$$CH_3CHOH\ COOH + {}_2HI \longrightarrow CH_3CH_2COOH + H_2O + I_2$$

லாக்டிக் அமிலம் — புரோப்பியானிக் அமிலம்

ஹைட்ராக்சில் அமிலங்களுக்குரிய வினைகள்

(3) ஃபாஸ்ஃபரஸ் முக்குளோரைடுடன் வினை : ஃபாஸ்ஃபரஸ் முக்குளோரைடு, ஹைட்ராக்சி கார்பாக்சிலிக் ஆகிய இரு தொகுதிகளுடனும் வினைபட்டு, குளோரினேற்றம் அடைந்த அமிலகுளோரைடுகளைக் கொடுக்கும்.

$$CH_2OH—COOH \xrightarrow{PCl_3} \underset{\underset{Cl}{\|}}{CH_2}—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—Cl$$

கிளைக்காலிக் அமிலம் → குளோரோ அசெட்டைல் குளோரைடு

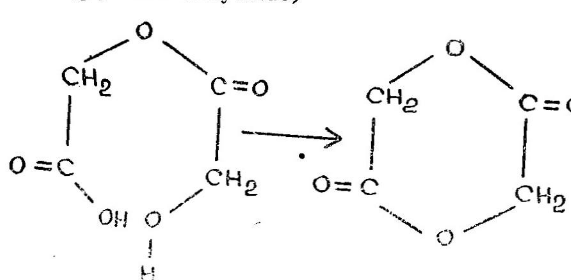
4. வெப்பப்படும்பொழுது வினை : ஹைட்ராக்சி அமிலங்களை வெப்பப்படுத்தும் பொழுது கிடைக்கும் உறுபொருள்கள், ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளின் இடத்தைப் பொறுத்திருக்கும்.

(a) α- ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் லாக்ட்டைடு என்ற வளைய எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கும். α-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைத் தனியாகவோ அல்லது சிறிது கனிம அமிலங்களுடனோ சூடு படுத்தும் பொழுது, ஒரு மூலக் கூறின் அல்கஹால் தொகுதியும் பிறிதொரு மூலக்கூறின் கார்பாக்சில் தொகுதியும் இணைந்து எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கின்றன. இது இறுதியில் நீள் வசப் பல படிகளையோ (linear polymers) வளைய இரு எஸ்ட்டர்களையோ (cyclic di esters) கொடுக்கின்றன. [வளைய இரு எஸ்ட்டர்களுக்கு லாக்டைடு (lactides) கள் எனப் பெயர் உண்டு]. கிளைக் காலிக் அமிலத்தை 100°Cக்கு வெப்பப்படுத்தும் பொழுது 'கிளைக் காலிக் நீரிலி' (glycollic anhydride) உண்டாகிறது. இதை அழுத்தம் குறைந்த நிலையில் வாலை வடிக்கும் பொழுது வளைய எஸ்ட்டர், கிளைக்காலைடு (glycollide) உண்டாகிறது.

$$HO—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OH + H—O—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OH$$

$$\longrightarrow HO—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OH—H_2O$$

'கிளைக்காலிக் நீரிலி'
(glycollic anhydride)



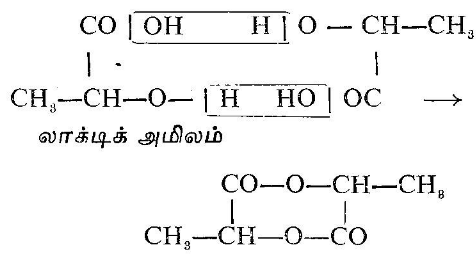
கிளைக்காலைடு

கிளைக்காலிக் அமிலத்தை (அல்லது கிளைக்காலைடை) சிறிதளவு நாகக் குளோரைடுடன் சூடுபடுத்தும் பொழுது ஒரு நீள்வசப் பல படி உண்டாகிறது.

$$HO{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + HO{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + etc$$

$$\longrightarrow H{-}O{-}({-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O\cdots)CH_2{-}COOH$$

இந்தப் பல் எஸ்ட்டரை (poly ester) அழுத்தம் குறைந்த நிலையில் வாலை வடிக்கும் பொழுது இது சிதைந்து வளைய கிளைக் காலைடாக மாறுகிறது.



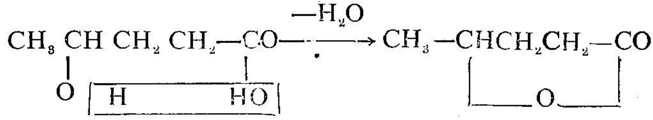
லாக்டிக் அமிலம் → லாக்டைடு.

(b) β-ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் அடைபடாத அமிலங்களைக் கொடுக்கும்.

$$CH_3CHOH\ CH_2COOH \xrightarrow{-H_2O} CH_3\ CH{=}CH\ COOH$$

β-ஹைட்ராக்சிபியூட்டிரிக் அமிலம் குரோட்டானிக் அமிலம்

(c) γ, δ-அமிலங்கள் லாக்டோன்கள் என்ற உள் எஸ்டர்களைக் (internal ester) கொடுக்கும்.



γ-ஹைட்ராக்சி வேலரிக் அமிலம் (γ-hydroxy valeric acid) γ-வேலரோ லாக்டோன்

$$\underset{\substack{|\\ O\,|\,H}}{CH_3\,CH}\,CH_2\,CH_2\,\underset{\substack{|\\ HO|}}{CH_2\,CO} \xrightarrow{H_2O} CH_3\,\underset{\substack{|\\ \lfloor______}}{CH}\,CH_2\,CH_2\,\underset{O}{CH_2}\underset{\substack{|\\ ______\rfloor}}{-CO}$$

δ—ஹைட்ராக்சி கேப்ராயிக் அமிலம் δ—கேப்ரோ லாக்டோன்

கிளைக்காலிக் அமிலம் (Glycollic Acid)

ஹைட்ராக்சி அசெட்டிக் அமிலம் ஹைட்ராக்சி அமிலங்களில் எளிய அமைப்புள்ள (Simple) ஒரு அமிலம் ஆகும். இது பீட்ருட் (Beet), கரும்பு (Sugar Cane) ஆகிய இவற்றின் சாறிலிருந்தும் (Juice), திராட்சைக் காய்களிலிருந்தும் கிடைக்கிறது. குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தை நீராற் சிதைத்தால் இது கிடைக்கும். தொழில் முறையில் ஆக்சாலிக் அமிலத்தை மின்னாற் குறைத்து (Electrolytic reduction) கிளைக்காலிக் அமிலத்தைப் பெறுகிறோம்.

$$COOH-COOH \xrightarrow{[H]} CH_2OH-COOH$$

ஃபார் மால்டிஹைடு, தண்ணீர், கரி ஓராக்சைடு கலவையை அழுத்தத்திற்கு உட்படுத்தி, வெப்பப்படுத்தினால் இவ்வமிலம் கிடைக்கும்.

$$HCHO+CO+H_2O \longrightarrow CH_2OH\ COOH$$

இயல்புகள்: கிளைக்காலிக் அமிலம் வண்ண மற்ற படிக வடிவமுள்ள திடப்பொருள். இதன் உருகு நிலை 80°. இது தண்ணீரிலும் அல்கஹாலிலும் கரையும். இது ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைந்து முதலில் கிளை ஆக்சாலிக் அமிலத்தையும் பின்பு ஆக்சாலிக் அமிலத்தையும்கொடுக்கிறது. கிளைக்காலிக் அமிலத்தை வெப்பப்படுத்தினால், கிளைக்காலைடு என்ற லாக்டைடு கிடைக்கிறது.

லாக்டிக் அமிலம் (Lactic Acid)

α ஹைட்ராக்சி புரோப்பியானிக் அமிலம்

(α Hydroxy Propionic Acid)

$$CH_8CHOH\ COOH$$

இது பாலிலிருந்து (Sour milk) கிடைப்பதால் இப்பெயர் பெற்றது. (இலத்தீன் Lac-milk). இது சில தாவரங்களிலிருந்தும் கிடைக்கிறது.

தயாரிக்கும் முறை: பொது முறையின் கீழ் இவ்வமிலம் தயாரிக்கும் முறை கூறப்பட்டுள்ளது.

இது தொழில் துறையில் குளுகோசு அல்லது சர்க்கரையை லாக்டிக் நொதித்தல் (Lactic Fermentation) முறைக்கு உட்படுத்திப் பெறலாம். சர்க்கரைக் கரைசலில் சிறிது மோரை ஊற்றி, இக்கலவையை 35° வெப்ப நிலையில் தொடர்ந்து வைத்திருந்தால், பேஸிலிஸ் அசிடி லேக்டிடி (Bacillus acidi lactiti) என்ற பொருள் சர்க்கரையை லாக்டிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது. இங்கு மிகையளவு கால்சியம் கார்பனேட் உடனிருக்க வேண்டும்.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3\ CHOH\ COOH$$

லாக்டிக் அமிலம்

பின்பு அதிக அளவு அமிலத்தை முறிக்க (Neutralise) கால்சியம் கார்பனேட்டு சேர்க்கப்படுகிறது. இதனுல் லாக்டிக் அமிலம் கால்சியம் லாக்டேட்டாக மாறுகிறது. இது தண்ணீரில் கரையாது. ஆகையால் இதை வடிப்பதன் மூலம் பிரித்தெடுத்து, கணக்கிட்டு வேண்டிய அளவு விளாவிய கந்தக அமிலத்தைக் கொண்டு சிதைத்தால், கால்சியம் சல்பேட்டு வீழ்படிவு அடையும். இதை வடித்தல் மூலம் பிரித்தெடுத்தல் வேண்டும். மீதமுள்ள கரைசலைக் குறைந்த அழுத்த நிலையில் வாலை வடித்தல் வேண்டும்.

இயல்புகள்: லாக்டிக் அமிலம் ஒரு பாகுநிலைத் திரவம் (Syrupy liquid). உருகுநிலை 18° கொதிநிலை 122°/15mm. இது புளிப்புச் சுவை உடையது. தண்ணீர், அல்கஹால். ஈதர்களில் கரையும். இது காற்றில் உள்ள தண்ணீரை உறிஞ்சும் தன்மையுடையது (Hygroscopic). இதன் வேதியல்புகள் ஏற்கெனவே பொது இயல்புகளின் கீழ் தெளிவாக விளக்கப்பட்டு உள்ளன.

இது ஃபெண்ட்டன் வினைப்பொருளின் மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைந்து பைருவிக் அமிலமாகிறது.

$$CH_3—CHOH—COOH \xrightarrow{H_2O_2/Fe^{++}} CH_3—CO—COOH$$

லாக்டிக் அமிலத்தை விளாவிய கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்து வெப்பப்படுத்திஞல் அசெட்டால்டிஹைடும், ஃபார்மிக் அமிலமும் கிடைக்கும்.

$$CH_3CHOH\ COOH \longrightarrow CH_3\ CHO + HCOOH$$

இது CH^3CHOH—தொகுதியைக் கொண்டிருப்பதால் 'ஹாலோஃபார்ம் வினை'யைக் கொடுக்கும். அதாவது அயோடின்

அல்கஹால் கலவையுடன் வினைபட்டு அயோடோஃபார்ம் கொடுக்கும்.

இது ஒரு சீர்மையற்ற (asymmetric) கார்பன் அணுவைக் கொண்டிருப்பதால் இது ஒளி வினை புரி மாற்றுரு கும் (optical isomer)

பயன்கள்: லாக்டிக் அமிலமும் அதன் உப்புகளும் சாயமிடுதல், அச்சிடுதல், தோல் பதனிடுதல் ஆகிய துறைகளில் பயன்படுகிறது. கால்சியம் லாக்டேட் மருத்துவத் துறையிலும் பயன்படுகிறது. ஈதைல் லாக்டேட் செல்லுலோஸ் நைட்ரேட்டுக்குக் கரைப் பானுகப் பயன்படுகிறது.

அமைப்பு (Constitution):

i. மூலக் கூறு வாய்பாடு $C_3H_6O_3$.

ii. இது ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களுக்கே உரித்தான வினைகளைக் கொடுப்பதால் இதில் ஒரு கார்பாக்சில் தொகுதி யிருத்தல் வேண்டும்.

iii. ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் வெப்பப்படுத்தினுல் α-புரோமோ புரோப்பியானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. ஆகையால் இது ஒரு ஹைட்ராக்சி தொகுதியைக் கொண்டிருத்தல் வேண்டும்.

iv. மேற்கண்ட உண்மைகளின்படி லாக்டிக் அமிலத்தின் வடிவமைப்பு கீழ்க்கண்ட இரண்டினில் ஒன்றுக இருத்தல் வேண்டும்.

$$\underset{\text{I}}{CH_3—CHOH—COOH} \qquad \underset{\text{II}}{CH_2OH—CH_2—COOH}$$

v. லாக்டிக் அமிலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றமடைந்து பைருவிக் அமிலம் ஆகிய கீட்டோனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$C_3H_6O_3 \xrightarrow{[O]} CH_3\ CO\ COOH$$

ஆகையால் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இரண்டாவது கரி அணுவுடன் சேர்ந்து இருத்தல் வேண்டும். அதாவது இவ்வமிலம் ஒரு ஈரிணைய அல்கஹால் தொகுதி $>$CHOH யைப் பெற்றிருத்தல் வேண்டும். ஆகையால் இதன் வடிவமைப்பு CH_3 CHOH COOH ஆகும்.

vi. மேலும் இவ்வடிவமைப்பு லாக்டிக் அமிலம் விளாவிய கந்தக அமிலத்துடன் சேர்ந்து நடக்கும் வினைக்குப் பொருந்தி வருகிறது.

$$CH_3CHOH\,COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CHO + HCOOH$$

அசெட்டால் டிஹைடு ஃபார்மிக் அமிலம்

(vii) சேர்க்கை முறையின் மூலம் இதன் வடிவமைப்பு உறுதி செய்யப்படுகிறது.

$$CH_3\text{—}CHO \xrightarrow{HCN} CH_3CHOHCN \xrightarrow{H_2O}$$

அசெட்டால்டிஹைடு அசெட்டால்டிஹைடு சயனோஹைட்ரின்

$$\longrightarrow CH_3CHOH\,COOH$$

லாக்டிக் அமிலம்

லாக்டிக் அமிலத்தில் மாற்றியம் (Isomerism of Lactic Acid)

லாக்டிக் அமிலம் மூன்று வித படிக வடிவங்களைக் கொண்டுள்ளது. இவை மூன்றும் ஒரே வடிவமைப்பைப் பெற்றுள்ளன. இவ்வகை மாற்றியங்கள் ஒளி மாற்றியங்கள் எனப்படும். அவை வலம் சுழி லாக்டிக் அமிலம் ((+) lactic acid), இடஞ்சுழி லாக்டிக் அமிலம் ((—) lactic acid), சுழிமாய் கலவை அமிலம் ($\pm$) lactic acid).

ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலம் (Hydracrylic Acid)

β-ஹைட்ராக்சி புரோப் பியானிக் அமிலம் $CH_2OH\,CH_2\,COOH$:

எத்திலீன் சயனோ ஹைட்ரினை நீராற் சிதைத்தால் இவ்வமிலம் கிடைக்கும்.

$$CH_2OH\,CH_2Cl \xrightarrow{KCN} CH_2OH\,CH_2CN \xrightarrow{H_2O}$$

எத்திலீன் குளோரோ ஹைட்ரின் எத்திலீன் சயனோஹைட்ரின்

$$CH_2OH\,CH_2\,COOH$$

ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலம்.

இயல்புகள்: இது ஒரு பாகுநிலை நீர்மம். இது லாக்டிக் அமிலத்தின் மாற்று. இது ஒரு ஓரிணைய அல்கஹால் தொகுதியைக்

கொண்டுள்ளது. இத்தொகுதி ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைந்து கார்பாக்சில் தொகுதியாக மாறுகிறது.

$$CH_2OH\ CH_2\ COOH \xrightarrow{[O]} COOH\ CH_2\ COOH$$

மலோனிக் அமிலம்
(Malonic acid)

ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலத்தை வெப்பப் படுத்தினால் ஒரு தண்ணீர் மூலக்கூறு வெளியேறி அக்ரிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. ஆகையால்தான் இது இப்பெயர் பெறுகிறது.

$$\underset{\text{ஹைட்ராக்ரிலிக் அமிலம்}}{CH_2OH\ CH_2\ COOH} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{அக்ரிலிக் அமிலம். (acrylic acid)}}{CH_2{=}CH\ COOH}$$

ஹைட்ராக்சி இருகார அமிலங்கள் (Hydroxy di basic Acids)

ஹைட்ராக்சி இரு கார அமிலங்கள் இரு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளையும், ஒன்று அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளையும் கொண்டிருக்கும்.

மாலிக் அமிலம் (Malic Acid)

ஹைட்ராக்சி சக்சினிக் அமிலம் (Hydroxy succinic acid) ($COOH\ CHOH\ CH_2\ COOH$):

இது திராட்சை, ஆப்பிள் காய் இவைகளிலிருந்து கிடைக்கிறது. ஆகையால் இப் பெயர் பெறுகிறது. (இலத்தீன் Malum-ஆப்பிள்).

தயாரிக்கும் முறை:

1. புரோமா சக்சினிக் அமிலத்தை ஈரமான வெள்ளி ஆக்சைடுடன் வெப்பப்படுத்தினால் மாலிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$\begin{array}{l} CHBr\ COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} \xrightarrow[H_2O]{Ag_2O} \begin{array}{l} CHOH\ COOH \\ | \\ CH_2\ COOH \end{array}$$

புரோமோ சக்சினிக் அமிலம், சக்சினிக் அமிலத்தைப் புரோமின் ஏற்றம் செய்வதால் கிடைக்கிறது. சக்சினிக் அமிலத்தை எத்திலீனிலிருந்து தயாரிக்கலாம். ஆகையால் இம் முறை சேர்க்கை முறையாகக் கருதப்படுகிறது.

2. அமினே சக்சினிக் அமிலத்தை (ஆஸ்பார்டிக் அமிலம்) (aspartic acid) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினல் மாலிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$COOH\,CH\,(NH_2)\,CH_2COOH \xrightarrow{HNO_2} COOH\,CHOH\,C_2H\,COOH$$

ஆஸ்பார்ட்டிக் அமிலம் மாலிக் அமிலம்

3. வணிக முறையில், மலீயிக் அமிலத்தை (Maleic acid) நீராவியுடன் அழுத்த நிலையில் வெப்பப்படுத்திப் பெறுகிறார்கள்.

$$\begin{matrix} CH\,COOH \\ \| \\ CH\,COOH \end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CHOH\,COOH \\ | \\ CH_2\,COOH \end{matrix}$$

மலீயிக் அமிலம் (Maleic acid) — மாலிக் அமிலம் (Malic acid)

4. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை, ஹைட்ரஜன் அயோடைடு மூலம் குறை ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்யும் பொழுது மாலிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$\begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{matrix} + 2HI \longrightarrow \begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH_2\text{--}COOH \end{matrix} + H_2O + I_2$$

மாலிக் அமிலத்தில் மாற்றியங்கள்
(Isomerism of Malic Acid)

மாலிக் அமிலம் சீர்மையிலடங்காக் கரி அணு ஒன்றைக் கொண்டிருப்பதால் இது (+), (—), (dl) வடிவங்களைக் கொண்டுள்ளது. இயற்கையில் கிடைக்கின்ற அமிலம் இடஞ்சுழியாக (laevo rotatory) இருக்கிறது. தொகுப்பு முறையில் உண்டாக்கப்படும் அமிலம் சுழிமாய் கலவை (racemic mixture) அமிலமாக இருக்கும். (+) டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை ஆக்சிஜன் குறைப்பதால் உண்டாகும் அமிலம் வலஞ்சுழியாக (dextro rotatory) இருக்கும்.

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ H\text{—}C\text{—}H \\ | \\ HO\text{—}C\text{—}H \\ | \\ COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} COOH \\ | \\ H\text{—}C\text{—}H \\ | \\ H\text{—}C\text{—}OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

L (+) மாலிக் அமிலம் — D (—) மாலிக் அமிலம்

D L-மாலிக் அமிலம்

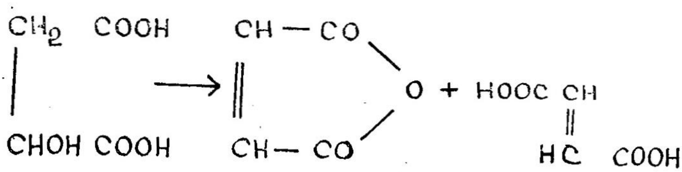
இயல்புகளும் வினைகளும் : இது நீர் கசியும் படிக வடிவப் பொருள். 100° வெப்ப நிலையில் உருகும். ஆனால் (dl)-அமிலம் ஒரு நீர் கசியும் படிக வடிவப் பொருள் அன்று. இதன் உருகு நிலை 130°. இவ்வமிலம் தண்ணீரிலும் அல்கஹாலிலும் கரையும்.

இது ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைப் போன்றும், ஒரு ஹைட்ரிக் அல்கஹாலைப் போன்றும் வினைபுரியும் தன்மை உடையது. இது ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்துடன் வினைபட ஆக்சிஜன் இறக்க முற்று சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கும்.

$$COOH\ CHOH\ CH_2COOH \xrightarrow{HI} COOH\ CH_2CH_2COOH$$

மாலிக் அமிலம் சக்சனிக் அமிலம்

மாலிக் அமிலத்தை வெப்பப் படுத்தினால், இது ஃபியூமாரிக் அமிலம், மலியிக் நீரிலி கலவையைக் கொடுக்கும்.



மலியிக் நீரிலி ஃபியூமர்ரிக் அமிலம்

மட்டாக ஆக்சிஜன் ஏற்றும் பொழுது இது ஆக்சால் அசெட்டிக் அமிலத்தை (Oxalacetic acid)க் கொடுக்கிறது.

$$\begin{matrix} CHOH-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} \xrightarrow{[O]} \begin{matrix} CO-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + H_2O$$

ஆக்சாலசெட்டிக் அமிலம்

பயன்கள் : மாலிக் அமிலம் மருத்துவத் துறையில் பேதி மருந்தாகப் பயன்படுகிறது. இது சிட்ரிக் அமிலத்திற்குப் பதிலாக ஒரு பானமாகப் பயன்படுகிறது.

டார்ட்டாரிக் அமிலம் (Tartaric Acid)

டார்ட்டாரிக் அமிலம் ஒரு இரு ஹைட்ராக்சி சக்சனிக் அமிலம். COOH CHOH CHOH COOH. இது சீர்மையிலடங்காத இரண்டு கரி அணுக்களைக் கொண்டுள்ளது. ஆகையால் இது நான்கு மாற்றுகளை (isomers)க் கொண்டிருத்தல் வேண்டும். அவைகளில்

இரண்டு ஒளி வினை புரியும் தன்மையின. அவைகள் (+), (—) டார்ட்டாரிக் அமிலங்கள். பிற இரண்டு அத்தன்மை அற்றவை (inactive forms). அவை அகத்தே சுழி முறிந்த டார்ட்டாரிக் அமிலம் (meso tartaric acid), சுழிமாய் கலவை அமிலம் (racemic acid) ஆகும்.

1. (+) டார்ட்டாரிக் அமிலம்: இது தனித்த நிலையில் (free state) கிடைக்கிறது. மேலும் அமில பொட்டாசியம் உப்பாக திராட்சை, புளி போன்ற பழங்களிலிருந்து கிடைக்கிறது. நொதித்தல் முறையில் திராட்சைச் சாற்றிலிருந்து பொட்டாசியம் அமில டார்ட்ரேட் $KHC_4H_4O_6$ சிவந்த பழுப்பு நிறமுடைய திடப் பொருளாகப் பிரிகிறது. இந்த திடப் பொருள் ஆர்கால் (argol) என்று பெயர் பெறும்.

தயாரித்தல்: ஆர்காலை கொதிக்கும் நீரில் கரைத்து (சுண்ணும்புப்பால்) கால்சியம் ஆக்சைடின் மூலம் முறிக்க வேண்டும்; இதனுல் கால்சியம் டார்ட்ரேட் வீழ்படிவு உண்டாகும். ஆனுல் சாதாரண (normal) பொட்டாசியம் டார்ட்ரேட் கரைசல் நிலையிலேயே இருக்கும்.

$$2KHC_4H_4O_6 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaC_4H_4O_6\downarrow + K_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$$

கால்சியம் டார்ட்ரேட்டைப் பிரித்தெடுத்த பின்பு, மீதமுள்ள கரைசலை கால்சியம் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும்.

$$K_2C_4H_4O_6 + CaCl_2 \longrightarrow CaC_4H_4O_6 + 2Kel.$$

இவ்வாருகக் கிடைத்த கால்சியம் உப்பை விளாவிய கந்தக அமிலத்துடன் சிதைத்து டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

$$\underset{\text{கால்சியம் டார்ட்ரேட்}}{CaC_4H_4O_6} + H_2So_4 \longrightarrow \underset{\text{டார்ட்டாரிக் அமிலம்}}{H_2C_4H_4O_6} + CaSo_4\downarrow$$

கால்சியம் சல்ஃபேட்டைப் பிரித்தெடுத்த பின்பு மீதமுள்ள கரைசலை வற்ற வைத்துப் படிக வடிவத் திடப்பொருளைப் பெறலாம்.

இயல்புகளும் வினைகளும்: (+) அமிலம் தண்ணீரிலிருந்து பெரிய பளிங்கு போன்ற (transparent) படிகமாக வீழ்படிவு அடைகிறது. தண்ணீரில் கரையும். ஈதரில் கரையாது. இதன் உருகு நிலை 170°C. இதன் நீர்க் கரைசல் (aqueous solution) முனை கொண்ட ஒளியின் தளத்தை வலப்புறம் திருப்பும் திறனைக் கொண்டது- (Dextro rotatory)

$$[\alpha]^{-0}_{D} = +12^{\circ}$$

இது ஈரடிய அமில மாகையால் இரு வகையான உப்பு களையும், எஸ்ட்டர்களையும் கொடுக்கும். அவைகளில் முக்கிய மானவை பின்வருமாறு:

HOOC—CHOH CHOH—COOK (cream of tartar) ஆர்கால் (Argol)

NaOOC—CHOH CHOH—COOK ரோசெலி உப்பு (Rochelle salt) சோடியம் பொட்டாசியம் டார்ட்ரேட்டு

(SbO) OOC—CHOH CHOH—COOK பொட்டாசியம் ஆண்டிமோனைல் டார்ட்ரேட்டு

டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை வெப்பப்படுத்தினால் பைருவிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$\begin{array}{l} CHOH\ COOH \\ | \\ CHOH\ COOH \end{array} \longrightarrow CH_3CO\ COOH + CO_2 + H_2O$$

பைருவிக் அமிலம்
(Pyruvic acid)

அதிக வெப்ப நிலையில் இது கருகி (chars) விடும். அந்தக் கரியின் மணம் எரிந்த சர்க்கரையின் மணத்தை ஒத்திருக்கும். டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைக் கந்தக அமிலத்துடன் வெப்பப்படுத் தினால், அது சிதைந்து தனிக் கார்பனையும் (Free Carbon), கரி ஈர் ஆக்சைடையும், கந்தக ஈர் ஆக்ஸைடையும் கொடுக்கும்.

இது ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் சேர்ந்து குறைந்து, முதலில் மாலிக் அமிலமாக மாறி, பின்பு சக்சனிக் அமிலமாக மாறும்.

$$\begin{array}{l} CHOH\ COOH \\ | \\ CHOH\ COOH \end{array} \xrightarrow{HI} \begin{array}{l} CHOH\ COOH \\ | \\ CH_2\ COOH \end{array} \xrightarrow{HI} \begin{array}{l} CH_2\ COOH \\ | \\ CH_2\ COOH \end{array}$$

டார்ட்டாரிக் அமிலம் — மாலிக் அமிலம் — சக்சினிக் அமிலம்

டார்ட்டாரிக் அமிலமும் அதனுடைய உப்புகளும் சிறந்த ஆக்சிஜன் ஒடுக்கிகள் ஆகும். அவைகள் வெள்ளி உப்புகளை வெள்ளியாக மாற்றும்.

(+) அமிலத்தை நீர்த்த காரங்களுடன் வெப்பப் படுத்தினால் (DL) அமிலம் கிடைக்கும். அதாவது இடவல புரி சமநிலை ஆக்கத்திற்கு (Racemisation) உட்படுகிறது.

சோதனை (Tests): (1) டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை வெப்பப் படுத்தினால் கருகிவிடும்.

(2) இது அம்மோனியாவில் கரைந்த வெள்ளி நைட்ரேட்டை வெள்ளியாகக் குறைத்து விடும்.

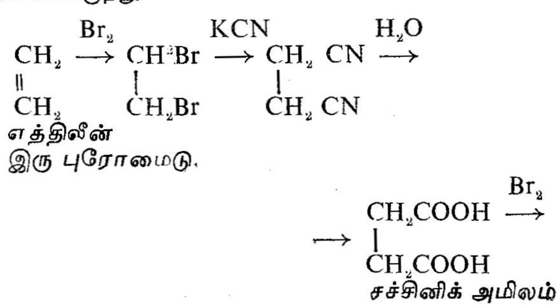
பயன்கள்: டார்ட்டாரிக் அமிலம் நுரைபானங்கள் (effervescent drinks) தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. இது சாயத் தொழிலில் (dyes) நிறமூன்றித் (mordant) தன்மையை அதிகரிக்கிறது. இது மலிவான பானங்கள் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. ரோசெலி உப்பு, ஃபேலிங் கரைசலைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. தாமிர சல்ஃபேட்டை கார ரோசெலி உப்புக் கரைசலுடன் சேர்த்தால் கரையாத தாமிரம் ஹைட்ராக்சைடாகிப் பின்பு அது அணைவாக (Complex) மாறுகிறது. டார்ட்டார் மருந்து வாந்தி எடுக்க உதவும் பொருளாகப் பயன்படுகிறது.

(—) டார்ட்டாரிக் அமிலம் (—Tartaric acid): இது இயற்கையாகக் கிடைப்பதில்லை. இது DL-அமிலத்திலிருந்து கிடைக்கிறது. இதன் வேதியல்பும், பல பௌதிக குணங்களும் (+) அமிலத்தை ஒத்துள்ளது. இது இடஞ்சுழி (Laevo rotatory).

DL-**டார்ட்டாரிக் அமிலம்** : இது சுழிமாய் கலவை அமிலம் எனவும் பெயர் பெறும். எல்லா வகை DL-அமிலங்களும் சுழிமாய் கலவைகள் (DL-mixtures) எனப் பெயர் பெறும்.

தயாரித்தல்: (+) அமிலம் தயாரிக்கப் பயன்படும் மூலக் கரைசலில் (mother liquor) இருந்தும் இதைத் தயாரிக்கலாம். (+) அமிலத்தை இட வல புரி சமநிலை ஆக்கத்திற்கு (Racemisation) உட்படுத்தியும் பெறலாம். மேலும் சேர்க்கை முறையில் இவ்வமிலத்தைப் பெறலாம். ஆனால் சேர்க்கை முறையில் தயாரிக்கப்படும் அமிலம், சுழிமாய், அகத்தே சுழிமுறிந்த அமிலங்களைக் கொண்டிருக்கும்.

(1) எத்திலீனிலிருந்து



$$\begin{array}{lcl} \text{CHBrCOOH} & \xrightarrow{H_2O} & \text{CHOH COOH} \\ | & & | \\ \text{CHBr COOH} & & \text{CHOH COOH} \end{array}$$

இருபுரோமோ சக்சனிக் அமிலம் — டார்ட்டாரிக் அமிலம்

(2) கிளை ஆக்சாலிலிருந்து :

$$\begin{array}{lclcl} \text{CHO} & \xrightarrow{HCN} & \text{CHOH CN} & \xrightarrow{H_2O} & \text{CHOH COOH} \\ | & & | & & | \\ \text{CHO} & & \text{CHOH CN} & & \text{CHOH COOH} \end{array}$$

கிளை ஆக்சால் — சயனோ ஹைட்ரின் — டார்ட்டாரிக் அமிலம்

இயல்புகள்: இது ஹெமி-ஹைட்ரேட்டாக $(C_4H_6O_6)_2\ H_2O$ வீழ்படிவு அடைகிறது. இதன் உருகுநிலை 206°. இதை (+), (—) அமிலத்தின் இலக்கமாக இணைந்த சேர்மம் (Loose compound) என்றும் கூறலாம். இது ஒளி திருப்புத் திறன் அற்றது. இதற்குக் காரணம் வெளி நடுநிலை ஆக்கமே (External Compensation). இதன் கரைசல் (+), (—) அமிலமாகச் சிதையும் தன்மைத்து. தகுந்த முறையை உபயோகித்து இதை (+), (—) அமிலமாகப் பிரிக்கலாம். இதன் வினை (+), (—) அமிலங்களை ஒத்திருக்கும்.

அகத்தே சுழிமுறிந்த டார்ட்டாரிக் அமிலம் (Meso-Tartaric Acid)

இது இயற்கையில் கிடைப்பதில்லை. (+) அமிலத்தை வெப்பப்படுத்தினால், DL-அமிலத்துடன் அகத்தே சுழிமுறிந்த டார்ட்டாரிக் அமிலமும் கிடைக்கும். இது தண்ணீரிலிருந்து செவ்வக வடிவமான படிகங்களாக வீழ்படிவு அடையும். இது மூலக்கூறகத்தே சுழிவுமுறிவதன் (Internal Compensation) காரணமாக ஒளி திருப்புத் திறன் அற்றது. சுழிமாய் கலவையைப் போன்று இதிலிருந்து (+), (—) அமிலங்களைப் பிரித்தெடுக்க முடியாது. அகத்தே சுழி முறிந்த டார்ட்டாரிக் அமிலம் இதனுடைய மற்ற மாற்றியங்களைவிடத் தண்ணீரில் அதிக அளவில் கரையும். ஆனால் மற்ற மாற்றியங்களைவிட இதன் உருகுநிலை குறைவு. உருகுநிலை 140°. இதன் வேதி இயல்பு மற்ற மாற்றியங்களைப் போன்றதே.

டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் வடிவமைப்பு (Structurc of Tartaric Acid)

(1) மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_4H_6O_6$

(2) இருவகை உப்புகளையும், எஸ்ட்டர்களையும் கொடுப்பதால் இது இரு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளைக் கொண்டிருத்தல் வேண்டும். வெப்பப்படுத்தும் பொழுது கரி ஈராக்சைடு வெளியேறுவதில்லை. ஆகையால் இரு கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளும் வெவ்வேறு கரி அணுக்களுடன் சேர்ந்திருத்தல் வேண்டும்.

(3) இது இரு - அசெட்டைல் வழிப் பொருளைத் தருவதால் இதன் மூலக்கூறில் இரண்டு—OH தொகுதிகள் இருக்கவேண்டும். இது நிலைப்புள்ள சேர்மம். ஆதலால்—OH தொகுதிகள் வெவ்வேறு கரி அணுக்களுடன் சேர்ந்திருக்கும்.

(4) மேற்கண்ட உண்மைகளிலிருந்து டார்ட்டாரிக் அமிலம் கீழ்க் கண்ட வடிவமைப்பைக் கொண்டிருக்க வேண்டும் என்று தெரிய வருகிறது.

HOOC—CHOH—CHOH—COOH

இந்த அமிலம் ஆக்சிஜன் ஒடுங்க முதலில் மாலிக் அமிலத்தையும், பின்பு சக்சினிக் அமிலத்தையும் கொடுப்பதை இவ் வடிவமைப்பு உறுதிப் படுத்துகிறது.

டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை எத்திலீனிலிருந்து ஏற்கெனவே குறிப்பிட்டபடி தொகுக்கலாம். இதன் மூலம் இதன் வடிவமைப்பு உறுதிப்படுகிறது.

சிட்ரிக் அமிலம் (Citric Acid)

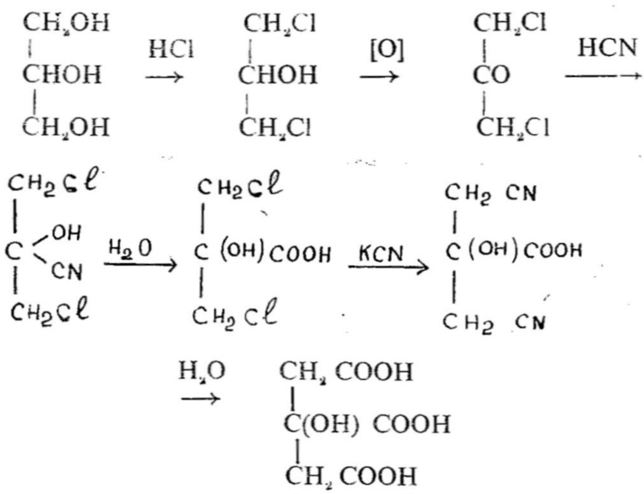
சிட்ரிக் அமிலம், **2-ஹைட்ராக்சிபுரோப்பேன் 1, 2, 3 முக்** கார்பாக்சிலிக் அமிலம், COOH CH_2 C(OH) COOH CH_2 COOH எனவும் பெயர் பெறும். இது ஒரு ஹைட்ராக்சி முக் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் ஆகும். இது தனித்த நிலையில் (Free state) ஆரஞ்சு, எலுமிச்சம் பழம் ஆகியவைகளிலிருந்து கிடைக்கிறது.

தயாரித்தல்: எலுமிச்சம் பழச் சாறிலிருந்து : எலுமிச்சம் பழத்தில் **6-10** சதம் சிட்ரிக் அமிலம் உள்ளது. எலுமிச்சங் காயின் சாற்றைக் கொதிக்க வைத்தால் அவை புரோட்டீன் போன்ற பொருள் போன்று திரிகிறது (Coagulates). அந்தக் கரைசலை வடித்து, கால்சியம் கார்பனேட்டுடன் சேர்த்து நடுநிலையாக்கினால் கால்சியம் சிட்ரேட்டு வீழ்படிவு உண்டாகும். இது வெந்நீரில் கரையாததால் இதைப் பிரித்தெடுத்து, விளாவிய கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்துச்

சிதைத்தால், சிட்ரிக் அமிலம் மீண்டும் உண்டாகும். அதோடு உண்டாகும் கால்சியம் சல்ஃபேட்டை வடிகட்டிப் பிரித்தெடுத்து விட்டு, மீதமுள்ள கரைசலைச் சூடேற்றினால், படிவவடிவமுள்ள சிட்ரிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

நொதித்தல் முறை: (Fermentation Process): சர்க்கரையைப் புளிக்க வைத்தும் சிட்ரிக் அமிலத்தைப் பெறலாம். குளுக்கோசு அல்லது சர்க்கரைக் கரைசலை, சிட்ரோ மைசிடீஸ் (Citro mycetus) என்ற பொருளைக் (Moulds) கொண்டு புளிக்க வைத்தால் கிடைக்கும் அமிலத்தை மேற்கண்டபடி கால்சியம் உப்பாக மாற்றிப் பிரித்தெடுக்கலாம். இம்முறையின் மூலம் உற்பத்திச் செலவில் 75 சதம் குறைகிறது.

தொகுப்பு முறை (Synthetic Process): சிட்ரிக் அமிலத்தைக் கிளிசராலிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு பெறலாம்.



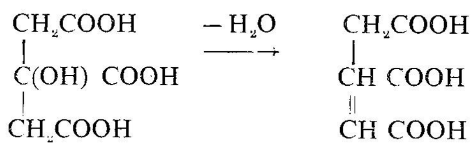
சிட்ரிக் அமிலம்

இயல்புகளும் வினைகளும் (Properties and reactions): சிட்ரிக் அமிலம் சாய் சதுரப் பட்டக வடிவத்தைக் கொண்டது. இதன் மூலக்கூறுள் ஒரு மூலக்கூறு தண்ணீரோடு படிகவடிவ மெய்தும். இது தண்ணீரிலும், அல்கஹாலிலும் கரையும். படிக வடிவ அமிலம் 130° வெப்ப நிலையில் தண்ணீரை வெளிவிடும். இதன் உருகு நிலை 153°

இது முக்கார் பாக்சிலிக் அமிலத்தைப் போன்றும், ஒரு ஹைட்ரிக் அல்கஹாலைப் போன்றும் வினைபுரியும். இது மூன்று வகை உப்புகளையும், எஸ்ட்டர்களையும். ஒரு அசெட்டைல்

வழிப்பொருளையும் கொடுக்கும். கால்சியம் உப்பு வெந்நீரைக் காட்டிலும் தண்ணீரில் அதிக அளவு கரையும். டார்ட்டாரிக் அமிலத்திற்கும் இதற்கும் உள்ள வேறுபாடு இதுவே.

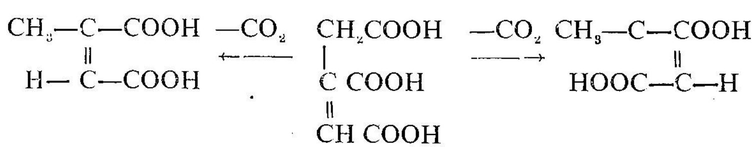
இதை 150°க்கு வெப்பப்படுத்தினால் ஒரு மூலக்கூறு தண்ணீரை வெளியேற்றி அக்கோனிட்டிக் அமிலத்தைக் (aconitic acid) கொடுக்கும்.



அக்கோனிட்டிக் அமிலம்
(Aconitic acid)

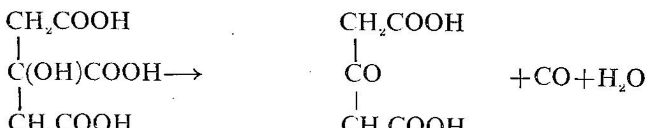
இந்த வினை மாலிக் அமிலத்தை ஃபியூமாரிக் அமிலமாக மாற்றுவது போன்றதே.

அக்கோனிட்டிக் அமிலம் எளிதில் ஒரு கரி ஈராக்சைடு மூலக்கூறை இழந்து சிட்ராக்கோனிக், மீசக்கோனிக் என்ற இரண்டு மாற்றிய அமிலங்களைக் (Isomeric acids) கொடுக்கிறது.



சிட்ராக்கோனிக் அமிலம் (citraconic acid) — அக்கோனிட்டிக் அமிலம் (Aconitic acid) — மீசாக் கோனிக் அமிலம் (Mesaconic acid)

சிட்ரிக் அமிலத்தைப் புகையும் கந்தக அமிலத்துடன் வெப்பப் படுத்தினால் அசெட்டோன் இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலம் கிடைக்கும்.



சிட்ரிக் அமிலம் — அசெட்டோன் இரு கார்பாக்சிலிக் அமிலம்.

ஆனால் டார்ட்டாரிக் அமிலம் கந்தக அமிலத்துடன் சேர்ந்து கருகிவிடும்.

ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தின் மூலம் ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்யும் பொழுது சிட்ரிக் அமிலம் முக் கார்பல்லிலிக் அமிலத் (tri carballylic acid)த்தைக் கொடுக்கும்.

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} \xrightarrow{[H]} \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

முக் கார்பல்லிலிக் அமிலம்

டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைப் போன்று இதுவும் சில உலோக ஹைட்ராக்சி வீழ்படிவுகளைத் தடுக்கிறது.

பயன்கள் : இது இனிப்புப் பொருள் தயாரிக்கும் துறையில் அமில மணத்தைக் கொடுக்கப் பயன்படுகிறது. சில சேர்க்கை முறைகளில் பானங்களைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. இது சாயத் தொழிலில் நிறமூன்றியாகப் பெரும் அளவில் பயன் படுகிறது. இரும்பு அம்மோனியம் சிட்ரேட்டு நீல அச்சுக் காகிதத்தைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. முப் பியூட்டைல் சிட்ரெட்டு (tributyl citrate) ஒரு சிறந்த கரைப்பானுகவும், வண்ண மெருகுகளிலும் (lacquers), வார்னீஷ்களிலும் இளக்கி யாகப் பயன்படுகிறது. மக்னீசியம் சிட்ரேட்டு மருத்துவத் துறையில் மலமிளக்கி (laxative) யாகப் பயன்படுகிறது.

வடிவமைப்பு : (1) சிட்ரிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_6H_8O_7$.

(2) இது மூன்று வகை உப்புகளையும், எஸ்ட்டர்களையும் தருவதால் இது மூன்று கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளைக் கொண் டிருத்தல் வேண்டும். மேலும் வெப்பப் படுத்தும் பொழுது கரி ஈராக்சைடை இழக்காததால் மூன்று கார்பாக்சிலிக் தொகுதி களும் வெவ்வேறு கரி அணுவுடன் சேர்ந்திருத்தல் வேண்டும்.

(3) இது ஓர் அசெட்டைல் (mono acetyl) வழிப் பொருளைத் தருவதால் இவ்வமிலத்தின் மூலக்கூறு ஒரு ஹைட்ராக்சி தொகுதி யைக் கொண்டிருத்தல் வேண்டும்.

(4) இது ஒளி திரும்பும் திறன் அற்றது. ஆகையால் இதில் சீர்மையற்ற (asymmetric) கரி அணு இருக்காது.

(5) மேற்கண்ட உண்மைகளிலிருந்து சிட்ரிக் அமிலம் கீழ்க் கண்ட வடிவமைப்பைப் பெற்றிருத்தல் வேண்டும் என்பது தெளி வாகிறது.

$$COOH-CH_2-C(OH)\ COOH-CH_2-COOH$$

(6) இவ்வடிவமைப்பு கிளி செராலிலிருந்து சேர்க்கை முறை யால் இதை உண்டாக்குவதிலிருந்து உறுதி செய்யப்படுகிறது.

10. அடைபடாத அமிலங்கள்
(Unsaturated Acids)

அடைபடாத அமிலங்கள் ஒலிஃபீன் (Olefin) இணைப்பை கொண்டிருக்கும். அவைகளிலுள்ள கார்பாக்சிலிக் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்து அவை ஓரடிய, அல்லது பல் அடிய (mono basic or poly basic) அமிலமாக இருக்கலாம்.

அடைபடாத ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்
(Unsaturated Mono carboxylic Acids)

அடைபடாத அமிலங்களை ஒலிஃபீனின் கார்பாக்சி வழிப் பொருளாகக் கருதலாம். (எ.டு.)

$CH_2=CH_2$	$CH_2=CHCOOH$
எத்திலீன்	அக்ரிலிக் அமிலம்
(Ethylene)	(Acrylic Acid)

இவைகள் படி வரிசை வகையை ஏற்படுத்துகிறது. அவைகளின் பொது வாய்பாடு $CnH_2n-1COOH$ இவற்றில் பெரும் பான்மையான அமிலங்கள் இயற்கையில் கிடைக்கின்றன.

பெயர்	வாய்பாடு	உ.நி.°C	கொ.நி.°C
அக்ரிலிக் அமிலம்	CH_2H_3 COOH	13	140
குரோட்டானிக் அமிலம்	C_3H_5 COOH	72	189
ஏஞ்சிலிக் அமிலம் (Angelic Acid)	C_4H_7 COOH	45	185
ஒலியிக் அமிலம் (Oleic Acid)	$C_{17}H_{33}$ COOH	16	—
ஈயூருக் அமிலம் (Erucic Acid)	$C_{21}H_{41}$ COOH	33	—

பெயரிடும் முறை (Nomenclature): இவைகளுக்குப் பொதுவான பெயர் உண்டு. I. U. P. A. C. முறைப்படி கரி-கரி இடை இரட்டைப் பிணைப்பும் கார்பாக்சிலிக் தொகுதியும் உள்ள அதிக கரி அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறில், இரட்டைப் பிணைப்பின் இடத்திற்குக் கார்பாக்சிலிக் தொகுதியைச் சார்பாகக் கொண்டு எண் கொடுக்கப்படுகிறது.

(எ.டு.)

$CH_2=CH—COOH$ — புரோப்-2-ஈனோயிக் அமிலம் (அக்ரிலிக் அமிலம்) (Prop-2-enoic acid)

$CH_3—CH=CH—COOH$ — பியூட்-2-ஈனோயிக் அமிலம் (குரோட்டானிக் அமிலம்) (But-2-enoic acid)

கரி-கரி இரட்டைப் பிணைப்பின் இடத்தைக் கிரேக்க அகர வரிசையைக் கொண்டும் குறிக்கலாம்.

$\overset{\beta}{C}H_3\overset{\alpha}{C}H=CH—COOH$	$\overset{\gamma}{C}H_3=\overset{\beta}{C}H—\overset{\alpha}{C}H_2—COOH$
$\alpha—\beta$ அடைபடா அமிலம்	β, α அடைபடா அமிலம்
($\beta—\alpha$ Unsaturated acid)	(β, α Unsaturated acid)

தயாரிக்கும் முறைகள்: (1) அடைபடாத ஆல்கஹால்கள், ஆல்டிஹைடுகள் ஆகியவற்றிலிருந்து அடைபடாத ஆல்கஹால்கள் அல்லது ஆல்டிஹைடுகளை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் அடைபடாத அமிலங்கள் கிடைக்கும். இங்கு முதலில் இரட்டைப் பிணைப்புகள் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் உருதவாறு பாதுகாத்துக் கொள்ள வேண்டும். கீழே குறிப்பிடப் பட்டுள்ள முறைப்படி அல்லைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து அக்ரிலிக் அமிலத்தை உண்டாக்கலாம்.

$$CH_2=CH—CH_2OH \xrightarrow{Br_2} CH_2Br—CHBr—CH_2OH \xrightarrow{[O]} HNO_3$$

$$CH_2Br—CHBr—COOH \xrightarrow{Zn/CH_3OH} CH_2=CH—COOH$$

அடைபடாத ஆல்டிஹைடுகளை ஆக்சிஜன் ஏற்றும் பொழுது அடைபடாத அமிலங்கள் உண்டாகின்றன. இங்கு வழக்கமான ஆக்சிஜன் ஏற்றிகளான அமிலம் அல்லது காரம் கலந்த பெர்மாங்கனேட்டு, அல்லது அமிலம் கலந்த டைக்குரோமேட்டு ஆகியவை

பயன்படா; ஏனெனில் இவை இரட்டைப் பிணைப்புகளையும் ஆக்சிஜன் ஏற்றிவிடும். இங்குப் பயன்படுவது அம்மோனியாவி லிட்ட வெள்ளிநைட்ரேட்டு கரைசலாகும். குரோட்டானல்டிஹைடு, குரோட்டானிக் அமிலமாக ஆக்சிஜன் ஏற்றமடையும்.

(2) α—β அடைபடாத அமிலங்களைத் தயாரிக்கும் பொது முறை நோவனேகல்வினை (Knoeve nagal reaction) யைப் பயன் படுத்தியதாகும். இது ஒரு ஆல்டிஹைடும், வினைபுரிமெத்திலீன் தொகுதியுள்ள ஒரு சேர்மமும் (பிரிபீன் போன்ற) கரிமக்காரப் பொருளுடனிருக்க வினைபடுவது. இது பின்வரும் இரண்டு வகைகளில் ஒரு வகையால் நடைபெறும்.

$$\text{(i)}\quad R{\cdot}CHO + 2\,CH_2(COO\,C_2H_5)_2 \longrightarrow$$

மலோனிக் எஸ்ட்டர்

$$R{-}CH{=}C(COO\,C_2H_5)_2 + H_2O$$

$$\text{(ii)}\quad R{\cdot}CHO + 2\,CH_2(COO\,C_2H_5)_2 \longrightarrow$$

$$R{-}CH\begin{cases} CH(COO\,C_2H_5)_2 \\ CH(COO\,C_2H_5)_2 \end{cases} + 2H_2O$$

முதல் (i) வினை சமான அளவில் ஆல்டிஹைடையும் ஈதைல் மலோனேட்டையும் பிரிட்டீனில் வினைப்படுத்தும் பொழுது ஏற்படுகிறது. இரண்டாவது (ii) வினை மிகையளவு ஈதைல் மலோனேட்டை பிப்பெரிடீன் (Piperidine) உடனிருக்கப் பயன் படுத்தும் பொழுது உண்டாகிறது. பொதுவாக α—β அடைபடாத அமிலம் உண்டாக்க வேண்டுமாயின் முதல் வினை முறைப் படி உண்டாக்க வேண்டும். பின்பு நீராற் பகுத்தலால் அமிலத்தை உண்டாக்கலாம். அசெட்டால்டிஹைடு மூலம் குரோட்டானிக் அமிலம் உண்டாகும் முறை வருமாறு:

$$CH_3CHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{பிரிடீன்}}$$

$$CH_3{-}CH{=}C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{(ii) HCl}]{\text{(i) KOH}}$$

$$CH_3CH{=}C(COOH)_2 \xrightarrow{150-200^\circ} CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$$

குரோட்டானிக் அமிலம்

(3) ஹைடிராக்சி அமிலங்களிலிருந்து: β ஹைடிராக்சி அமிலங்களை வெப்பப்படுத்தினால் ஒரு தண்ணீர் மூலக்கூறு வெளியேறி அடைபடாத அமிலங்கள் உண்டாகும்.

$$CH_3CHOH\ CH_2COOH \xrightarrow{Teat} CH_3CH=CH{\cdot}COOH+H_2O$$

β-ஹைடிராக்சி பியூட்ரிக் அமிலம் — குரோட்டானிக் அமிலம் (Crotonic acid)

(4) ஹாலோஜென் மாற்றீடு செய்யப்பட்டுள்ள அமிலங்களிலிருந்து: β-புரோமோ புரோப்பியோனிக் அமிலத்தை ஆல்கஹாலில் இட்ட பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைப்படுத்தினால் அக்ரிலிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$CH_2BrCH_2COOH \xrightarrow[{[-HBr]}]{AlcKOH} CH_2=CH\cdot COOH$$

β-புரோமோ புரோப்பியானிக் அமிலம் — அக்ரிலிக் அமிலம்

α—β இருபுரோமோ புரோப்பியோனிக் அமிலத்தை துத்தநாகத்துடன் காய்ச்சி வடித்தால் அக்ரிலிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$CH_2BrCHBrCOOH+=Zn \longrightarrow CH_2=CHCOOH+=ZnBr_2$$

(5) அடைபடாத மீதைல் கீட்டோன்கள் சோடியம் ஹைப்போக்குளோரைட்மூலம் அடைபடாத அமிலங்களாக ஆக்சிஜனேற்றம் உறுகின்றன.

$$R-CH=CH-CO_3 \xrightarrow{NaOCl} R-CH=CH-COOH$$

இயல்புகளும் வினைகளும் (Properties and Reactions): அடைபடாத அமிலங்கள் திட திரவ நிலைகளில் இருக்கும். சிறிய மூலக்கூறுகள் உள்ள அமிலங்கள் (lower members) தண்ணீரில் கரையும். ஆனால் கரி அணுக்களை அதிகமாகக் கொண்டுள்ள அமிலங்கள் தண்ணீரில் கரையா. இவைகள் ஒரு கார்பாக்சிலிக் தொகுதியையும், ஒலிஃபீனிக் இணைப்பையும் கொண்டிருப்பதால், இவ்விரு வகைத் தொகுதிகளின் இயல்புகளையும் இவ்வமிலங்களில் காணலாம்.

1. அமில இயல்புகள்: காரங்களுடன் சேர்ந்து உப்புகளைத் தருகின்றன.

$$CH_2=CH\ COOH + NaOH \longrightarrow CH_2=CH\ COONa$$

அக்ரிலிக் அமிலம் சோடியம் அக்ரிலேட்

இவ்வமிலங்கள் ஆல்கஹால்களுடன் சேர்ந்து எஸ்ட்டர்களையும் பாஸ்பரஸ் ஐங்குளோரைடுடன் சேர்ந்து அமிலகுளோரைடுகளையும் தரும்.

$$CH_2=CH\ COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_2=CH{\cdot}COOC_2H_5 + H_2O$$

ஈதைல் அக்ரிலேட்

$$CH_2=CH\cdot COOH \xrightarrow{PCl_5} CH_2=CHCOCl$$

அக்ரிலைல் குளோரைடு

2. ஒலி∴பினிக் இயல்புகள் : இவ்வமிலங்கள் ஒலிஃபினின் வினைகளைக் கொண்டுள்ளது.

a. குறைத்தல் வினை : அடைபடாத அமிலங்கள் வினையூக்கிகளின் மூலம் ஹைட்ரஜன் ஏற்று அடைபட்ட அமிலங்களைத் தருகின்றன.

$$CH_2=CH\ COOH + H_2 \longrightarrow CH_3{\cdot}\ CH_2\ COOH.$$

அக்ரிலிக் அமிலம் புரோப்பியோனிக் அமிலம்

b. ஹாலோஜெனுடன் வினை : இவ்வமிலங்களை ஹாலேஜெனுடன் வினைபுரிந்து இரு ஹாலேஜெனோ வழிப் பொருள்களைத் தருகிறது.

$$CH_2=CH\ COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCHCl\ COOH$$

அக்ரிலிக் அமிலம் α, β இரு குளோரோ புரோப்பியோனிக் அமிலம்

ஒலிஃபினைப் போன்று புரோமினின் வண்ணத்தை நீக்குகிறது

c. ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளுடன் வினை : அடைபடாத அமிலங்கள் ஹைடிரஜன் ஹாலைடுகளுடன் சேர்ந்து கொழுப்பு அமிலங்களின் ஒரு ஹாலோஜென் ஏறிய வழிப் பொருள்களைத் தருகின்றன. α, β, β, γ, அடைபடாத அமிலங்கள் ஹைடிரஜன் ஹாலைடுகளுடன் வினைபடும் பொழுது கார்பாக்சிலிக் தொகுதிக்கு சேய்மையில் உள்ள அடைபடாத கரியணுவுடன் ஹாலோஜென் அணு சேர்கிறது.

$$CH_2=CH\ COOH + HBr \longrightarrow CH_2Br\ CH_2\ COOH$$

β-புரோமோ
புரோப்பியோனிக்
அமிலம்

$$CH_3\ CH=CH\ COOH + HBr \longrightarrow CH_3\ CHBr\ CH_2\ COOH$$

இது மார்க்கௌனிக்காஃப் வினைக்கு முரணாக நடைபெறுகிறது. கார்பாக்சில் தொகுதியின் தூண்டல் விளைவால் (Inductive Effect) இது நடைபெறுகிறது எனலாம். கார்பாக்சில் தொகுதி எலக்ட்ரான்களை இழுத்துக் கொள்ளும் இயல்புடையது. எனவே α கரியணுவில் எதிர் மின்னூட்டமும் β கரியணுவில் நேர் மின்னூட்டமும் ஏற்படும். எதிர் மின்னூட்டமுள்ள ஹாலோஜென் அயனி β-(அல்லது சேய்மையிலுள்ள கரியணுவுடன் இணையும். எனினும் γ—δ அடைபடாத அமிலங்களில் மார்க்கௌனிக் காஃப் விதியின் படி சேர்க்கைவினை நடைபெறுவதற்கு கார்பாக்சிலிக் தொகுதியின் தூண்டல் விளைவு எட்டாததே காரணம்.

d. **ஆக்சிஜன் ஏற்றம் :** இவ்வமிலங்கள் குளிர்ந்த விளாவிய பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுடன் சேர்ந்து ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைந்து முதலில் இரு ஹைடிராக்சி அமிலங்களைத் தரும். ஆக்சிஜன் ஏற்றம் மேலும் தொடருமானால் இரட்டைப் பிணைப்பு இருந்த இடத்தில் பிளவு ஏற்படுகிறது.

$$CH_2=CH\ COOH \xrightarrow{KMno_4} CH_2OH-CHOH\ COOH \xrightarrow{[O]} CO_2 + (COOH)_2$$

கிளிசெரிக் அமிலம்.

$$CH_3-CH=CH\ COOH \xrightarrow{KMno_4} CH_3\ CHOH\ COOH$$

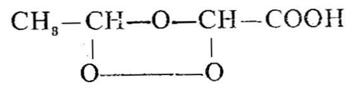
குரோட்டானிக் அமிலம் — இருஹைடிராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலம் (dibydroxy butyric Acid)

$$\xrightarrow{[O]} CH_3\ COOH + (COOH)_2$$

அசெட்டிக் அமிலம் — ஆக்சாலிக் அமிலம்

இவ்வினையின் மூலம் இரட்டைப்பிணைப்பின் இடத்தைக் கண்டு பிடிக்கமுடியும்.

e. **ஓசோனாற் பகுப்பு** (Ozonolysis) : ஓசோன் ஏற்றத்தின் மூலமும் இரட்டைப்பிணைப்பின் இடத்தைக் கண்டு பிடிக்க முடியும்.

$CH_3CH = CH\,COOH + O_3 \longrightarrow$ 

குரோட்டானிக் அமிலம்

$\xrightarrow{H_2O}$ $CH_3CHO + CHO\,COOH$

அசெட்டால்டிஹைடு   கிளை ஆக்சாலிக் அமிலம்

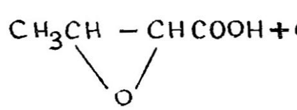
3. இரட்டைப் பிணைப்பின் இடமாற்றம் (Migration of double bond) : சில அடைபடாத அமிலங்களைக் காரங்களுடன் வெப்பப் படுத்தும் பொழுது இரட்டைப் பிணைப்பின் இடம் மாறுகிறது.

$$CH_2 = CHCH_2\,COOH \underset{}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} CH_3CH = CH\,COOH$$

பியூட் -3- ஈனோயிக் அமிலம்   பியூட் -2- ஈனோயிக் அமிலம்

4. ஆக்சிரான் வளையம் ஏற்படுதல் (Formation of oxiran-ring): சில அடைபடாத அமிலங்கள் பர்-அசெட்டிக் அமில ($CH_3COO—OH$)த்துடன் வினைபடும் பொழுது இரட்டைப்பிணைப்பு ஆக்சிரான் வளையமாக மாறுவதால் ஈப்பாக்சி வழிப் பொருள்கள் (Epoxy derivation) கிடைக்கின்றன.

$$CH_3-CH=CH\,COOH + CH_3COO-OH \longrightarrow$$

 $+ CH_3COOH$.

அடைபடாத அமிலங்களில் மாற்றியம்: இரட்டைப் பிணைப்பின்காரணமாக அடைபடாத அமிலங்களில் வடிவ மாற்றியம் (Geometrical Isomerism) [அல்லது ஒரு பக்க-மறு பக்க மாற்றியம்] [Cis-Trans Isomerism] ஏற்படுகிறது.

அக்ரிலிக் அமிலம்   Acrylic acid $CH_2 = CH\,COOH$

இந்தவகை அமிலங்களில் இதுதான் எளிய அமிலம். அல்லைல் ஆல்கஹால் அல்லது அக்ரால்டிஹைடு ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைந்து இவ்வமிலத்தைத் தரும். ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு 2-புரோமோ புரோப்பியோனிக் அமிலத்துடன்

வினைபுரிந்து அக்ரிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கும். வினைல் சயனைடு அல்லது அக்ரிலோ நைட்ரைலை (acrylonitrile) நீராற்சிதைத்தால் கிடைக்கும். அதிக அளவில் அமிலத்தைத் தயாரிக்க இம்முறை பயன்படுகிறது.

$$CH_2 = CH\,CN \xrightarrow{H_2O} CH_2 = CH\,COOH$$

நிக்கல் உப்புகள் உடனிருக்க அசெட்டிலின் கரி ஓராக்சைடு தண்ணீருடன் சேர்ந்து அக்ரிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கும்.

$$CH \equiv CH + CO + H_2O \longrightarrow CH_2 = CH\,COOH$$

அக்ரிலிக் அமிலம் நிறமற்ற ஒரு நீர்மம். இதன் கொதிநிலை 140°. இது கொதிக்கும் பொழுது மணத்தைக் கொண்டிருக்கும். தண்ணீரில் கரையும் அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட அதிக அமிலத் தன்மை வாய்ந்தது. அக்ரிலிக் அமிலத்தின் வினைகளை முன்னமேயே கண்டோம்.

அக்ரிலிக் அமிலம், மீதைல் அக்ரிலேட் எளிதில் பல படியாகும் தன்மையைக் கொண்டவை. இத்தன்மையினால் இது அக்ரிலாய்டு பிளாஸ்டிக் பொருள்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

குரோட்டோனிக் அமிலம் (Crotonic Acid) $CH_3CH = CH\,COOH$

$$\begin{array}{c} \quad CH_3 \\ \quad | \\ CH_2 = C - COOH \end{array}$$

ஐசோக்குரோட்டானிக் (Isocrotonic acid)

இது இரண்டு வடிவ மாற்றிய நிலையில் இருக்கும்.

$$\begin{array}{ccc} CH_3 - C - H & \qquad & H - C - CH_3 \\ \| & & \| \\ H - C - COOH & & H - C - COOH \end{array}$$

மாறு பக்க குரோட்டானிக் அமிலம்	ஒரு பக்க குரோட்டானிக் அமிலம்
உ. நிலை = 72°	உ. நிலை = 15°
(trans - crotonic acid)	(Cis - crotonic acid)

இது குரோட்டோன் எண்ணெயிலிருந்து கிடைப்பதால் இப்பெயர் பெறுகிறது. குரோட்டனால்டிஹைடு அம்மோனி

யாவில் கரைந்த வெள்ளி நைட்ரேட்டுடன் சேர்ந்து, ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைந்து குரோட்டோனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கும். மேலும் β- ஹைடிராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலம் சோடியம் ஹைடிராக் சைடுடன் வினைபட்டு இவ்வமிலத்தைக் கொடுக்கும். இது நிறமற்ற படிக வடிவமுள்ள திடப்பொருள். ஆனால் ஐசோக் குரோட்டானிக் அமிலம் (Isocrotonic Acid) ஒரு திரவம். இவ்விரண்டு அமிலங்களும் ஆச்சிஜன் இறக்கமுற்று n- பியூட்டிரிக் அமிலத்தையும், ஆக்சிஜன் ஏற்றம் அடைந்து ஆக்சாலிக் அமிலத்தையும், கொடுக்கும். குரோட்டானிக் அமிலம் நிலைப் புடையது. இதில் புற ஊதா (ultraviolet) ஒளியின் கதிர்படும் பொழுது நிலைப்பற்ற ஒரு பக்க மாற்று (ஐசோ குரோட்டானிக் அமிலம்) கிடைக்கும். ஒரு பக்க மாற்றை $100°$க்கு வெப்பப் படுத்தினால் மாறு பக்க மாற்றுகிடைக்கும்.

ஒலியிக் அமிலம் (Oleic Acid) $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$: இது இயற்கையில் கொழுப்பு, எண்ணெய் கிளிசெரைடுகள் (glycerides) ஆகியவைகளில் பொதிந்துள்ளது. ஒலிவ எண்ணெய் (Olive oil), தேங்காய் எண்ணெய், ஆளிவிதை எண்ணெய் (line seed oil) ஆகியவைகளில் மிகுந்த அளவில் உள்ளது.

பிரித்தெடுத்தல் (Isolation): மேற்கண்ட எண்ணெய்களை காரத்துடன் சேர்த்து நீராற் சிதைத்தால், ஒலியிக் அமிலத்தின் உப்புடன் பால்மிட்டிக் அமிலம், ஸ்டியரிக் அமிலம் ஆகிய இதர அமிலங்களின் உப்புகளும் கிடைக்கும். பின்பு இக்கார உப்புகள் ஈய உப்புகளாக மாற்றப்படுகின்றன. ஈய ஒலியேட் (Lead Oleate) மட்டும் ஈதரில் கரையும் தன்மைத்து. ஆதலால் அதை எளிதாகப் பிரித்து விடலாம். இந்த ஈய உப்பைச் சுத்தமான விளாவிய நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சிதைத்து ஒலியிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

இயல்புகள்: சுத்தமான அமிலம் நிறமற்ற எண்ணெய் ஆகும். உருகு நிலை $16°$. தண்ணீரில் கரையாது. ஆல்கஹாலிலும் ஈதரிலும் கரையும். இதைக் காற்றுப்பட வைக்கும் பொழுது ஆக்சிஜன் ஏற்றம் ஏற்பட்டு பழுப்பு நிறமாக மாறும்; பின்பு கெட்டுவிடும். இது அடைபடாத அமிலமாகையால் புரோமினின் வண்ணத்தை நீக்குகிறது. ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் பெற ஸ்டியரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

வடிவமைப்பு (Contitution):

1. மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{18}H_{34}O_2$

2. இது ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் வினைகளைக் கொடுப்பதால் இது ஒரு கார்பாக்சிலிக் (—COOH) தொகுதியைக் கொண்டிருத்தல் வேண்டும். ஆகையால் அதன் மூலக் கூறை $C_{17}\ H_{33}\ COOH$ என்று எழுதலாம்.

3. நிக்கல் உடனிருக்க 25° வெப்ப நிலையில் ஹைடிரஜனுடன் சேர்ந்து குறைந்து ஸ்டியரிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$C_{17}\ H_{33}\ COOH + H_2 \longrightarrow C_{17}\ H_{35}\ COOH$$

ஒலியிக் அமிலம் ஸ்டியரிக் அமிலம்

ஸ்டியரிக் அமிலம் 18 கரி அணுக்களைக் கொண்ட நெடுந் தொடர் அமைப்பை உடையது. ஆகையால் ஒலியிக் அமிலமும் இதே அமைப்பைக் கொண்டிருத்தல் வேண்டும்.

4. புரோமினுடன் சேர்ந்து இரு புரோமோ ஸ்டியரிக் அமிலத்தைத் தருவதால் இந்த அமிலம் ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பை கொண்டிருத்தல் வேண்டும்.

5. இரட்டைப் பிணைப்பின் இடத்தைக் கீழ்கண்டவாறு நிறுவலாம். ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தின் போது முறிவு ஏற்பட்டு ஒலியிக் அமிலம் பெலார் கோனிக் அமிலம் (Pelargonic acid) $C_8\ H_{17}\ COOH$ அசிலேய்க் அமிலம் (Azealic acid) $HOOC\ (CH_2)_7\ COOH$ ஆகியவற்றைத் தருகிறது. இவ்விரண்டு அமிலங்களும் ஒன்பது கரியணுக் களைக் கொண்டுள்ளவை. ஆகையால் இரட்டைப் பிணைப்பு மூலக் கூறின் மத்தியில் இருத்தல் வேண்டும். ஆகையால் ஒலியிக் அமிலத்தின் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்ட வாறு எழுதலாம்.

$$CH_3\ (CH_2)_7\ CH = CH\ (CH_2)_7\ COOH$$

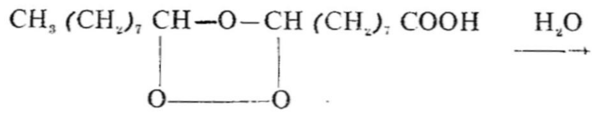
மேற்கூறப்பட்ட வினை கீழ்க்கண்டவாறு நடைபெறுகிறது.

$$CH_3\,(CH_2)_7CH = CH\,(CH_2)_7\,COOH \xrightarrow{[O]}$$

$$CH_3\,(CH_2)_7COOH + HOOC-(CH_2)_7-COOH$$

பெலார்கோனிக் அமிலம் (pelargonic acid) அசீலேய்க் அமிலம் (azelaic acid)

ஓசோன் ஏற்றத்தினாலும் இரட்டைப் பிணைப்பின் இடம் நிரூபிக்கப்படுகிறது.



ஒலியிக் அமிலத்தின் ஓசோனேடு

$CH_3(CH)_7CHO$ + $OHC(CH_2)_7COOH$

நோனேல் ஆல்டிஹைடு (Nonyal aldehyde)

ஆல்டிஹைடோ நோனுயிக் அமிலம் (Aldehydo no noic acid)

6. ஒலியிக் அமிலம் ஒரு பக்க மாறுபக்க மாற்றுகளைக் கொடுக்கும்.

$$\begin{array}{l} H-C-(CH_2)_7CH_8 \\ \quad\ \| \\ H-C-(CH_2)_7COOH \\ \qquad\quad \text{I} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3(CH_2)_7C-H \\ \qquad\qquad\ \| \\ \qquad\ \ H-C(CH_2)_7COOH \\ \qquad\qquad\quad \text{II} \end{array}$$

ஒரு பக்க　　　　மாறு பக்க

ஒலியிக் அமிலத்தின் உருகுநிலை குறைவாதலால் அதன் அமைப்பு ஒருபக்க அமைப்பு (I) ஆக இருத்தல் வேண்டும். மாறு பக்க மாற்றை (II) எலேய்டிக் அமிலம் (elaidic acid) என்று பெயர் பெறும். ஒலியிக் அமிலத்தை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் சேர்த்தால் எலேய்டிக் அமிலம் கிடைக்கும். இது நிறமற்ற திடப்பொருள். இதன் உருகு நிலை 51°.

11. ஆல்டிஹைடுறு, கீட்டோறு அமிலங்கள் (Aldehydic and ketonic Acids)

இவை கார்பாக்சிலிக் தொகுதி கொண்டுள்ள மூலக்கூறில் பிறிதொரு கார்பனைல் தொகுதியையும் பெற்றிருக்கின்றன.

ஆல்டிஹைடுறு அமிலங்கள் (Aldehydic acids) : கிளை ஆக்சிலிக் அல்லது கிளை ஆக்சாலிக் அமிலமும் (glyoxylic or glyoxalic acid) CHO·COOH, ஃபார்மைல் அசெட்டிக் அமிலமும் $CHO \cdot CH_2 COOH$ இவ்வகையில் முதலிரண்டு அமிலங்களாகும்.

1 கிளை ஆக்சிலிக் அல்லது கிளை ஆக்சாலிக் அமிலம்

i எத்தனல், கிளைக்கால், கிளைக்காலிக் அமிலம் முதலியன வற்றை நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெறச்செய்தால் இது கிடைக்கிறது.

$$CH_2OH \cdot CH_2OH \longrightarrow OHC \cdot COOH$$

ii இரட்டைக்குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தை நீராற் பகுப்புச் செய்து இது பெறப்படுகிறது.

$$CHCl_2—COOH + H_2O \longrightarrow CHO \cdot COOH + 2HCl$$

கிளை ஆக்சாலிக் அமிலத்தை நீரிலிருந்து படிகமாக்கினால், ஒரு மூலக்கூறு நீர் இத்துடன் சேர்ந்து $CH(OH)_2 COOH$ ஐக் கொடுக்கிறது. (அதாவது இருஹைட்ராக்சி அசெட்டிக் அமிலமாகிறது.) இவ்வமில நீர்க்கரைசலை ஃபாஸ்பரஸ் ஐயாக்சைடின் மேல் வெற்றிடத்தில் (in vacuo) ஆவியாக்கினால், அமில நீரிலி (anhydrous acid) கிடைக்கும்.

வினைகள் : கிளை ஆக்சிலிக் அமிலம், ஆல்டிஹைடு அமில வினைகளைத் தருகின்றன. (எ-டு) இது அம்மோனியா-வெள்ளி

நைட்ரேட்டுக் கரைசலை (ammonical silver nitrate) ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்கிறது; பைசல் ஃபைட் கூட்டுப் பொருளைக் (bisulphite Compound) கொடுக்கிறது. கிளை ஆக்சிலிக் அமிலத்தில் α-ஹைட்ரஜன் அணு இல்லையாதலால் 'இது' கன்னிசாரோ (Cannizzaro) வினைக்குட்பட்டுக் கிளைக்காலிக் (glycollic) அமிலத்தையும், ஆக்சாலிக் அமிலத்தையும் தருகின்றது.

$$2CHO{\cdot}COOH \xrightarrow{NaOH} CH_2OH{\cdot}COONa + (COONa)_2$$

உலோக - அமிலக் கலவையால், கிளை ஆக்சிலிக் அமிலம் ஆக்சிஜன் இறக்கமுற்று, டார்ட்டாரிக் அமிலத்தையும், கிளைக் காலிக் (glycollic) அமிலத்தையும் கொடுக்கின்றன.

$$CHO{\cdot}COOH \xrightarrow{[H]} CH_2OH{\cdot}COOH + \begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOH \end{array}$$

கிளைகாலிக் அமிலம் டார்ட்டாரிக் அமிலம்

கீட்டோனுறு அமிலங்கள் (Ketonic acids)

இந்தவகைச் சேர்மங்களில், அமிலத்திற்குரிய கார்பாக்சிலிக் தொகுதியும், கீட்டோனுக்குரிய —CO— தொகுதியும் இருக்கும்.

கீட்டோனுறு அமிலங்கள் $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \ldots\ldots$ கீட்டோனுறு அமிலங்கள் என வகைப்படுத்தப் பட்டிருக்கின்றன. $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \ldots\ldots$ என்பன இந்த அமிலங்களில் உள்ள கார்பானில் கரியணுவின் இடத்தைக் குறிப்பதாகும். இது கார்பாக்சில் தொகுதியுடன் இணைந்திருக்கும் கரியணுவிலிருந்து எண்ணப்படுகிறது. பின்வரும் சில அமிலங்களின் வகைபாடுகள் இதற்கு விளக்கமாக அமையும்.

$CH_3—CO—COOH$ α—கீட்டோ புரோப்பியானிக் அமிலம் (பைருவிக் அமிலம்) (Pyruvic acid)

CH_3COCH_2COOH β—கீட்டோ பியூடிரிக் அமிலம் (அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலம்)

$CH_3—CO—CH_2{\cdot}CH_2COOH$ γ—கீட்டோ வாலெரிக் அமிலம் (லீவுலிக் அமிலம்)

1. **பைருவிக் அமிலம் (Pyruvic acid)**

$$\overset{\alpha}{} CH_3 \cdot CO \cdot COOH$$

α—கீட்டோ புரோப்பியானிக் அமிலம்.

(α Keto propionic Acid)

அல்லது

பைருவிக் அமிலம்

இது கீட்டோ அமிலங்களில் மிக எளிய அமைப்புள்ள கீட்டோ அமிலமாகும்.

(i) பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுடன் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை 210°—220°C வெப்பநிலையில் சூடாக்கினுல் பைருவிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இவ்வினை பின்வருமாறு நடைபெறுகிறது என நம்பப்படுகிறது :-ஹைட்ராக்சி மலீயிக் அமிலம் I (Hydroxy maleic Acid) உண்டாகிறது; பிறகு இது (I) ஆக்சாலசெட்டிக் அமிலமாக (Oxalacetic Acid) II மாறுகிறது. இதனின்றும் HO_2 நீங்க பைருவிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} CH\ COOH \\ \| \\ C(OH)COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CO \cdot COOH \end{array}$$

I ஹைட்ராக்சி மலீயிக் அமிலம் — II ஆக்சாலசெட்டிக் அமிலம்

$$\longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot COOH \quad + CO_2$$

பைருவிக் அமிலம்.

மேற் கூறிய முறையே பைருவிக் அமிலம் பெறச் சிறந்த முறையாகும்.

(ii) α, α இரட்டைரோமோ புரோப்பியானிக் அமிலத்தை நீராற்பகுக்க இது உண்டாகிறது.

$$CH_3 \cdot CBr_2 \cdot COOH + H_2O \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot COOH + {}_2HB.$$

(iii) அசெட்டைல் சயனைடை நீராற்பகுப்புச் செய்தால் பைருவிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. அசெட்டைல் குளோரைடுடன் பொட்டாசியம் சயனைடை வினைப்படுத்தி அசெட்டைல் சயனைடைப்பெறலாம்.

$$CH_3\,COOH \xrightarrow{PCl} CH_3\,COCl \xrightarrow{KCN} CH_3\,COCN \xrightarrow{H_2O}$$

அசெட்டிக் அமிலம் — அசெட்டைல் குளோரைடு — அசெட்டைல் சயனைடு

$$CH_3\,CO\,COOH$$

பைருவிக் அமிலம்

இயல்புகள் : பைருவிக் அமிலம் நிறமற்ற நீர்மமாகும். இதன் கொதி நிலை 165°; இது அசெட்டிக் அமிலத்தைப் போன்ற மணம் உடைது. எல்லா அளவிலும் நீர், எத்தனுல், ஈதர் ஆகியனவற்றில் கரையக் கூடியது.

பைருவிக் அமிலம், 'அமிலம்', கீட்டோன் ஆகிய இரண்டின் வினைகளையும் கொண்டுள்ளது. இது உப்புகள், அமிலக்குலோரைடுகள், எஸ்ட்டர்கள் மற்ற அமில வழிப் பொருள்கள் முதலியனவற்றைக் கொடுக்கின்றது. இவை அமிலங்கட்குரிய வினைகள்.

பைருவிக் அமிலத்திலுள்ள கீட்டோ தொகுதி வினைமிக்க தொன்றுகும்; இது ஆக்சைம் (Oxime), ஃபீனைல் ஹைட்ரகோன் (Phenyl hydra gone) முதலியவற்றைக் கொடுக்கின்றன.

ஆக்சிஜன் இறக்கத்தால், பைருவிக் அமிலம் லாக்டிக் (Lactic) அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3\cdot CO\cdot COOH \xrightarrow{[H]} CH_3\cdot CHOH\cdot COOH$$

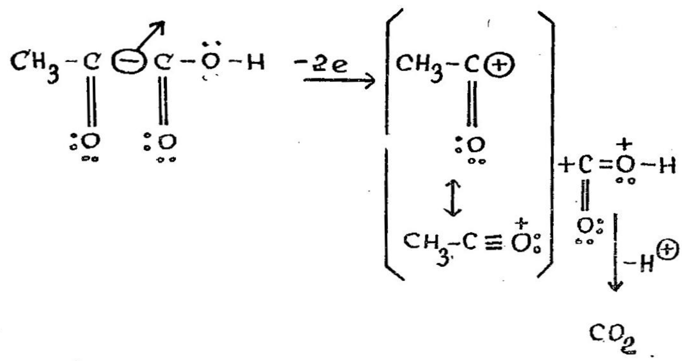
சோடியம் ரசக்கட்டின் மூலம் (Sodium amalgam) அல்லது துத்த நாகம்-அசெட்டிக் அமிலம் கலவையின் மூலம் பைருவிக் அமிலம் ஆக்சிஜன் இறக்கமுற்று லாக்டிக் அமிலத்தையும், இரு மீதைல் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தையும் தருகிறது.

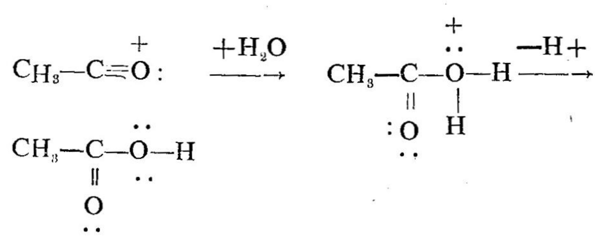
$$3\,CH_3\cdot CO\cdot COOH \xrightarrow{[H]} CH_3\cdot CH(OH)-COOH + \begin{array}{l} CH_3-C(OH)\cdot COOH \\ \quad | \\ CH_3-C(OH)\cdot COOH \end{array}$$

பைருவிக் அமிலம் அம்மோனியா கலந்த வெள்ளி நைட்ரேட்டை (Ammonical Silver Nitrate) ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்து தானும் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெற்று அசெட்டிக் அமிலமாகிறது.

$$CH_3\cdot CO\cdot COOH + [O] \longrightarrow CH_3\cdot COOH + CO_2$$

விளாவிய பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டாலும், 30% ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடாலும் இது ஆக்சிஜனேற்றப்பட்டு அசெட்டிக் அமிலத்தையும், கரி ஈராக்சைடையும் கொடுக்கிறது.





வெது வெதுப்பான நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெற்று இது ஆக்சாலிக் அமிலமாகிறது.

$$CH_3—CO—COOH + {}_4[O] \longrightarrow (COOH)_2 + CO_2 + H_2O$$

விளாவிய கந்தக அமிலத்துடன் 150°Cக்குச் சூடாக்கும் பொழுது இது கார்பாக்சிலிக் தொகுதி அகற்றப்பெற்று (decarboxylation) அசெட்டால்டிஹைடைத் தருகிறது.

$$CH_3—CO—COOH \longrightarrow CH_3—CHO + CO_2$$

மாறாக, சிறிது சூடாக்கிய அடர்கந்தக அமிலத்தால் இது (பைருவிக் அமிலம்) ஒரு மூலக்கூறு கரி ஓராக்சைடை வெளியேற்றி அசெட்டிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

α-கீட்டோ அமிலங்களை மட்டுமோ, அல்லது அவற்றின் எஸ்ட்டர்களை இன்னும் உயர் வெப்பநிலையில் (பைருவிக் அமிலம் 170°Cயிலும், ஈதைல் பைருவேட் 130°C) வெதுப்பினால் கரி ஓராக்சைடு வெளிப்படுகிறது.

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + CO$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + CO$$

கந்தக அமிலத்துடன் நடைபெறும் மேற்கூறிய இருவினைகளும் α-கீட்டோ அமிலத்திற்கே உரிய வினைகளாகும். (Characteristic).

பைருவிக் அமிலத்திலுள்ள மீதைல் தொகுதி அடுத்துள்ள கார்பனைல் தொகுதியால் வினைமிக்கதாக ஆக்கப்படுகிறது. ஆகவே பைருவிக் அமிலம், வினைமிக்க மெத்திலீன் தொகுதியைக் கொண்ட சேர்மங்களுக்கு உரித்தான பல குறுக்கும் வினைகளைத் (Condensation reaction) தருகிறது. (எ-டு) உலர்ந்த ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் (Dry hydrogen Chloride) முன்னிலையில், பைருவிக் அமிலம் 'α-கீட்டோ -γ-வேலெரோ லேக்டோன்-γ-கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை (α-Keto-γ-Valero lactone-Carboxylic acid) தருகிறது.

அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலம் (Aceto acetic acid)

β- கீட்டோ பியூட்ரிக் அமிலம்
(β- keto butyric acid)

$$CC_3\cdot \overset{\beta}{CO}\cdot \quad \overset{\alpha}{CH_2}\cdot COOH$$

இதை β- ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலத்தை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெறச் செய்து பெறலாம்.

$$CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COOH \xrightarrow{(O)} CH_3COCH_2COOH$$

இது கெட்டியான எண்ணெய் போன்ற திரவமாகும். (thick syrupy liquid). சூடாக்கினால், அசெட்டோனாகவும், கரி ஈராக்சைடாகவும் சிதைகிறது.

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2$$

இதனுடைய ஈதைல் எஸ்டரான 'ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு' ஒரு முக்கியமான தொகுப்பு வினைப்பொருளாகும் (Synthetic reagent).

ஈதைல் அசெட்டோஅசெட்டேட்டு

அல்லது

அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டர்

(ஈதைல் புரோப்பனோன்-1-காக்பாக்சிலேட்).

[Ethyl aceto acetate or Aceto acetic ester, (Ethyl propanone-1-carloxylate)]

$$CH_3—CO—CH_2—COO—C_2H_5$$

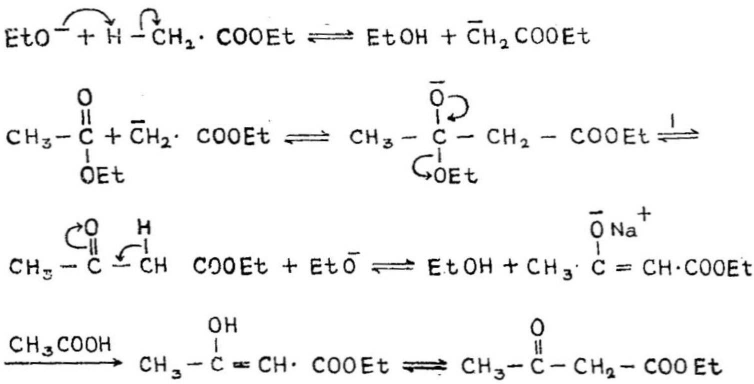
தயாரித்தல் : சோடியம் ஈதாக்சைடை வினை ஊக்கியாகப் பயன்படுத்தி இரண்டு மூலக்கூறு ஈதைல் அசெட்டேட்டைக் குறுக்கம் செய்து (condensation) அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் தயாரிக்கப்படுகிறது. 'கிளெய்சன் குறுக்கம்' (Claisen condensation) எனப்படுகின்ற இவ்வினை, 1887 ல் கிளெய்சனால் (Claisen) கண்டறியப் பட்டதொன்றாகும்.

$$CH_3\ COO\ Et + CH_3\ COO\ Et \xrightarrow{EtONa} CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO\ Et + Et\ OH$$

சுமார் 30 கிராம் எடையுள்ள கம்பி வடிவ (wire form) சோடியத்தை, ஆவிமீட்புக் குளிர்வி (reflux condenser) பொருத்தப்பட்ட குடுவையில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். சிறிதே ஈதைல் ஆல்கஹால் கலந்த, கவனமாகச் சுத்தப்படுத்திய 300 கி. அளவு எடையுள்ள ஈத்தைல் அசெட்டேட்டையும் சேர்த்துப் பின் இக்கலவையைக் கொதி நீர்த் தொட்டியின் மேல் வைத்துக் கவனமாகச் சூடுபடுத்த வேண்டும். மூன்று மணி நேரத்திற்குப் பின், சோடியம் முழுதும் கரைந்ததும் விளாவிய ஹைட்ரோக் குளோரிக் அமிலத்தை அமிலத்தன்மையடையும் வரை இக்கலவையுடன் சேர்க்க வேண்டும். பின் இதனை, சாதாரண உப்பின் தெவிட்டிய கரைசல் (saturated liquid) கொண்ட பிரிபுனலில் (Separating funnel) இட்டு நன்கு குலுக்க வேண்டும். கீழேயுள்ள நீர்ப்பிரிவை (lower aq. layer) அகற்றிவிட்டு, ஈதைல் அசெட்டோஅசெட்டேட்டும், சிறிது ஈதைல் அசெட்டேடும் கொண்ட மேலுள்ள பிரிவை எடுத்து, நீரற்ற கால்சியம் குளோரைடால் உலர்த்திப் பின் வாலை வடிக்க வேண்டும் (distilled). இவ்விரண்டு நீர்மங்களில் குறைந்த அளவு கொதி நிலை கொண்ட ஈதைல் அசெட்டேட்டு (78°) முதலில் வரும். பின்பு அழுத்தத்தைக் குறைத்து, வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் வெளிவரும்.

எத்தனால் முழுதும் நீக்கப்பட்ட ஈதைல் அசெட்டேட்டுடன் சோடியத்தைச் சேர்த்தால் வினை நடைபெறுவதில்லை. ஆனால், இத்துடன், சிறிதளவு எத்தனாலைச் சேர்த்தால், விரைந்து வினை நடைபெறுகிறது. இந்தக் 'குறுக்க வினைக்கு' சோடியம் வினைப் பொருளாகப் பயன்படுவதில்லை. ஆனால் சோடியம் ஈத்தாக்சைடு வினைப்பொருளாகப் பயன்படுகிறது என்பதை இதனால் அறியலாம்.

ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு உண்டாவதற்குப் பல வினைவழிகள் (mechanisms) கூறப்படுகின்றன. அவைகளில் ஒப்புக் கொள்ளப்பட்ட ஒரு வினைவழி பின்வருமாறு:



இப்பொழுது தொழில் முறையில், ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு பின்வருமாறு பெறப்படுகிறது :

அசெட்டோன் கரைசலில் (acetone solution) கீட்டெனை (keten) இருகீட்டெனாக (diketen) பல படியாகச் செய்து (poly merising), இதனை எத்தனாலுடன் வினைப்படுத்தினால் ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு உண்டாகிறது.

$$\underset{\text{கீட்டென் (Keten)}}{2CH_2=C=O} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2=C - O \\ \qquad\;\; | \qquad\; | \\ \quad CH_2 - C=O \end{array} \xrightarrow{C_2H_5OH}$$

$$CH_3-CO-CH_2-COO\,C_2H_5$$

ஈதைல் அசெட்டோஅசெட்டேட்டின் இயல்புகளும் வினைகளும் : ஈதைல் அசெட்டோஅசெட்டேட்டு நிறமற்ற, இனிய மணம் கொண்ட நீர்மம். கொதி நிலை 181°. நீரில் அருகிக் கரையக் கூடியது (sparingly soluble); பல கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையும்.

(i) சோடியம் ரசக்கட்டால் அல்லது வினை ஊக்கியால், இது ஆக்சிஜன் இறக்கம் பெற்று β-ஹைட்ராக்சி பியூட்ரிக் எஸ்ட்டராகிறது.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO\ C_2H_5 + 2[H] \longrightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COO\ C_2H_5$$

β-ஹைட்ராக்சி பியூட்ரிக் எஸ்ட்டர்
(β-hydroxy butyric ester)

லிதியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடால் (Lithium Aluminium Hydride), ஈதைல் அசெட்டோ அசெட்டேட்டு ஆக்சிஜன் இறக்க முற்று பியூட்டேன் 1:3-டையாலைத் தருகிறது.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2\ COO\ C_2H_5 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

பியூட்டேன் 1:3 டையால்
(Butane 1:3 diol)

(2) கீட்டோன்வினை நீராற் பகுப்பு முறை (Ketonic hydrolysis): அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரை, விளாவிய அமிலங்களுடன் (dilute acids) (எ-டு) கந்தக அமிலம் கொதிக்கச் செய்தால், அசெட்டோன் உண்டாகிறது.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \overset{H}{\vdots} COO \overset{OH}{\vdots} C_2H_5 \longrightarrow CH_3\ COCH_3 + CO_2 + C_2H_5\ OH$$

அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டர்   அசெட்டோன்

இவ்வினையில், கீட்டோன் முதன்மையான விளைபொருளாதலால், இது 'கீட்டோன் விளை(யும்) நீராற் பகுப்பு முறை' (Ketonic hydrolysis) எனக் கூறப்படுகிறது.

(3) அமிலம்விளை நீராற் பகுப்பு முறை (Acid hydrolysis): அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரை அடர்காரங்களுடன் (alkali) (அல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன்) வினைப்படுத்தினல், அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_3 - CO \overset{HO|H}{\vdots} CH_2 - COO \overset{H|OH}{\vdots} C_2H_5 \longrightarrow CH_3\ COOH + CH_3\ COOH + C_2H_5\ OH$$

(4) சோடியச் சார்புப் பொருள் உண்டாதல் (Formation of Sodio derivative): சோடியம் ஈதாக்சைடுடன், இவ்வெஸ்ட்டரை வினைப்படுத்தினல், 'சோடியோஅசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டர்' கிடைக்கிறது.

$$CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}COO\ C_2H_5 \xrightarrow{EtONa} CH_3CO\ CHNa\ COOEt$$

அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் இயங்கு சமநிலை (Tautomerism of aceto acetic ester) : அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் வேதி இயல்புகள் நெடுநாட்களாக ஒரு இக்கட்டான நிலையை ஏற்படுத்தி வந்தது; ஏனெனில், இவ்வேதியல் வினைகளை இதன் ஒரே வாய்பாடின் துணைகொண்டு விளக்க முடிவதில்லை. பிறகுதான், அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டர் இரண்டு அமைப்பில் சமநிலைக் கலவையாக (Equilibrium mixture) உள்ளது எனக் கண்டு பிடிக்கப்பட்டது.

$$CH_3{-}CO{-}CH_2COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3{\cdot}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH{\cdot}COO\ C_2H_5$$

கீட்டோ அமைப்பு ஈனல் அமைப்பு

இவ்விரு அமைப்பு ஒவ்வொன்றும், மற்றதாக எளிதில் மாறக் கூடியது. கீட்டோ அமைப்புக்கும், ஈனல் அமைப்புக்கும் இடையே உள்ள இவ்வகை இயங்கு சமநிலை, 'கீட்டோ-ஈனல் இயங்கு சமநிலை' எனக் கூறப்படுகிறது.

அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரில் இவ்விரு அமைப்புகளும் உள்ளன என்பதை இவற்றின் வினைகளால் அறியலாம்.

கீட்டோ அமைப்பை வலியுறுத்தும் வினைகள்: (1) அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர், ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலத்துடன் (hydro cyanic acid) கூட்டுச் சேர்மத்தைக் (addition compound) கொடுக்கிறது; ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் (hydroxyl amine) ஆக்சைம் (oxime) தருகிறது.

(2) ஆக்சிஜன் இறக்கத்தால், கீட்டோனிக் தொகுதி —'CO'—, 'CHOH'—ஆக மாறுகிறது. இது β-ஹைட்ராக்சி பியூட்டிரிக் அமிலத்தைக் (β-hydroxy butyric acid) கொடுக்கிறது.

(3) கீட்டோன் வினை நீராற் பகுப்பால் (ketonic hydrolysis) அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டர் அசெட்டோனைத் தருகிறது; இது, அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்டர் மூலக்கூறில் கீட்டோனிக் தொகுதி —CO—இருப்பதை உறுதிப் படுத்துகிறது.

ஈனல் அமைப்பை வலியுறுத்தும் வினைகள்: (1) அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரை அசெட்டைல் குளோரைடுடன் வினைப்

படுத்தும் பொழுது, அசெட்டைல் சார்புப் பொருள் உண்டாகிறது. இது 'OH' தொகுதி இருப்பதை உறுதிப் படுத்துகிறது.

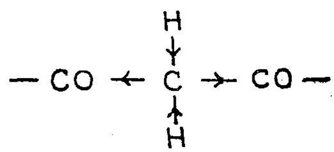
(2) அயகக் குளோரைடுடன் (Ferric chloride) இந்த எஸ்ட்டர், அதிசிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது; எனவே இது $>C=C^{l}-OH$ அமைப்பைக் கொண்டிருக்கிறது எனக் கருதலாம்.

(3) இது, ஒரு மூலக்கூறு புரோமினுடன் சேர்ந்து இரு புரோமைடை உண்டாக்குகிறது; இந்த வினை எஸ்ட்டர் மூலக்கூறில், 'அல்க்கீன் இணைப்பு' (alkene linkage) இருப்பதைக் காட்டுகிறது.

கீட்டோ, ஈனுல் அமைப்புகளைப் பிரித்தெடுத்தல்: நோர் (knorr) 1911ல், கீட்டோ ஈனுல் அமைப்புகளுள்ள சேர்மங்களை இதனின்றும் பிரித்தெடுப்பதில் வெற்றியடைந்தார். சாதாரண அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரை—78°Cக்குக் குளிரச் செய்து பின் கரிமக் கரைப்பான்களினுல் கரைத்தெடுப்பதால் கீட்டோ அமைப்புள்ள தூயதான சேர்மம் பெறப்பட்டது. சோடியோ அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரை, உலர்ந்த ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவுடன்—78°C வெப்பநிலையில் வினைப்படுத்தி ஈனுல் அமைப்புள்ள சேர்மம் பெறப்படுகிறது. இவ்விரு அமைப்புகளுக்கும் உரித்தான இயல்புகளைக் கொண்டிருப்பதை நோர் கண்டறிந்தார்.

கீட்டோ அமைப்பு	ஈனுல் அமைப்பு
i. நீண்ட, நிறமற்ற ஊசி போன்ற அமைப்புள்ளவை. உருகு நிலை —39°C	i. நிறமற்ற எண்ணெய்—78°ல் திரவநிலையில் உள்ளது.
ii. ஒளிவிலகல் எண் 1·4225	ii. ஒளிவிலகல் எண் 1·448
iii. அயகக் குளோரைடுடன் நிறவினையைக் கொடுப்பதில்லை; புரோமினுடன் வினைபடுவதில்லை.	iii. அயகக் குளோரைடுடன் அதிசிவப்பு (deep red) நிறத்தைக் கொடுக்கிறது; புரோமினுடன் சேர்ந்து, இரு புரோமைடைத் தருகிறது.

அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் தொகுப்பு முறைப் பயன்கள் (synthetic uses of acetoacetic ester): அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் வினைமிக்க மெத்திலீன் தொகுதியைப் (reactive methylene group) பெற்றிருக்கிறது. எலக்ட்ரான் கவரும் கார்பானில் தொகுதியால் உண்டாகும் எலக்ட்ரான் தூண்டல் வினையால் (inductive effect) மெத்திலீன் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இளக்கமான நிலையில் உள்ளன (loosely held); எனவே இவ்வணுக்களை மற்றத் தொகுதிகள் அல்லது அணுக்களால் இடம்பெயரச் செய்யலாம்.



சோடியம் ஈதாக்சைடுடன், அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரை வினைப்படுத்தினால், மெத்திலீன் ஹைட்ரஜன் அணுக்களை, சோடியம் அணுக்களால் ஒவ்வொன்றாக இடம் பெயர்க்கலாம்.

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COO\ Et \xrightarrow{EtONa} CH_3\cdot CO\cdot CH\ Na\cdot COO\ Et$$

இச்சோடிய வழிப்பொருள் பல்வேறு சேர்மங்களைத் தொகுக்கப் பயன்படுகிறது.

1. பதிலியிட்ட அச்செட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரைத் தொகுத்தல்

(a) **அல்க்கைல் பதிலியிட்ட எஸ்ட்டர்கள்:-** எஸ்ட்டரின் சோடிய வழிப்பொருளை, அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் வினைப் படுத்தினால், அல்க்கைல் தொகுதியால் சோடியம் வெளியேற்றப் பட்டு ஒற்றை அல்க்கைல் வழிப்பொருள் (mono-alkyl derivative) உண்டாகிறது.

$$CH_3—CO—CHNa—COO\ Et + RI \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot CHR\cdot COOEt + NaI$$

ஒற்றைஅல்க்கைல் வழிப்பொருளை, இருஅல்க்கைல் வழிப் பொருளாகப் பின்வருமாறு பெறலாம்.

$$CH_3\cdot CO\cdot CHR\cdot COOEt \xrightarrow{NaOEt} CH_3\cdot CO\cdot CNaR\cdot COOEt$$

ஒற்றை அல்க்கைல்
அசெட்டோ அசெட்டிக்
எஸ்ட்டர்

$$\xrightarrow{R^1I} CH_3\cdot CO\cdot CRR'\cdot COOEt$$

இரு அல்க்கைல் அசெட்டோ
அசெட்டிக் எஸ்ட்டர்

(b) அசைல் பதிலியிட்ட எஸ்ட்டர்கள் (Acyl substituted esters): எஸ்ட்டரின் சோடிய வழிப்பொருளை, அசைல் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தினால், அசைல் வழிப்பொருள்கள் உண்டாகின்றன.

$$CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot COOEt + RCOCl \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot \underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{\underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH}}}\cdot COOEt$$

அசைல் அசெட்டோ
அசெட்டிக் எஸ்ட்டர்

2. கீட்டோன்கள்: அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரை விளாவிய அமிலத்துடனோ அல்லது விளாவிய காரக்கரைசலுடனோ (dilute aqueous alkali) சேர்த்து நீராற்பகுத்தால் அசெட்டோன் உண்டாகிறது.

$$CH_3COCH_2 \,\vdots\, CO \,\vdots\, OEt \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + EtOH$$
$$\quad H \,\vdots\, O \,\vdots\, H$$

இவ்வகை நீராற்பகுப்பு, கீட்டோன் வினை நீராற் பகுப்பு எனப்படுகிறது.

இதைப் போலவே, ஒற்றை அல்லது இரு அல்க்கைல் அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டர்களை கீட்டோன் வினை நீராற் பகுப்புச் செய்தால், CH_3COCH_2R அல்லது $CH_3CO\ CHRR'$ வகைக் கீட்டோன்கள் உண்டாகின்றன.

$$CH_3COCH(CH_3) \,\vdots\, CO \,\vdots\, OEt \longrightarrow CH_3COCH_2CH_3 + CO_2 + EtOH$$
$$\quad H \,\vdots\, O \,\vdots\, H$$

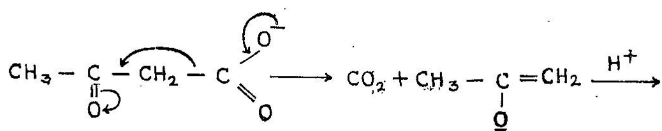
மீதைல் அசெட்டோ-
அசெட்டிக் எஸ்ட்டர்

மீதைல் ஈதைல்
கீட்டோன்

$$CH_3COC(CH_3)_2 \vdots CO \vdots OEt \longrightarrow CH_2COCH(CH_3)_2 + CO_2 + EtOH$$
$$\quad H \vdots O \vdots H$$

இருமீதைல் அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் — மீதைல் ஐசோஃபுரொப்பைல் கீட்டோன்

கீட்டோன்விளை நீராற்பகுப்பின் வினைவழி முறையை அறுதியிட்டுக் கூற இயலாவிடினும் பின்வருமாறு நடைபெறும் எனலாம்.



$$CH_3—C=CH_2 \rightleftharpoons CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$$
$$\quad\quad | $$
$$\quad\quad OH$$

3. அமிலம் விளை நீராற்பகுப்பு (Acid hydrolysis): அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரை ஆல்கஹால் சேர்த்த அடர் காரத்துடன் (alcohoic potash) கொதிக்கச் செய்தால் அசெட்டிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இம் முறையில் அமிலம் உண்டாவதால் இது 'அமிலம் விளை நீராற் பகுப்பு (Acid hydrolysis) எனப்படுகிறது.

$$CH_3\cdot CO \vdots CH_2\ CO \vdots OEt \longrightarrow CH_3COOH + CH_3COOH + EtOH$$
$$HO \vdots H \quad HO \vdots H$$

அல்க்கைல் பதிலியிட்ட அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டர்களை மேற்கூறிய 'அமில நீராற் பகுப்பு'ச் செய்தால் அல்க்கைல் பதிலியிட்ட அசெட்டிக் அமிலங்கள் (alkyl substituted acetic acids) RCH_2COOH $RR'CH COOH$ உண்டாகின்றன.

$$CH_3CO \vdots CH(CH_3)CO \vdots OEt \longrightarrow CH_3COOH + CH_3CH_2COOH + EtOH$$
$$HO \vdots H \quad HO \vdots H$$

மீதைல் அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் — புரோப்பியானிக் அமிலம்

$$CH_3COC(CH_3)_2COOEt \longrightarrow CH_3COOH + (CH_3)_2CH COOH + EtOH$$

இருமீதைல் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் — ஐசோ பியூட்டிரிக் அமிலம்

4. இரட்டைக்கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்: சோடியோ அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரை, ஹாலோஜென் பதிலியிட்ட எஸ்ட்டருடன் வினைப்படுத்தி, அமில வினை நீராற்பகுத்தால் இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைப் பெறலாம். (எ-டு) ஈதைல் குளோரோ அசெட்டேட்டிலிருந்து சக்சினிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

ஈதைல் குளோரோப் புரோப்பியனேட்டிலிருந்து குளூட்டாரிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

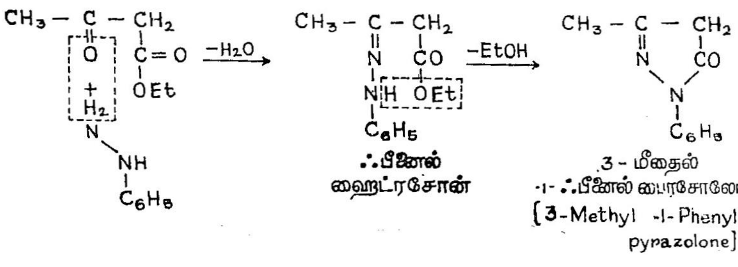
$$CH_3—CO—CH\ Na—COOEt + Cl\ CH_2—CH_2—COOEt \longrightarrow$$

$$CH_3—CO—\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_2—CH_2—COOEt}{CH}—COOEt \xrightarrow[\text{நீராற் பகுப்பு}]{\text{அமில}} \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_2—CH_2—COOH}{CH_2—COOH}$$

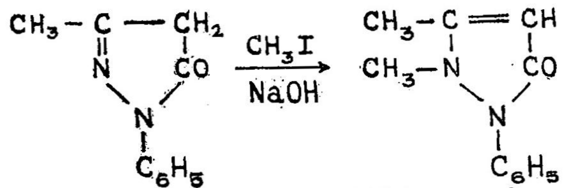
குளூட்டாரிக் அமிலம்

5. பல்விதக் கண்ணி வளையச் சேர்மங்களின் தொகுப்பு (synthesis of heterocyclic compounds) : அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர், நைட்ரஜன் கொண்ட சேர்மங்களுடன் [எ-டு : அம்மோனியா, அமீன், ஹைட்ரசீன் (hydrazine), ஃபினைல் ஹைட்ரசீன் (phenyl hydrazine)] சேர்ந்து பல்விதக் கண்ணி வளையச் சேர்மங்களை (heterocyclic compounds) கொடுக்கின்றது.

எஸ்ட்டரையும், ஃபினைல் ஹைட்ரசீனையும் குறுக்கம் செய்து (condensation) பெறப்பட்ட, ஃபீனைல் ஹைட்ரசோனை சூடுபடுத்தினல் பைரசோல் (pyrazole) வழிப்பொருள் உண்டாகிறது.



3-மீதைல் -1-பீனைல் பைரசோலோனை மீதைல் அயோடைடுடன் காரக்கரைசலில் கொதிக்கச் செய்தால், 'ஆண்ட்டிப் பைரின்' (antipyrine) (உடம்பின் வெப்பநிலையைக் குறைக்கும் மருந்து) கிடைக்கிறது.



ஆன்ட்டிபைரின்
[2,3 இரு மீதைல்
1- ஃபீனைல் பைரசோலோன்

மேலும் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரிலிருந்து பிரிடின் (pyridine), பிரோல் (pyrrole), ஃபியூரான் (furan) வழிப்பொருள்களைப் பெறலாம்.

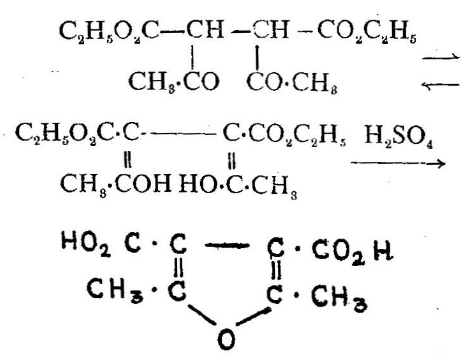
அசெட்டோஅசெட்டிக் எஸ்ட்டரிலிருந்து ஃபியூரன் வழிப் பொருளைப் பின்வருமாறு பெறலாம்.

$$2CH_3—CO—CHNa—COOC_2H_5 + I_2 \longrightarrow 2NaI$$

$$+ CH_3·CO·CH·CO_2C_2H_5$$
$$|$$
$$CN_3·CO·CH·CO_2C_2H_5$$

இரு அசெட்டோ சக்சினிக்
எஸ்ட்டர்

இரு அசெட்டோ சக்சினிக் எஸ்ட்டரை (diaceto succinic ester) விளாவிய கந்தக அமிலத்துடன் சூடாக்கினால், *2:5* இரு மீதைல் ஃபியூரான் — *3:4* இருக்கார்பாக்சிலிக் அமிலம் (*2:5*—dimethyl furan *3:4* dicarboxylic acid) உண்டாகிறது.



லீவுலிக் அமிலம் (Laevulic acid) (γ-கீட்டோ வேலெரிக் அமிலம் β-அசெட்டைல் புரோப்பியானிக் அமிலம்):

இது ஒரு γ-கீட்டோ அமிலம். அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரிலிருந்து இது பின் வருமாறு பெறப்படுகிறது.

$$CH_3-CO-CHNa-COOEt + ClCH_2\ COOEt \longrightarrow$$

சோடியம் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர். — ஈதைல் குளோரோ அசெட்டேட்டு.

$$NaCl + CH_3{\cdot}CO{\cdot}\begin{array}{l} CH_2{\cdot}COOEt \\ | \\ CH{\cdot}COOEt \end{array} \xrightarrow[\text{நீராற் பகுப்பு}]{\text{கீட்டோனிக்}}$$

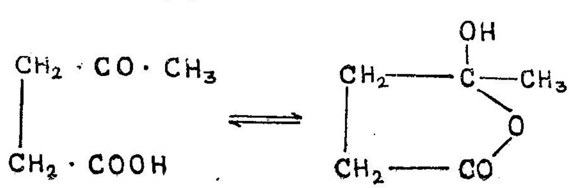
$$CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$$

லீவுலிக் அமிலம்.

2. ஹெக்சோஸ் சருக்கரையை (hexose sugar), குறிப்பாக லீவுலோசை (Laevulose) அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சூடாக்கி லீவுலிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3\ CO\ CH_2\ CH_2\ COOH + HCOOH + H_2O$$

லீவுலிக் அமிலம் படிக வடிவத் திடப்பொருள். உருகுநிலை 34°. நீர், ஈதைல் ஆல்கஹால், ஈதர் ஆகியனவற்றில் நன்கு கரையக் கூடியது. இது கீட்டோனாகவும் (ஆக்சைமைத் தருகிறது), அமிலமாகவும் (எஸ்ட்டரைத் தருகிறது) செயல்படுகிறது. மாறாக, லீவுலிக் அமிலத்தின் பல வினைகள் இது லாக்டால் அமைப்பாக (lactol form) (ஹைட்ராக்சி லாக்டோன்) இருப்பதைக் காட்டுகிறது.



12. இரட்டை ஒலி.ஃ.பீன்கள் அல்லது இரட்டை ஆல்கீன்கள்
(Diolefins or Dialkenes)

இரு இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ள ஹைட்ரோகார்பன்களை இரட்டை ஒலிபீன்கள் அல்லது இரட்டை ஆல்கீன்கள் என்று அழைக்கின்றோம். அவ்வாறு இரு இரட்டைப்பிணைப்புகள் உள்ள சேர்மங்களை மூன்று விதமாகப் பிரிக்கலாம்.

(1) தனித்தனியே இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ள அடைபடாத சேர்மங்கள்.

(2) அடுத்தடுத்து இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ள அடைபடாத சேர்மங்கள்.

(3) ஒன்றுவிட்டு ஒன்று இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ள அடைபடாத சேர்மங்கள்.

தனித்தனியே இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ள அடைபடாத சேர்மங்கள்
(Unsaturated Compounds with isloted double bonds)

இவ்வகையில் சேரும் சேர்மங்களில் இரு இரட்டைப்பிணைப்புகளும் இரண்டு அல்லது மூன்று கரியணுக்களால் பிரிக்கப் பட்டிருக்கும். சான்றாக 1:5 ஹெக்சாடையீனைக் கூறலாம் *(1:5* Hexadiene*)*

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

1:5 ஹெக்சாடையீன்

அவை இரு இரட்டைப்பிணைப்புகளை உடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் காட்டும் வினைகளைத் தருகின்றன. எனவே அவை H_2, Br_2, HBr முதலியவற்றைக் கவர்கின்றன.

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} Br{\cdot}CH_2-CH{\cdot}Br-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$$

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3{\cdot}CHBr{\cdot}CH_2-CH_2-CHBr-CH_3$$

அடுத்தடுத்து இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளுள்ள அடைபடாத சேர்மங்கள் :

(Unsaturated compounds with cumulated double bonds)

இவ்வகையில் சேரும் சேர்மங்களில் அடுத்தடுத்துள்ள கரியணுக்கள் இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்டிருக்கும். சான்று:

$$CH_2=C=CH_2$$

அல்லீன் அல்லது புரோப்பாடையீன் (Allene or Propadiene)

$$CH_3-CH=C=CH_2$$

1,2-புயூட்டாடையீன்

(1,2-Butadiene)

இவற்றுள்ள அல்லீனே முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது ஆகும். இரு புரோமோ புரொபலீன் மீது (Dibromo propylene) துத்தநாகம் வினைபுரிய இதைப் பெறலாம்.

$$CH_2=CBrH_2CBr \xrightarrow{Zn} CH_2=C=CH_2$$

இருபுரோமோ புரொபிலீன் (Dibromo propylene) → அல்லீன் (Allene)

அண்மையில் அசெட்டிலீனிலிருந்து அணு இடமாற்றத்தின் மூலம் அல்லீன்கள் உண்டாக்கப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு:

$$CH\equiv C-CH_2COOH \xrightarrow[40^\circ C]{aq{\cdot}K_2CO_3} CH_2=C=CH{\cdot}COOH$$

அல்லீன் ஒரு வாயுப்பொருள். கொ. நி. —32C°. புரோமினுடன் இது வினைபட்டு 1:2,2:3 நாற்புரோமோ புரோப்பேன் (1:2,2:3 Tetra bromo propane)க் கொடுக்கின்றது.

$$CH_2=C=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_2Br\cdot CBr_2—CH_2Br$$

1:2, 2:3 நாற்புரோமோ புரோப்பேன்

கந்தக அமிலத்துடன் இது அசெட்டோனைத் தருகின்றது.

$$CH_2=C=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COCH_3$$

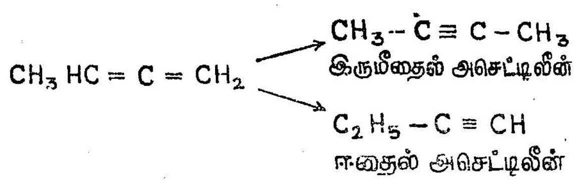
அசெட்டோன்

ஈதரில் கரைந்த சோடியத்துடன் வினைபடும் பொழுது புரோப்பைனுடைய சோடியவழிப் பொருளை (Sodio derivative of propine)க் கொடுக்கின்றது.

$$CH_2=C=CH_2 \xrightarrow{Na} CH_3\cdot C\equiv C\cdot Na$$

பொதுவாக அடுத்தடுத்த இரட்டைப்பிணைப்பு அமைந்த சேர்மங்கள் நிலையற்றனவாய் உள்ளன. அவை இடமாற்றத் (Rearrangement) திற்குட்பட்டு முப்பிணைப்புகளை (Triple bond)க் கொண்ட ஹைட்ரோக் கார்பன்களைத் தருகின்றன.

இவ்வாறு 1:2-பியூட்டாடையீன் இருமீதைல் அசெட்டிலீனாக (Dimethpyl Acetylene) மாறுகின்றது அல்லது ஈதைல் அசெட்டிலீனாக மாற்றம் அடைகின்றது.



அல்லீன் வகைப்பிணைப்பை நீட்டிய சேர்மம் குமிலீன் வகை (Cumulene System): இதில் எளிய வகைச் சேர்மம் பியூட்டாட்ரையீன் (Butatriene). இது, 1:4 இருபுரோமோ பியூட்—2—ஐன் (1:4 Dibromo Bute—2—Yne) விருந்து துத்தநாகம் மூலமாக புரோமினை அகற்றுவதன் மூலம் பெறப்படுகின்றது.

$$CH_2Br-C\equiv C-CH_2Br \xrightarrow{Zn} CH_2=C=CH_2$$

1:4 இரு புரோமோ பியூட்—2—ஐன்   பியூட்டாட்ரையீன் (Butatriene)

ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளுள்ள அடைபடாத சேர்மங்கள்

(Unsaturated compounds with conjugated double bonds)

ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளுள்ள ஒலிபீன்களே மிகவும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை ஆகும். அவை இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளை ஒன்று விட்டு ஒன்றாகப் பெற்றுள்ளன.

1 : 3—புயூட்டாடையீன் இவ்வகையைச் சேர்ந்ததாகும்.

$$CH_2=CH-CH=CH_2$$

(1 : 3—Butadiene)

2-மீதைல்—1 : 3—புயூட்டாடையீன் அல்லது ஐசோப்ரீன் (2—Methyl—1 : 3—Butadiene) or (Isoprene)

1 : 3 —புயூட்டாடையீன் :

1 : 3 —பியூட்டாடையீனை அசெட்டிலீனிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கலாம்.

$$2CH\equiv CH \xrightarrow[HgSO_4]{\text{நீர்த்த } H_2SO_4} 2CH_3CHO \xrightarrow{NaOH}$$

$$\underset{\text{ஆல்டால்}}{CH_3CHOH{\cdot}CH_2CHO} \xrightarrow{\text{ஆக்சிஜனிறக்கம்}} CH_3CHOH{\cdot}CH_2OH \xrightarrow[-2H_2O]{+2H_2SO_4}$$

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

1 : 3—பியூட்டாடையீன்.

மற்றொரு முறையில் 1 : 3 புயூட்டாடையீனை புயூட்டேன் புயூட்டீன் ஆகியவற்றிலிருந்து வினை ஊக்கியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுவதன் மூலம் பெறலாம்.

ஐசோப்ரீன் (Isoprene):

இதை ரப்பரை (Rubber) உலர் வடித்துப் பகுத்தல். (dry distillation) மூலம் தயாரிக்கலாம்.

இது ஒரு நீர்மம். கொ. நிலை : 34°C

(1) 1 : 3—புயூட்டாடையீனின் வினைகள் (Reactions of 1 : 3-Butadiene) :

எல்லா இரட்டை ஒலிஃபீன்களும் இரட்டைப் பிணைப்பு கட்குரிய வினைகளைத் தருகின்றன வென்றாலும், 1 : 3 பியூட்டாடையீன் (ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டது) மாறுபட்ட முறையில் வினை புரிகின்றது. புரோமின் நீரை (Bromine-water) 1 : 3 புயூட்டாடையீனுடன் சேர்க்கும் பொழுது 1,4 ஆகிய கரியணுக்களோடு புரோமின் சேர்ந்து 1 : 4 கூட்டுச் சேர்மத்தைத் தருவதோடன்றி, முன்பிருந்த இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளும் நீங்கி வேறொரு புதிய இடத்தில் அதாவது 2, 3 ஆகிய கரியணுக்களுக்கிடையில் ஒரு புது இரட்டைப் பிணைப்பு ஏற்படுகின்றது.

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2} + Br_2$$

$$\longrightarrow CH_2Br \cdot CH=CH-CH_2 \cdot Br$$

1 : 4 கூட்டுச் சேர்மம்

1 : 4 இரு புரோமோ புயூட்டீன்-2

இவ்விதமான சேர்க்கையை 1 : 4 சேர்க்கை என்பர் (1 : 4 addition). அவ்வழியே கிடைக்கும் சேர்மத்தை 1 : 4 கூட்டுச் சேர்மம் என்பர் (1 : 4 addition compound).

(2) 1 : 3-புயூட்டாடையீனின் பலபடியாகும் வினை (Polymerisation of 1 : 3-Butadiene) :

ஒன்று விட்டு விட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளுள்ள சேர்மங்கள் பலபடியாகும் வினையைப் பெற்றுள்ளன. இவ்வாறு 1 : 3 பியூட்டாடையீனும் மற்ற 1 : 3 பியூட்டாடையீன் மூலக்கூறுகளோடு சேர்ந்து பலபடி (polymer)ஐத் தருகின்றது. அப்பலபடியானது அதிக மூலக்கூறு எடையைக் கொண்டிருக்கும். பியூட்டாடையீனின் பலபடியானது இயற்கையில் கிடைக்கும் ரப்பரை ஒத்துள்ளது. 1 : 3 பியூட்டாடையீனின் பலபடியாகும் வினைவழி முறையானது 1 : 4 சேர்க்கையினை ஒத்துள்ளது.

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \overset{(+)}{C}H_2-CH=CH-\overset{(-)}{C}H_2$$

$$+$$

$$\overset{(-)}{C}H_2-CH=CH-\overset{(+)}{C}H_2$$

$$\downarrow$$

$$\overset{(+)}{C}H_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-\overset{(-)}{C}H_2$$

முடிவில் பெரியதொரு மூலக்கூறு நீளவடிவில் (long chain molecule) கிடைக்கின்றது. இம்முறையானது ரப்பரைச் செயற்கை முறையில் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றது.

(3) உடனிசைவும் 1 : 3 பியூட்டாடையீனும் :
(Resonance and 1 : 3 Butadiene)

பௌதிக அளவெடுப்புகள், பியூட்டாடையீனுடைய இரட்டைப் பிணைப்புகளும் ஒற்றைப் பிணைப்புகளும் உண்மையான ஒற்றை இரட்டைப் பிணைப்புகளல்ல என்பதைக் காட்டுகின்றன. ஏனெனில் 1 : 3 பியூட்டாடையீனிலுள்ள ஒற்றைப் பிணைப்பின் நீளம் மற்ற சேர்மங்களிலுள்ள ஒற்றைப் பிணைப்பின் நீளத்தை விடக் குறைந்தும், இரட்டைப் பிணைப்பின் நீளமானது மற்ற சேர்மங்களிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பின் நீளத்தைக் காட்டிலும் அதிகமாகவும் உள்ளன. எனவே 1 : 3 பியூட்டாடையீனில் உடனிசைவு உள்ளது என்று கண்டறியப்பட்டது. அவ்வுடனிசைவு உருவங்கள் (Resonance structures) கீழே தரப்பட்டுள்ளன:

$$\underset{}{\overset{1}{C}H_2}=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2$$

I

$$\underset{1}{\overset{(+)}{C}H_2}-\underset{2}{CH}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{\overset{(-)}{C}H_2}$$

II

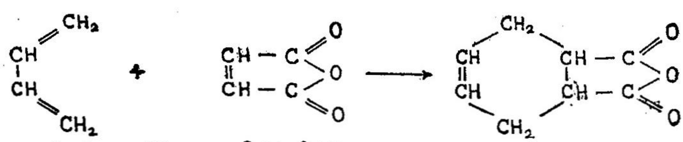
$$\underset{1}{\overset{(-)}{C}H_2}-\underset{2}{CH}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{\overset{(+)}{C}H_2}$$

III

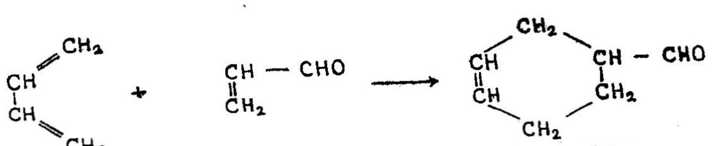
II-லும் III-லும் எலக்ட்ரான்கள் மாற்றியமைக்கப்பட்டுள்ளன. அவ்வுருவ அமைப்புகள் 1 : 4 சேர்க்கைக்கு வழிவகுக்கின்றன என்பது கண்கூடாகத் தெரிகின்றது.

(4) டியல்ஸ் ஆல்டர் வினை (Diel's - Alder - reaction)

1 : 3 பியூட்டாடையீனும் அதேமாதிரி உருவ அமைப்புகள் கொண்ட டையீன்களும், அடைபடாத ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், எஸ்ட்டர்கள், குயினேன்கள் (quinones), நீரிலிகள் (anhydrides) ஆகியவற்றுடன் சேர்ந்து குறுக்கும் வினை (condensation reactions)களைத் தருகின்றன. அச்சேர்மங்களை டையீன் கவர் பொருள் (Dienophiles) என்றும் அம்முடிவுப் பொருள்களை ஒட்டு (adduct) என்றும் கூறுவர். ஆட்டோ டியல்ஸ் (Oho diels) என்பவரும் குர்ட் ஆல்டர் (Kurt Alder) என்பவரும் சேர்ந்து 1928-ல் இவ்வினையைக் கண்டதற்கு நோபெல் பரிசைப் பெற்றனர். எனவே இவ்வினையை அவர்கள் பெயரிட்டே அழைக்கின்றனர்.



1; 3 பியூட்டாடையீன் (டையீன்) — மலீயிக் நீரிலி (டையீன் கவர் பொருள்) (Dienophile) — நால் ஹைட்ரோ ப்தாலிக் நீரிலி (ஒட்டு) (Adduct)



1: 3 பியூட்டாடையீன் (டையீன்) — அக்ரோலின் (Acrolin) டையீன் கவர் பொருள் — நால் ஹைட்ரோ பென்சால் டிஹைடு (Tetrahydro benzaldehyde) (ஒட்டு)

டியல்ஸ் ஆல்டர் வினையைப் பயன்படுத்தி கேட்ஸ் (Gates) என்பவர் மார்ஃபைனைத் (morphine) தொகுப்பு முறையில்

உண்டாக்கினர். அதேபோல் வுட்வார்டு (Wood ward) கார்ட்டி சோனைத் தயாரித்தார்.

மேலும் இதே வினை ஸ்டைரீனைத் (styrene) தயாரிக்கவும் பயன்படுகின்றது.

ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்ட சேர்மங்களின் வினை

ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்புள்ள ஹைட்ரோ கார்பன்களுடன் ஹாலோஜென்கள், ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள் முதலியவற்றைச் சேர்க்கும் பொழுது 1:4 கூட்டுச் சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. பியூட்டிலீனை ஹைட்ரஜன் ஏற்றத்திற்கு உட்படுத்தும் பொழுது அது ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் அடைவதில்லை. ஆனால் பியூட்டா டையீனை ஹைட்ரஜனேற்றத்திற்கு உட்படுத்தும் பொழுது அது 2-பியூட்டினைத் தருகின்றது.

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

[வினை ஊக்கியின் முன்னிலையில் மட்டும்]

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{2H} CH_3-CH=CH\cdot CH_3$$

2-பியூட்டீன்
(2-Butene)

மேற்கூறியது போலவே 1:3 பியூட்டாடையீன் கீழ்க்காணும் வினைகளைத் தருகின்றது. இவ்வினைகளின் வழியே 1:4 கூட்டுச் சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன.

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow Br\,CH_2\cdot CH=CH\cdot CH_2Br$$

$$CH_3-CH=CH-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow Br-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-CH_2Br$$

ஆனால் மேற்கண்டவினைகளில் 1:2 கூட்டுச் சேர்மங்களும் கிடைக்கின்றன. மியூக்கோனிக் அமிலத் (Muconic acid)துடன் புரோமினையும் ஹைட்ரஜனையும் சேர்க்கும் பொழுது கீழ்க்கண்ட வினைகளைத் தருகின்றது.

$$HOOC—CH_2·CH=CH—CH_2—COOH$$

1:4 கூட்டுச் சேர்மம்

$$\uparrow H_2$$

$$HOOC·CH=CH—CH=CH·COOH$$

மியூக்கோனிக் அமிலம்

$$\downarrow Br_2$$

$$HOOC—\underset{Br}{CH}—CH=CH·\underset{Br}{CH}—COOH$$

1:4 கூட்டுச் சேர்மம்

$$+$$

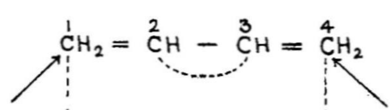
$$HOOC—\underset{Br}{CH}—\underset{Br}{CH}—CH=CH·COOH$$

1:2 கூட்டுச் சேர்மம்

இவ்வாறு *1:3* பியூட்டாடையீனின் *1:4* கூட்டுச்சேர்மம் தரும் வினையை விளக்க தீல் (Thiele) என்பவர் ஒரு கொள்கையை வெளியிட்டார். அதற்கு குறைப்பிணைப்புக் கொள்கை (theory of partial valency) எனப்பெயர். அவரது கொள்கைப்படி அடைபடாத கரியணுக்கள் (இரட்டைப் பிணைப்புகளால் இணைக்கப்பட்டவை) தம்முடைய எல்லா வினைமை நாட்டத்தையும் (chemical affinity) உபயோகிப்பதில்லை. எனவே அவை மிஞ்சிய வினைமை நாட்டத்தைக் (Partial affinity) கொண்டிருக்கும். அதையே குறைப்பிணைப்பு இயல்பு (Partial valency) என்கிறோம். சான்றாக *1:3* பியூட்டாடையீனில் *1, 2, 3, 4* ஆகிய எல்லா கரியணுக்களும் அடைபடாதவையே. தீலின் கொள்கைப்படி குறைப்பிணைப்பு இயல்பை அவை பெற்றிருக்க வேண்டும்.

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}—\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$$

அடுத்தடுத்துள்ள கரியணுக்களின் குறைப்பிணைப்பு இயல்பானது ஒன்றையொன்று சமன் செய்து கொள்ளும். எனவே *1:3* பியூட்டாடையீனில் *2,3* ஆகிய கரியணுக்களின் குறைப்பிணைப்பு இயல்பானது ஒன்றையொன்று சமன் செய்து கொள்ளுமாதலால், *1,4* ஆகிய கரியணுக்களே மிகவும் அடைபடாதவையாய் இருக்கும்.

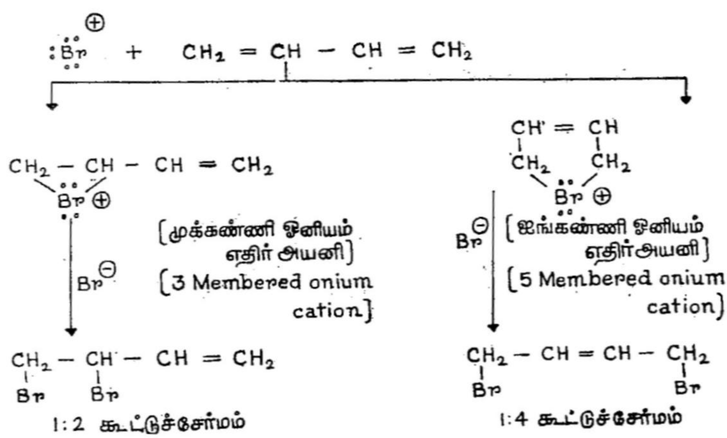


எனவே *1:4* ஆகிய இடங்களில் புரோமின் சேர்க்கை நடைபெறுகின்றது.

ஆனால் தீலின் கொள்கைப்படி 1:4 சேர்க்கையை நன்கு விளக்க முடிகின்றது. ஆனால் ஏன் 1:4 சேர்க்கையுடன் 1:2 சேர்க்கையும் நடைபெறுகின்றது என்பதை விளக்க முடியாது. 1:2 சேர்க்கையை விளக்க முடியாமையே தீலின் கொள்கையின் குறைபாடு ஆகும்.

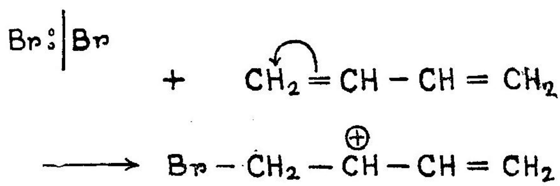
தனித்தனியே உள்ள இரட்டைப் பிணைப்புகளுள்ள அடைபடாத சேர்மங்களுக்கு (unsaturated compounds with isolated double bonds) புரோமின் சேர்க்கும் போதுள்ள வினைவழி முறையைப் போலவே அடுத்தடுத்துள்ள இரட்டைப் பிணைப்புகளுள்ள சேர்மங்களுக்கும் புரோமின் சேர்க்கும் போதும் ஏற்படும் வினைவழியைக் கூறலாம்.

அவ்வினைவழிப்படி புரோமினை 1:3 பியூட்டாடையீனுக்குச் சேர்க்கும் பொழுது முதலில் புரோமின் எதிர் அயனி சேர்கின்றது. அவ்வாறு சேர்வதால் மூன்று அல்லது ஐந்து அணுக்களைக் கொண்ட வளைய ஓனியம் எதிர் அயனி கிடைக்கின்றது.

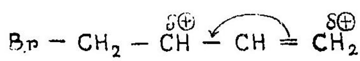


மூன்று அணுக்களைக் கொண்ட வளைய ஓனிய எதிர் அயனி புரோமின் நேரயனியுடன் சேர்ந்து 1:2 கூட்டுச் சேர்மத்தையும் ஐந்து அணுக்களைக் கொண்ட வளைய ஓனிய எதிர் அயனி புரோமின் நேரயனியுடன் சேர்ந்து 1:4 கூட்டுச் சேர்மத்தையும் தருகின்றன. ஆனால் மேற்கண்ட வளைய ஓனியச் சேர்மங்கள் எளிதில் உண்டாகா.

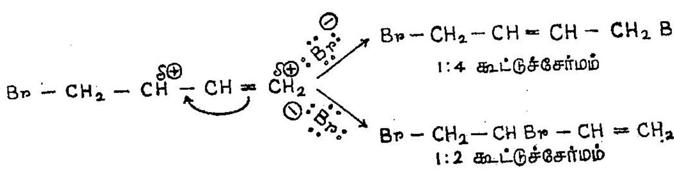
எனவே வினைவழியைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம். முதலில் புரோமின் எதிர் அயனி பியூட்டாடையீனுடன் சேர்கின்றது.



இவ்வாறு ஏற்படும் எதிர் அயனியில் நேர் மின்னூட்டம் (+ve charge) இரண்டாம் கரியணுவின்மீது மட்டும் தங்காது. ஏனெனில் அருகிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பிலிருந்து Π-எலெக்ட்ரான் ஜோடியானது (Π-electron pair) இரண்டாம் கரியணுவிற்கு வர வாய்ப்பு உள்ளது.

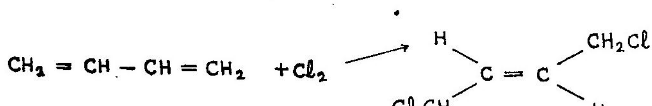


எனவே அடுத்த படியாக புரோமின் நேர் அயனி இரண்டாம் கரியணுவையோ 4-ஆம் கரியணுவையோ தாக்கலாம்.



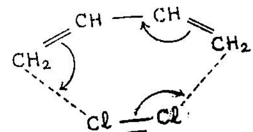
ஆனால் *1:4* கூட்டுச் சேர்மமும் *1:2* கூட்டுச் சேர்மமும் உண்டாகும் விகிதமானது இவ்வினை நிகழும் போதுள்ள நிலைகளைப் பொறுத்தது ஆகும். மேலும் உண்டாகும் சேர்மத்தின் நிலைப்பையும் (stability) பொறுத்ததாகும்.

1:4 சேர்க்கையானது மாறுபக்க சேர்க்கையாகும் (trans addition). குளோரினை *1:3* பியூட்டாடையீனுடன் சேர்க்கும் பொழுது *1:4* மாறுபக்க இரு குளோரோ 2-பியூட்டீன் கிடைக்கும் (1:4 trans dichloro 2-Butene).



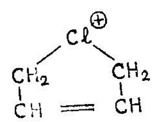
1:4 மாறுபக்க இருகுளோரோ
2 – பியூட்டீன்

எனவே இம்முடிவானது 1:3 பியூட்டாடையீனுக்கு குளோரினைச் சேர்க்கும் வினையானது ஒரே படியில் நிகழும் வினை (one step process) அன்று. எனவே அவ்வினை இடை நிலைப்பொருள் III (transition state III) வழியாக நடக்காது.



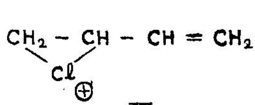
III

மேலும் 1:4 மாறுபக்க சேர்மமானது ஐந்து அணுக்களைக் கொண்ட குளோரோனியம் எதிர் அயனி IV மூலமாக ஏற்படாது.

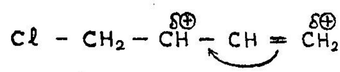


IV

எனவே மாறுபக்க சேர்மமானது V அல்லது VI ஆகிய இடை நிலைப் பொருள்களின் வழியாகத்தான் ஏற்பட வேண்டும்.



V



VI

சாதாரண வெப்ப நிலைகளில் குளோரினை 1:3 பியூட்டாடையீனுடன் சேர்க்கும் பொழுது 1:2 கூட்டுச் சேர்மம் கிடைக்கின்றது. வினைநிகழும் வெப்பநிலையை அதிகப்படுத்தும் பொழுது 1:4 கூட்டுச் சேர்மத்தின் அளவு அதிகமாகின்றது. ஏனெனில் 1:4 கூட்டுச் சேர்மத்தை ஏற்படுத்தத் தேவையான இடைநிலைப் பொருளை உண்டாக்குவதற்கான கிளர்வு ஆற்றல் (activation energy) அதிகமாகும். அதை வெப்பம் தருகின்றது. மேலும் 1:4 கூட்டுச் சேர்மத்தைக் காட்டிலும் 1:2 கூட்டுச் சேர்மம் குறைந்த நிலைப்பைப் பெற்றுள்ளது.

13 அலிபாட்டிக் கந்தகச் சேர்மங்கள் (Aliphatic sulphur compounds)

தயோ ஆல்க்கஹால்கள் (Thio alcohols) அல்லது மெர்காப்ட்டன்கள் (mercaptans) : (கந்தகம் சேர்ந்த சாராயம்)

தயோ ஆல்க்கஹால்கள் என்பன, ஆல்க்கஹால்களில் ஆக்சிஜனுக்குப் பதிலாகக் கந்தகம் இடம் பெற்றுள்ள சேர்மங்கள். இவை R. SH என்னும் பொது வாய்பாடு கொண்டவை. தயோ ஆல்க்கஹால்கள் எளிதில் பாதரச உப்புகளைக் (mercury salts) கொடுப்பதால், மெர்காப்ட்டன்கள் (mercaptans) என்றும் இவை அழைக்கப் படுகின்றன. [லத்தீன் : mercurius = mercury மெர்க்குரி. captans = பற்றிக் கொள்தல்]

CH_3SH	மீத்தேன் தயோல் அல்லது மீத்தேன் மெர்காப்ட்டன்	methane thiol or methyl mercaptan
C_2H_5SH	ஈத்தேன் தயோல் அல்லது ஈத்தைல் மெர்காப்ட்டன்	ethane thiol or ethyl mercaptan
$(CH_3)_2$ CH· CH_2SH	2-மீத்தைல் புரோப்பேன் தயோல் அல்லது ஐசோபியூட்டைல் மெர்காப்ட்டன்	2-methyl propane thiol or isobutyl mercaptan

தயாரிக்கும் பொது முறைகள் :

1. அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடை (potassium hydrogen sulphide) சூடுபடுத்தும் பொழுது தயோ ஆல்க்கஹால்கள் உண்டாகின்றன.

$$RX + K \cdot SH \longrightarrow RSH + KX$$

$$C_2H_5Cl + K\ SH \longrightarrow C_2H_5SH + KCl$$

ஈத்தைல் குளோரைடு — ஈத்தேன் தயோல் (ஈத்தைல் மெர்காப்ட்டன்)

2. ஆல்க்கஹாலை பாஸ்பரஸ் ஐஞ்சல்ஃபைடுடன் (phosphorus penta sulphide) வினைப்படுத்தும் பொழுது தயோ ஆல்க்கஹால்கள் உண்டாகின்றன.

$$5\ R \cdot OH + P_2S_5 \longrightarrow 5\ RSH + P_2O_5$$

$$5\ C_2H_5OH + P_2S_5 \longrightarrow 5\ C_2H_5SH + P_2O_5$$

ஈத்தைல் ஆல்க்கஹால்

3. ஆல்க்கஹால் ஆவியும் (alcohol vapour) ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடும் (Hydrogen sulphide) கலந்த கலவையைத் தோரியா வினை ஊக்கிமேல் (Thoria catalyst) 400°C வெப்பநிலையில் செலுத்தும் போழ்து தயோஆல்க்கஹால்கள் உண்டாகின்றன.

$$ROH + H_2S \xrightarrow{ThO_2} RSH + H_2O.$$

பொது இயல்புகள் (General properties): தயோஆல்க்கஹால்கள் (வாயு நிலையில் உள்ள மீத்தேன் தயோலைத் தவிர) எளிதில் ஆவியாக் கூடிய நீர்மங்கள்.

CH_3SH கொ· நி 6°
C_2H_5SH கொ· நி 37°

அருவருக்கத்தக்க நாற்றம் உடையன. இவைகள் நீரில் கரையாதன; ஆனால் ஈதரிலும் ஆல்க்கஹாலிலும் கரையக் கூடியன· தயோ ஆல்க்கஹால்கள், ஆல்க்கஹால்களைவிட அதிக அமிலத் தன்மை உடையன.

தயோஆல்க்கஹால்களின் வினைகள் (Reactions of thio alcohols): பல வினைகளில் தயோஆல்க்கஹால்கள், ஆல்க்கஹால்

களை ஒத்திருக்கின்றன. ஆனால் ஆக்சிஜன் ஏற்றியின் (Oxidising agent) முன்னிலையில் இவ்விரண்டு ஆல்க்கஹால்களும் வினையில் வேறுபடுகின்றன.

1. சோடியத்துடன் தயோஆல்க்கஹால் வினைபடுதல் (Reaction of thio alcohols with sodium): தயோஆல்க்காஹல்கள் கார உலோகங்களுடன் (alkali metals) வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றி மெர்க்காப்டைடுகளை உண்டாக்குகின்றன.

$$2RSH + 2Na \longrightarrow 2RSNa + H_2 \uparrow$$

சோடியம் மெர்க் காப்டைடு
(Sodium mercaptide)

2. உலோக ஆக்சைடுகளுடன் வினைபடுதல்: தயோ ஆல்க்கஹால்கள் உலோக ஆக்சைடுகளுடன் வினைபுரிந்து மெர்க்காப்டைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$2RSH + HgO \longrightarrow (RS)_2 Hg + H_2O$$

இரசக ஆக்சைடு (mercuric oxide) — இரசக மெர்க்காப்டைடு (mercuric mercaptide)

ஒரு கன உலோக உப்பின் கரைசலுடன் வினைபடும் பொழுது, தயோல்கள், அவ்வுலோகங்களின் மெர்க்காப்டைடுகளைக் கொடுக்கின்றன. ஈய அசெட்டேட்டுடன் தயோல்கள், ஈய மெர்க்காப்டைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$2RSH + (CH_8COO)_2 Pb \longrightarrow (RS)_2 Pb + 2CH_3COOH$$

3. உப்புகள் உண்டாதல்: தயோ ஆல்க்கஹால்கள் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைபட்டு உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$RSH + NaOH \longrightarrow RSNa + H_2O$$

சோடியம் மெர்க்காப்டைடு

4. கரிம அமிலங்களுடன் வினைபடுதல் (Reaction with organic acids): தயோஆல்க்கஹால்கள் கரிம அமிலங்களுடன் வினைபட்டு தயோஎஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$\longrightarrow RSH + R'COOH \xrightarrow{-H_2O} R'COSR$$

தயோல்களை H_2S இன் சார்புப் பொருள்கள் என்று கருதலாம். இதனால் இவை வலிவுகுறைந்த அமிலங்களாகச் செயல்படுகின்றன,

எனவே இவை காரங்களுடனும் உலோக உப்புகளுடனும் வினைபடுகின்றன. ஆனால் ஆல்கஹால்கள் H_2O இன் சார்புப் பொருள்கள். எனவே இவை நடுநிலைப் பொருள்களாக இயங்கு கின்றன.

5. **ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன்களுடன் வினை** (Reaction with aldehydes and ketones): தயோஆல்கஹால்கள், ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் களுடன் இணைந்து முறையே மெர்க்காப்ட்யால்களையும் (mercaptals) மெர்க்காப்டால்களையும் (mercaptols) கொடுக்கின்றன.

ஈத்தேன் தயோல், அசெட்டால்டிஹைடுடன் வினைபடும் பொழுது இரு ஈத்தைல் மீதைல் மெர்க்காப்ட்யாலைக் (diethyl methyl mercaptal) கொடுக்கிறது; அசெட்டோனுடன் இரு ஈத்தைல் இருமீதைல் மெர்க்காப்ட்டாலைக் கொடுக்கிறது. ஆல்டிஹைடிலிருந்து பெறப்படுவனவற்றிற்கு மெர்க்காப்ட்டியால் (mercaptal) என்றும் கீட்டோன்களினின்றும் பெறப்படுவன வற்றிற்கு மெர்க்காப்ட்டால் (mercaptol) என்றும் பெயர்கள் ஏற்பட்டிருக்கின்றன. இவை அசெட்யால்கள் (acetals), கீட்டியால்கள் (ketals) ஆகியவற்றை ஒத்த கந்தக வழிப்பொருள்கள்.

$$CH_3CHO + 2C_2H_5SH \longrightarrow CH_3CH\,(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

$$(CH_3)\,CO + 2C_2H_5SH \longrightarrow (CH_3)_2\,C\,(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

6. **ஆக்சிஜன் ஏற்றம்:** தயோஆல்கஹால்கள் எளிதில் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெறுகின்றன. ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தில் கிடைக்கும் விளைபொருள்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றியின் தன்மையைப் பொறுத்தன. காற்று, ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு (hydrogen peroxide), செப்பகக் குளோரைடு (cupric chloride) அல்லது சோடியம் ஹைப்போக் குளோரைட்டு (Sodium hypochlorite) முதலியனவற்றால் தயோ ஆல்க்கஹால்கள் 'மட்டான ஆக்சிஜன் ஏற்றம்' (mild oxidation) உற்று 'இரு அல்க்கைல் இருசல்ஃபைடு'களைக் (dialkyl disulphides) கொடுக்கின்றன.

$$2RSH + H_2O_2 \longrightarrow R{-}S{-}S{-}R + 2H_2O$$

நைட்ரிக் அமிலம் போன்ற தீவிர ஆக்சிஜன் ஏற்றிகள் (Vigorous Oxidising agents) தயோஆல்கஹால்களை சல்ஃபோனிக் அமிலங்களாக மாற்றுகின்றன.

$$RSH + 3\,[O] \xrightarrow{HNO_3} R{-}\overset{\overset{O}{\uparrow}}{\underset{\underset{O}{\downarrow}}{S}}{-}OH$$

சல்ஃபோனிக் அமிலம்
(Sulphonic acid)

மெர்க்காப்ட்டானின் பயன்கள் :

1. வாயுக்கள் செலுத்தப்படும் குழாய்களின் கசிவுத் துளைகள் இருப்பதைக் கண்டுபிடிப்பதற்கு இவை பயன்படுகின்றன.

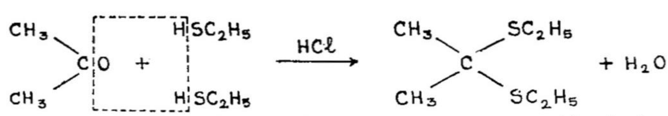
இவற்றின் அடர்வான மணம் இவற்றை இனம் கண்டு பிடிக்கப் பயன்படுகின்றது.

2. சல்ஃபோனல் போன்ற மனோவசிய மருந்துகள் செய்யப் பயன்படுகின்றன.

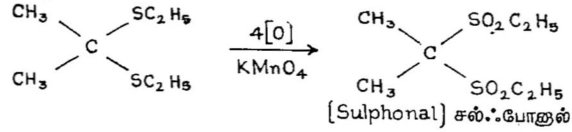
சல்ஃபோனல் (Sulphonal) $(CH_3)_2=C=(SO_2C_2H_5)_2$:

இது பின் வருமாறு தயாரிக்கப்படுகிறது :

ஈத்தேன் தயோல் (C_2H_5SH) அசெட்டோனுடன் இணைந்து, அசெட்டோன் மெர்க்காப்டால் (acetone mercaptol) உண்டாகிறது. இவ்வசெட்டோன் மெர்க்காப்டால் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் உற்று சல்ஃபோனலைக் (Sulphonal) கொடுக்கிறது.



அசெட்டோன் ஈத்தைல் மெர்க்காப்டன் அசெட்டோன் மெர்க்காப்டால்.



[Sulphonal] சல்ஃபோனல்

சல்ஃபோனல் நிறமற்ற படிகவடிவமுள்ள சேர்மம். உருகுநிலை *126°*. சூடான நீரில் இது கரையக் கூடியது. மருத்துவத்தில் இது தூக்கத்தைத் தூண்டும் மருந்தாகப் பயன்படுகிறது.

தயோ ஈதர்கள் (thio ethers)
அல்லது
அல்க்கைல் சல்ஃபைடுகள் (alkyl sulphides)

தயாரிக்கும் பொது முறைகள் (general methods of preparation):

1. பொட்டாசியம் சல்ஃபைடுடன் (potassium sulphide) அல்க்கைல் ஹாலைடையோ அல்லது பொட்டாசியம் அல்க்கைல் சல்ஃபோனேட்டையோ சூடுபடுத்தும் பொழுது தயோ ஈதர்கள் கிடைக்கின்றன.

$$2RX + K_2S \longrightarrow R_2S + 2KX$$

அல்க்கைல் ஹாலைடு — பொட்டாசியம் சல்ஃபைடு

$$2RO.SO_2 \cdot OK + K_2S \longrightarrow R_2S + 2K_2SO_4$$

2. ஈதரை பாஸ்பரஸ் ஐஞ்சல்ஃபைடுடன் (phosphorous pentasulphide) சூடுபடுத்தும் பொழுது தயோ ஈதர் கிடைக்கிறது.

$$5R_2O + P_2S_5 \longrightarrow 5R_2S + P_2O_5$$

3. அல்க்கைல் ஹாலைடை சோடியம் மெர்க்காப்டைடுடன் சூடுபடுத்தினால் 'தயோ ஈதர்கள்' உண்டாகின்றன.

$$RX + R'SNa \longrightarrow R\text{-}S\text{-}R' + NaX$$

அல்க்கைல் ஹாலைடு — சோடியம் மெர்க்காப்டைடு

4. அலுமினா (Alumina)வும், துத்தநாக சல்ஃபைடும் கலந்த கலவையின் மீது 300° வெப்பநிலையில் தயோ ஆல்க்கஹாலை செலுத்தும் பொழுது, தயோ ஈதர் கிடைக்கின்றது.

$$2RSH \longrightarrow R_2S + H_2S.$$

5. பெராக்சைடுகளின் முன்னிலையில் (peroxides) ஒலிஃபீனுடன் (olefin) தயோஆல்க்கஹால் இணைந்து தயோஈதர் கிடைக்கின்றது. பெராக்சைடு இல்லாத நிலையில் மேற்கூறிய வினை நிகழ்வதில்லை. அநேகமாக இவ்வினை இயங்கு உறுப்பு வினை முறையில் (Free radical mechanism) நடைபெறுகிறது.

$$(CH_3)_2\cdot C = CH\ \ CH_3 \ + RSH \xrightarrow{\text{பெராக்சைடு}} (CH_3)_2\ CH - \underset{\displaystyle SR}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_2\cdot \overset{\displaystyle SR}{\overset{|}{C}} - CH_2\cdot CH_3$$

கந்தகம், அல்லது கந்தக அமிலம் உடன் இருக்க இந்தச் சேர்க்கைவினை மார்க் கௌனிக் காஃப் விதியின்படி நடைபெறுகிறது; எனினும் சாதாரணமாக இந்தவினை மார்க்கௌனிக்காஃப் விதிக்கு முரண்பட்ட நிலையிலேயே நடைபெறுகிறது. சாதாரணமாகத் தயோஃபீனால்களில் சிறிதளவு பெராக்சைடு இருப்பதே இதற்குக் காரணம்.

தயோஈதர்களின் பொது இயல்புகள் : தயோஈதர்கள் அருவருக்கத்தக்க நாற்றமுடைய எண்ணெய்கள்; நீரில் கரையாதன. ஆனால் கரிமக் கரைப்பான்களில் (organic solvents) கரையக் கூடியன.

தயோஈதர்களின் வினைகள் : தயோஈதர்கள் வேதியல் வினையில் ஈதரை ஒத்திருக்கின்றன. ஈதரைப் போல, தயோ ஈதர்கள் அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் வினைபட்டு சல்ஃபோனியம் உப்புகளைக் (sulphonium salts) கொடுக்கின்றன.

(எடுத்துக்காட்டு)

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5I \longrightarrow [(C_2H_5)_3S]^+ I^-$$

மும்மீதைல்
சல்ஃபோனியம்
அயோடைடு
(Triethyl sulphonium
iodide)

தயோஈதர்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெற்று (oxidation) சல்ஃபாக்சைடுகளையும் (sulphoxides) சல்ஃபோன்களையும் (sulphones) கொடுக்கின்றன.

$$(C_2H_5)_2\,S \xrightarrow{[O]} (C_2H_5)_2\,S\rightarrow O \xrightarrow{[O]} (C_2H_5)_2\,S \begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

ஈதைல் தயோ ஈதர் — ஈதைல் சல்ஃபாக்சைடு — ஈதைல் சல்ஃபோன் (Ethyl Sulphone)

மஸ்ட்டார்டு வாயு (Mustard gas)

$(ClCH_2 CH_2)S_2$

2 : 2'-இருகுளோரோ இருஈதைல்சல்ஃபைடு

(2 : 2'-Dichloro diethyl sulphide*)*

தயாரிக்கும் முறை:

*(1) கந்தக ஒருக்குளோரைடு (*Sulphur monochloride*) எதிலீனுடன்* (ethylene) *வினைபட்டு மஸ்ட்டார்டு வாயுவைக் கொடுக்கின்றது.*

$$S_2Cl_2 \rightleftharpoons SCl_2 + S$$

$$CH_2{=}CH_2 + SCl_2 \longrightarrow ClCH_2CH_2SCl$$

$$ClCH_2{\cdot}CH_2SCl + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$$

$$2\ C_2H_4 + S_2Cl_2 \longrightarrow (ClCH_2CH_2)_2S + S$$

(2) எதிலீன்குளோரோ ஹைட்ரினை (ethylene chloro hydrin*) சோடியம் சல்ஃபைடுடன் சூடுபடுத்தினால் கிடைக்கும் வினைபொருளை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப் படுத்தும் பொழுது மஸ்ட்டார்டு வாயு சுத்தமான நிலையில்* (Purer state) *கிடைக்கிறது.*

$$2\ HOCH_2CH_2Cl + Na_2S \longrightarrow 2\ NaCl + (HOCH_2CH_2^-)_2S$$

$$(HOCH_2CH_2^-)\ S + 2HCl \longrightarrow (ClCH_2CH_2^-)_2S + 2H_2O$$

மஸ்ட்டார்டு வாயு
(Mustard gas)

இயல்புகள்: *மஸ்ட்டார்டு வாயு ஒரு எண்ணெய் போன்ற நீர்மம். கொதி நிலை 215—217°. நீரில் அனேகமாகக் கரையாதது; பல கரிமக்கரைப்பான்களில் (*Organic solvents*) கரையும். இது ஒரு நச்சுப் பொருளாகும்.*

தயோசயனிக் அமிலம், ஐசோ தயோசயனிக் அமிலம்: இவற்றின் வழிப்பொருள்கள்

(Thiocyanic acid, isothiocyanic acid and their derivatives)

தயோசயனிக் அமிலம் (Thiocyanic acid): *பொட்டாசியம் தயோசயனேட்டு (*Potassium thiocyanate*), பொட்டாசியம்*

ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டு ஆகியவற்றின் கலவையைச் சூடு படுத்தும் பொழுது தயோசயனிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$KSCN + KHSO_4 \longrightarrow HSCN + K_2SO_4$$

தயோசயனிக் அமிலம்

தயோசயனிக் அமிலம் தண்ணீர், எத்தனால் (Ethanol) ஈதர் (Ether) முதலியவற்றில் எல்லா விகிதத்திலும் கரையும். இதன் விளாவிய நீர்க்கரைசல்கள் (Dilute aqueous solutions) நிலையானவை. ஆனால் அடர்கரைசல்கள் சிதைவுற்று கார்பனில் சல்ஃபைடையும், அம்மோனியாவையும் (Carbonyl sulphide and ammonia) கொடுக்கின்றன.

$$HSCN + H_2O \longrightarrow COS + NH_3$$

கார்பனில் சல்ஃபைடு

அல்க்கைல் தயோசயனேட்டுகள் (Alkyl thiocyanates) RSCN:

பொட்டாசியம் தயோ சயனேட்டை (Potassium thiocyanate) அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் (Alkylhalide) சூடுபடுத்தும் பொழுது அல்க்மைல் தயோ சயனேட்டுகள் உண்டாகின்றன.

$$KSCN + RI \longrightarrow R\cdot SCN + KI$$

அல்க்கைல் தயோசயனேட்டு

இயல்புகள்: அல்க்கைல் தயோசயனேட்டுகள் உறுதிப் பாடுள்ள, எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய (stable volalite oils) எண்ணெய். அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தால் இது ஆக்சிஜன் ஏற்றம் உற்று சல்ஃபோனிக் அமிலமாகின்றன (sulphonic acids). துத்தநாகம்-கந்தக அமிலத்தால் ஆக்சிஜன் இறக்கமுற்று தயோ ஆல்க்கஹால்களாக ஆகின்றன. இவ்விரு வினைகளும், அல்க்கைல் தொகுதியானது (alkyl radical) அல்க்கைல் தயோ சயனேட்டுகளில் (alkyl thiocyanates) கந்தகத்துடன் நேரடி இணைப்புக் கொண்டது என்பதைக் காண்பிக்கின்றன.

$$R.SO_3H \xleftarrow{HNO_2} RSCN \xrightarrow{Zn/H_2SO_4} RSH$$

குளோரின் கரைசலால் (chlorine water) அல்க்கைல் தயோசயனேட்டுகள் சல்ஃபோனில் குளோரைடாக (sulphonyl chloride) மாற்றப்படுகின்றன.

$$R.\ SCN + Cl_2 \xrightarrow{H_2O} RSO_2\ Cl + ClCN$$

180° வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தும் பொழுது அல்க்கைல் தயோசயனேட்டுகள், அல்க்கைல் ஐசோ தயோசயனேட்டுகளாக (alkyl isothiocyantes) இடம் மாறுகின்றன (rearranges).

$$R.\ SCN \xrightarrow{180°} R \cdot NCS$$

அல்கைல் சல்ஃபாக்சைடுகள் (alkyl sulphoxides). $R_2S=O$.

விளாவிய நைட்ரிக் அமிலம் (dilute nitric acid) அல்லது ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு போன்றவற்றால் அல்க்கைல் சல்ஃபைடுகள் (alkyl sulphides) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் உற்று 'அல்க்கைல் சல்ஃபாக்சைடுகளைக்' கொடுக்கின்றன.

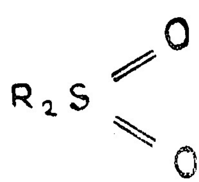
$$R_2S + [O] \longrightarrow R_2S=O$$

இயல்புகள் : சல்ஃபாக்சைடுகள் நிறமற்ற, நிலையற்ற திடப் பொருள். நீர், எத்தனால் (ethanol), ஈதர் (ether) முதலியவற்றில் கரையக்கூடியவை. இவை மிகக் குறைந்த காரத்தன்மை யுடையன (feebly basic). (இவை ஹைட்ரோக் குளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன.)

சல்ஃபாக்சைடுகள், 'துத்தநாகம் - அசெட்டிக் அமிலத்'தால் ஆக்சிஜன் இறக்கமுற்று சல்ஃபைடுகளாகின்றன.

$$R_2SO + 2[H] \xrightarrow{Zn/CH_3COOH} R_2S + H_2O$$

அல்க்கைல் சல்ஃபோன்கள் (alkyl sulphones)



அல்க்கைல் சல்ஃபைடுகள், அடர்நைட்ரிக் அமிலம் அல்லது

மிகுந்த அளவு ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு முதலியவற்ருல் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெற்று, அல்க்கைல் சல்ஃபோனுக மாறுகின்றன.

$$R_2S + 2[O] \longrightarrow R_2SO_2$$

அல்க்கைல் சல்ஃபைடு — அல்க்கைல் சல்ஃபோன்

இயல்புகள் : அல்க்கைல் சல்ஃபோன்கள் நிறமற்றவை; மணமற்றவை; உறுதிப்பாடுடையவை; நீரில் கரையக் கூடியன. இவைகள் ஆக்சிஜன் இறக்கத்திற்கு உட்படாதன (resistant to reduction); ஆனுல் சில சல்ஃபோன்கள் லிதியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடால் (lithium aluminium hydride) ஆக்சிஜன் இறக்க முற்று சல்ஃபைடுகளாக மாறுகின்றன. பல சல்ஃபோன்கள், பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் (potassium hydroxide) **200°** வெப்பநிலையில் இளகி (fusion) சல்ஃபினிக் அமிலங்களாக (sulphinic acid) மாறுகின்றன.

எடுத்துக் காட்டு :

$$(C_2H_5)_2SO_2 + KOH \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_5SO_2K + H_2O$$

இவ்வினை, அலிஃபாட்டிக் சல்ஃபினிக் அமிலம் உண்டாக்கப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

தயோ ஆல்டிஹைடுகளும், தயோகீட்டோன்களும் (Thio aldehydes and thioketones)

ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன்கள் ஹைட்ரோக்குளோரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடுடன் (hydrogen sulphide) வினைபட்டு தயோ ஆல்டிஹைடு அல்லது தயோ கீட்டோனைக் கொடுக்கின்றன.

$$RCOR' + H_2S \xrightarrow{HCl} H_2O + [RCSR']$$

$$[RCSR'] \xrightarrow{\text{பலபடியாதல் (poly merise)}} [RCSR']_3$$

$[R' = H \text{ (or) alkyl}]$

தயோ ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் முப்படியாகும் (trimer) தன்மையன. சில சமயங்களில் ஒருபடியைத் (monomer) தனியாகப் பிரித்தெடுப்பது (isolation) இயலாது.

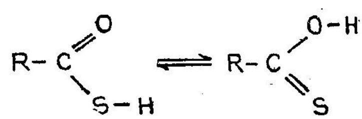
தயோ அமிலங்கள் (Thio acids) : பாஸ்பரஸ் ஐஞ்சல்ஃபைடை (phosphorus penta sulphide) கார்பாக்சிலிக் அமிலத்துடன் (carboxylic acid) வினைப்படுத்தி தயோ அமிலங்களைத் தயாரிக்கலாம்.

$$5\,RCOOH + P_2S_5 \longrightarrow 5RCOSH + PLO_5$$

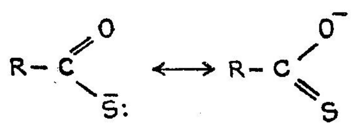
இயல்புகள் : தயோ அமிலங்கள் அருவருப்புள்ள நாற்ற முடையவை; காற்றில் மெதுவாகச் சிதைவுறும் தன்மையன. பல கரிமக் கரைப்பான்களில் கரைவன.

தயோ அமிலங்களும் அதன் உப்புகளும் பல வினைகளில் மெர்க்காப்டோ தொகுதியைக் (mercapto group) கொண்டிருப்பன போலச் செயல்படுகின்றன. ஆனால் சில வினைகளில் ஹைட்ராக்சைல் தொகுதியை (hydroxyl group) கொண்டிருப்பது போலச் செயல்படுகின்றன. இவ்வினையை, அமிலத்தின் இயங்கு சமநிலையாலும் (tauto merism), உப்புகளின் உடனிசைவாலும் தெளிவு படுத்தலாம்.

தயோ அமிலம்
(Thio acid)



உப்புகள்
(Salts)



14. அலி·ஃபாட்டிக் நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்
(Aliphatic Nitrogen Compounds)

அல்க்கைல் சயனைடுகள்
(Alkyl Cyanides)

இவை நைட்ரைல்கள் (nitriles) அல்லது கார்போ நைட்ரைல்கள் (Carbonitriles) என்றும் அழைக்கப் படுகின்றன.

இவற்றின் பொதுவாய்பாடு $C_nH_{2n+1}CN$ R—C≡N. இவை அல்க்கைல் சயனைடுகள் என்றும் அல்லது இவற்றிலிருந்து நீராற் பகுப்பால் உண்டாகும் அமிலத்தின் பெயரில் உள்ள 'க்' விகுதியை 'ஓ' என மாற்றி அத்தோடு நைட்ரைல் என்ற சொல்லையும் சேர்த்துப் பெயரிடப்படுகின்றன.

(எ-டு)

HCN - ஹைட்ரஜன் சயனைடு அல்லது ஃபார்மோ நைட்ரைல். (Formonitrile)

CH_3CN - மீதைல் சயனைடு அல்லது அசெட்டோ நைட்ரைல். (Aceto nitrile)

$(CH_3)_2CH{\cdot}CN$ - ஐசோ புரோபைல் சயனைடு அல்லது ஐசோ பியூட்டிரோ நைட்ரைல் (iso - butyro nitrile)

தயாரிக்கும் பொது முறைகள்

1. அமில அமைடுகளை ஃபாஸ்வர ஐயாக்சைடு கொண்டு நீர் நீக்கம் செய்தல் :

$$R - CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} R-CN$$

ஃபாஸ்பர ஐங்குளோரைடு, தயோனைல் குளோரைடு, சல்ஃபாமிக் அமிலம் (Sulphamic acid) ஆகியவற்றில் ஏதாவ தொன்றுடன் அமைடுகளைச் சூடு படுத்தியும் சயனைடுகள் தயாரிக்கலாம்.

$$R—CONH_2 + NH_2SO_3H \longrightarrow R—CN + NH_4HSO_4$$

தொழில் முறையில் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் - அம்மோனியாக் கலவையை 500° க்குச் சூடுபடுத்தப்பட்ட அலுமினு (Alumina) மீது செலுத்தித் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$RCOOH + NH_3 \longrightarrow RCOONH_4$$

$$RCOONH_4 \xrightarrow{Al_2O_3} H_2O + RCONH_2 \xrightarrow{Al_2O_3} RCN$$

2. ஆல்டாக்சைம் (Aldoxime) களை ஃபாஸ்பர ஐயாக்சைடு அல்லது அசெட்டிக் நீரிலியுடன் நீர் நீக்கல் மூலம் இதைப் பெறலாம்.

$$R - CH{=}NOH \quad \xrightarrow[-H_2O]{(CH_3CO)_2O} \quad RCN$$

3. அல்க்கைல் அயோடைடை நீர்த்த ஆல்கஹால் கரைசலில் பொட்டாசியம் சயனைடுடன் சூடுபடுத்தியும் தயாரிக்கலாம். சிறிதளவு ஐசோ சயனைடும் (iso cyanide) உடன் உண்டாகிறது.

$$RI + KCN \longrightarrow RCN + KI$$

இம்முறை அல்க்கைல் உறுப்பு ஓரிணைய அல்லது ஈரிணைய அல்க்கைல் உறுப்பாக இருப்பின் மட்டும் நல்ல பலனளிக்கும். மூவிணைய அல்க்கைல் அயோடைடுகள் எளிதில் ஒலிஃபின்களை (Olefins)க் கொடுக்கின்றன.

4. கிரிக்னூர்டு வினைப்பொருளும், சயனோஜன் குளோரைடும் வினைபுரிந்து அல்க்கைல் சயனைடு உண்டாகிறது.

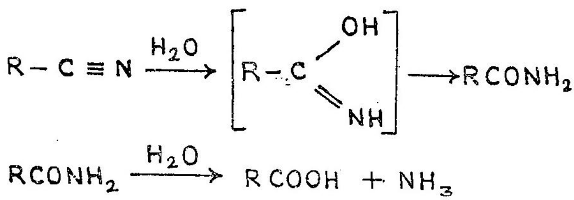
$$RMgCl + ClCN \longrightarrow RCN + MgCl_2$$

இது மூவிணைய அல்க்கைல் சயனைடுகள் தயாரிக்கச் சிறந்த முறையாகும்.

பொது இயல்புகள் : அல்க்கைல் சயனைடுகள் நிலைத்த நடுநிலைப் பொருள்களாகும். சிறிதளவு விரும்பத்தகுந்த வாசனை

கொண்டவை. ஹைட்ரஜன் சயனைடைப் போல் நச்சுத் தன்மை கொண்டவை யல்ல. குறைந்த எண்ணிக்கை கரியணுக்களால் ஆன சயனைடுகள் நீர்மப்பொருள்கள்; இவை நீரில் கரையும்; மூலக்கூறு எடை அதிகரிக்க கரைதிறன் குறைகிறது. எல்லாம் கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையும்.

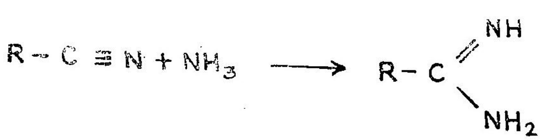
வினைகள்: 1. அமிலமோ அல்லது காரமோ அல்க்கைல் சயனைடுகளை அவற்றிற்குரிய அமிலங்களாகப் பகுக்கின்றன. அமைடு இடைப்பொருளாக உண்டாகிறது.



ஆல்கஹாலில் கரைத்த ஓர் அல்க்கைல் சயனைடை அடர் கந்தக அல்லது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தோடு சூடு படுத்தினால் எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது.

$$RCN + R'OH + H_2O \longrightarrow RCOOR' + NH_3$$

2. உலர்ந்த அம்மோனியாவுடன் அல்க்கைல் சயனைடுகள் சேர்ந்து அமிடின்களைக் (amidines) கொடுக்கின்றன.



3. அமில நீரிலியுடன் சூடு படுத்தினால் மூவிணைய அமில அமைடுகள் (tertiary acid amides) உண்டாகின்றன.

$$R—CN + (RCO)_2O \longrightarrow (RCO)_3N$$

4. சோடியம் — ஆல்கஹால் கொண்டு ஹைட்ரஜன் ஏற்றினால் ஓரிணைய அமீன்கள் — உண்டாகின்றன.

$$R—CN + 4\,[H] \xrightarrow{Na/EtOH} R—CH_2—NH_2$$

5 கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளுடன் மீதைல் சயனைடு தவிர மற்ற அல்க்கைல் சயனைடுகள் செயல்பட்டு கீட்டோன்கள் உண்டாகின்றன.

$$R{-}C{\equiv}N + R'MgX \longrightarrow R{-}\underset{}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}{=}NMgX \xrightarrow{H_2O} R{-}CO{-}R'$$

6. சோடியத்தின் முன்னிலையில் அல்க்கைல் சயனைடுகள் குறுக்க வினைகளுக்கு உட்படுகின்றன. இவற்றில் α- ஹைட்ரஜன் மட்டும் பங்கு கொள்கின்றன. ஈதர் கரைசலில் இவ்வினை நிகழ்த்தப்பட்டால் இரண்டு மூலக்கூறுகள் குறுகுகின்றன.

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}N + CH_3CH_2CN \xrightarrow[\text{ஈதர்}]{Na} CH_3{-}CH_2{-}\overset{NH}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}{-}CN$$

α-ஹைட்ரஜன் உள்ள அல்க்கைல் சயனைடுகள் ஈதர் கரைசலில் சோடமைடு முன்னிலையில் எஸ்ட்டர்களுடன் குறுக்கம் பெறுகின்றன.

$$CH_3{-}CN + NaNH_2 \longrightarrow [:\overset{-}{C}H{-}CN]\,\overset{+}{Na} + NH_3$$

$$\xrightarrow{CH_3{-}CH_2{-}COOC_2H_5} CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CN + C_2H_5OH$$

அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடுகள் (Alkyl iso cyanides)

இவை ஐசோ நைட் ரைல்கள் (Iso Nitrile) அல்லது கார்பைல் அமீன்கள் (Carbyl amines) என்றும் அழைக்கப் படுகின்றன.

தயாரிக்கும் பொது முறைகள்:

(1) அல்க்கைல் ஐயோடைடின் நீர் கலந்த ஆல்கஹால் கரைசலை வெள்ளி சயனைடுடன் சூடு படுத்தல்: இங்கு சிறிதளவு சயனைடும் உண்டாகிறது.

$$RI + AgCN \longrightarrow RNC + AgI$$

(2) ஓரிணைய அமீன் குளோரோபார்ம் கலவையை ஆல்கஹாலில் கரைத்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் சூடு படுத்தல்:

$$R-NH_2+CHCl_3+3KOH \longrightarrow RNC+3KCl+3H_2O$$

பொது இயல்புகள்: அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடுகள் நச்சுத் தன்மையுள்ள வெறுக்கத்தக்க நாற்றம் கொண்ட நீர்மங்கள். அவை நேரான சயனைடுகளைவிடக் குறைந்த கொதிநிலை கொண்டவை. நீரில் அதிக அளவில் கரையா. காரணம் நைட்ரஜன் அணுவில் உள்ள பகிரா எலெக்ட்ரான் ஜோடி (Lone pair of electrons) ஹைட்ரஜன் இணைப்புக்கு இல்லாமையே ஆகும்.

வினைகள்

(1) நீர்த்த அமிலங்களால் அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடுகளைப் பகுத்தால் ஓரிணைய அமீனும், ஃபார்மிக் அமிலமும் உண்டாகின்றன. ஆனால் காரங்களால் இவை பகுக்கப்படுவதில்லை.

$$RNC+2H_2O \xrightarrow{\text{அமிலம்}} RNH_2+HCOOH$$

(2) பிறவி நிலையில் ஹைட்ரஜன் (nascent hydrgen) கொண்டோ அல்லது வினையூடு பொருள் கொண்டோ அல்க்கைல் சயனைடுகளை ஹைட்ரஜன் ஏற்றினால் ஈரிணைய அமீன்கள் உண்டாகின்றன.

$$RNC + 4[H] \longrightarrow RNHCH_3$$

மேலுள்ள இரு வினைகளும் அல்க்கைல் ஐசோசயனைடுகளில் அல்க்கைல் தொகுதி சயனைடு தொகுதியின் நைட்ரஜன் அணுவோடு இணைக்கப்பட்டுள்ளது என்பதைத் தெளிவாகக் காட்டுகின்றன.

(3) ஹாலோஜென்களைச் சேர்த்துக்கொண்டு அல்க்கைல் இமினோ கார்போனில் ஹாலைடுகளையும் (alkyl imino carbonyl halides), கந்தகத்தோடு சேர்ந்து அல்க்கைல் ஐசோ தயோ சயனேட்களையும் (alkyl iso thio cyanates) மெர்க்குரிக்ஆக்சைடுடன் எளிதில் அல்க்கைல் ஐசோ சயனேட்களையும் (alkyl iso cyanates) கொடுக்கிறது.

$$RNC+X_2 \longrightarrow RNCX_2$$

$$RNC+S \longrightarrow TNCS$$

$$RNC+HgO \longrightarrow RNCO+Hg$$

(4) நீண்ட நேரத்திற்கு ஐசோசயனேடுகளைச் சூடு படுத்தினுல் அவை சயனேடுகளாக மாற்றமடைகின்றன (rearrnage).

$$RNC \longrightarrow RCN$$

சயனேடுகளுக்கும் ஐசோ சயனேடுகளுக்கும் உள்ள வேற்றுமைகள்

	சயனேடு	ஐசோ சயனேடு
கொதிநிலை	ஒப்புநோக்க உயர்ந்தது.	ஒப்பு நோக்கத்தாழ்ந்தது.
நீராற் பகுப்பு	அமிலங்களாலும், காரங்களாலும் அமிலமாகப் பகுக்கப்படுகின்றது.	அமிலங்களால் மட்டும் ஓரிணைய அமீனுகப் பகுக்கப்படுகின்றது.
ஹைட்ரஜன் ஏற்றம்	ஓரிணைய அமீன்	ஈரிணைய அமீன்.

சயனிக் அமிலம் (Cyanic acid)

HOCN

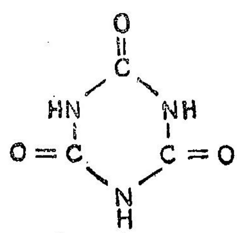
உலர்ந்த நிலையில் யூரியாவை வாலை வடித்தால் சயன்யூரிக் அமிலம் (cyanuric acid) உண்டாகிறது. இந்தப் பொருள் சூடு படுத்தப்பட்டால் சயனிக் அமிலத்தின் ஆவியாக மாறுகின்றது. O°Cக்குக் கீழ் குளிரச் செய்தால் நீர்மமாகக் குறுக்கமடைகிறது.

$$3\ CO(NH_2)_2 \longrightarrow H_3O_3C_3N_3 + 3NH_3$$

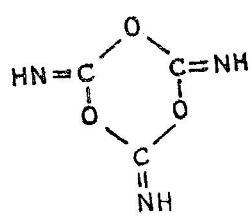
சயன்யூரிக் அமிலம்

$$H_3O_3C_3N_3 \longrightarrow 3\ HOCN$$

இயல்புகள்: O°Cக்குக் கீழ் நிலையான, நிறமற்ற நீர்மம். எளிதில் ஆவியாகிறது. O°Cக்கு மேல் சயன்யூரிக் அமிலமாகவும் சயமிலைடு (Cymelide) ஆகவும் பலபடியாகிறது.



சயன்யூரிக் அமிலம்



சயமிலைடு

நீர்க்கரைசலில் சயனிக் அமிலம் கார்பன்டை ஆக்ஸைடாகவும், அம்மோனியாவாகவும் பகுக்கப் படுகிறது.

$$HOCN + H_2O \longrightarrow CO_2 + NH_3$$

சயனிக் அமிலம், ஐசோ சயனிக் அமிலத்தோடு இயங்கு சமநிலையில் உள்ளதாகக் கருதப்பட்டது.

$$H-O-C\equiv N \rightleftharpoons O=C=N-H$$

கீழ்சிவப்பு (infra red) சோதனைகளிலிருந்து சயனிக் அமிலம் HNCO என உறுதிப் படுத்தப் பட்டுள்ளது. ஆனால் ஐசோ சயனிக் அமிலத்தின் வழிப்பொருள்கள் மட்டும்தான் தெரிந்தவை. (எ-டு) அல்க்கைல் ஐசோ சயனேட்டுகள். RNCO.

சயனிக் அமிலம் ஆல்கஹால்களோடு செயல்பட்டு யுரெத்தேன் (urethan)களைக் கொடுக்கிறது. அதிக அளவு சயனிக் அமிலம் இருப்பின், யுரெத்தேன்களை அல்லோஃபெனேட் (allophanate) களாக மாற்றுகின்றன.

$$ROH + HNCO \longrightarrow \underset{\text{யூரெத்தேன்}}{NH_2CO_2R} \xrightarrow{HNCO} \underset{\text{அல்லோஃபெனேட்}}{NH_2CONHCO_2R}$$

ஹைட்ரசீன் சயனிக் அமிலத்தோடு வினைபட்டு செமிகார்பசைடு (semi carpazide) உண்டாகிறது.

$$HNCO + H_2N-NH_2 \longrightarrow NH_2CONHNH_2$$

சயனோ அசெட்டிக் அமிலம் (cyano acetic acid)

$$CH_2(CN)-COOH$$

இது ஒற்றைக் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தை (mono chloro acetic acid) பொட்டாசியம் சயனைடுடன் வினைபடுத்தித் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CH_2Cl-COOH + KCN \longrightarrow CH_2(CN_2)-COOH + KCl$$

இதன் உ. நி. 66°, அசெட்டிக் அமிலத்தை விட அமிலத்திறம் அதிகம் கொண்டது.

சயனோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் (cyano acetic esters)

$$CN-CH_2-COOEt$$

இது சயனோ அசெட்டிக் அமிலத்தை எஸ்ட்டராக்கலால் தயாரிக்கப்படுகிறது. இது அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்ட

ரையும், மலோனிக் எஸ்ட்டரையும் போல வினைத்திறம் கொண்ட மெத்திலீன் (methylene) உறுப்பு கொண்டுள்ளது. எனவே பல சேர்மங்களைத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்க இது பயன் படுகிறது.

(1) நீராற் பகுத்தால் மலோனிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$CN{-}CH_2{-}COOEt \xrightarrow{H_2O} COOH{-}CH_2{-}COOH$$

(2) புரோமினோடும், சோடியத்தோடும் கீழ்க்காணுமாறு வினைபுரிகிறது.

$$CNCH_2\ COOEt \xrightarrow{Br_2} CNCHBr\ COOEt.$$

$$CNCH_2\ COOEt \xrightarrow{Na} CNCHNa\ COOEt$$

(3) கீட்டோன்களோடு வினைபட்டு உண்டாகும் பொருள்கள் அடைபடாத அமிலங்கள் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன.

$$R_2CO + CH_2(CN)COOEt \xrightarrow{-H_2O} R_2C{=}C\begin{cases} CN \\ COOEt \end{cases}$$

$$\xrightarrow{H_2O} R_2C{=}C\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} \xrightarrow{-CO_2} R_2C{=}CH{-}COOH$$

4. யூரியாவுடன் கீழ்க்கண்டவாறு சேர்கின்றது.

$$NH_2CONH_2 + EtOOC{-}CH_2{-}CN \longrightarrow NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}CH_2{-}CN + EtOH.$$

நைட்ரோ பாரஃபின்கள்
(Nitro Paraffins)

பெயரிடுதல்

நைட்ரோ பாரஃபின்கள் அல்லது நைட்ரோ அல்க்கேன்கள், அல்க்கேன்களின் வழிப் பொருள்களாகும். அல்க்கேன்களில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒற்றைக் கூறு திறன் கொண்ட நைட்ரோ உறுப்பால் மாற்றீடு செய்வதால் நைட்ரோபாரஃ

பின்கள் கிடைக்கின்றன. இவை அல்க்கேன் பெயரின் முன் 'நைட்ரோ' என்ற சொல்லையும் சேர்த்து அழைக்கப்படுகின்றன. நைட்ரோ தொகுதிகளின் இடங்களை எண்ணால் குறிக்கலாம்.

$CH_3—NO_2$ நைட்ரோ மீதேன்

$CH_3—\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}—CH_3$ 2 நைட்ரோ புரோப்பேன்

$\underset{\underset{CH_2}{|}}{NO_2}—CH_2—\underset{\underset{CH}{|}}{NO_2}—CH_2—CH_3$

$$\overset{\overset{NO_2}{|}}{CH_2}—CH_2—\overset{\overset{NO_2}{|}}{CH}—CH_2—CH_3$$

1 : 3— இரு நைட்ரோ ஹெக்சேன்

ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய நைட்ரோ அல்க்கேன்கள் என மூன்று வகையானவை இதில் உண்டு. இந்த வகைபாடு நைட்ரோ தொகுதி எத்தகைய கரி அணுவுடன் இணைந்திருக்கிறது என்பதைப் பொறுத்தது.

RCH_2NO_2	R_2CHNO_2	R_3CNO_2
(ஓரிணைய-)	(ஈரிணைய-)	(மூவிணைய-)

நைட்ரோ பாரஃபின்களின் பொது வாய்பாடு RNO_2. இவை அல்க்கைல் நைட்ரைட்களின் R—O—NO மாற்றுகளாகும். இவ்வாய்பாடுகளை ஹைட்ரஜன் ஏற்றத்தால் நிரூபிக்கலாம்.

ஒரு அல்க்கைல் நைட்ரைட்டை பிறவி நிலை ஹைட்ரஜன் கொண்டு இறக்கினால் ஒரு ஆல்கஹாலும் அம்மோனியாவும் உண்டாகின்றன. இது அல்க்கைல் தொகுதி ஆக்சிஜனுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளதைக் காட்டுகிறது.

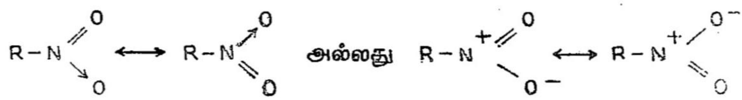
$$R—O—NO \xrightarrow{[H]} ROH + NH_3 + H_2O$$

ஒரு நைட்ரோ பாரஃபின் ஹைட்ரஜன் ஏற்றப்பட்டால் ஓரிணைய அமீன் ஒன்று உண்டாகிறது. இது அல்க்கைல் தொகுதி நேரடியாக நைட்ரஜன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளதைக் காட்டுகிறது.

$$RNO_2 \xrightarrow{[H]} RNH_2 + 2H_2O$$

முதலில் நைட்ரோ சேர்மங்களின் வடிவ வாய்பாடு $R—N\begin{smallmatrix} \nearrow\!\!\!= O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ என எழுதப்பட்டது. ஆனால் இருமுனைத் திருப்பு

திறன்கள் (dipole moments) அவை உடனிசைவுப் பொருள்கள் எனக் காட்டுகின்றன.



பல வேளைகளில் $R—NO_2$ என்ற வாய்பாடே உபயோகப் படுத்தப் படுகின்றது.

தயாரிக்கும் பொது முறைகள் :

1. நீர் கலந்த ஆல்ஹாலில் கரைத்த அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் வெள்ளி நைட்ரைட்டைச் சேர்த்துச் சூடுபடுத்துதல்.

$$RX + AgONO \longrightarrow RNO_2 + RONO + AgX$$

இம்முறை ஓரிணைய நைட்ரோ பாரஃபின்கள் (Primary nitro Paraffins) தயாரிக்க மட்டும் பயன்படுகிறது. ஈரிணைய ஹாலைடுகளுடன் விளைச்சல் 15% ஆகவும், மூவிணைய ஹாலைடுகளுடன் O—5% ஆகவும் குறைகிறது; நைட்ரைட்டின் அளவு R—ONO அதிகரித்துக்கொண்டே செல்கிறது. தற்பொழுது கார்ன்ப்ளும் (1956) (Kornblum) ஈரிணைய, மூவிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் தயாரிக்க ஒரு எளிய முறையை வகுத்துள்ளார். அதாவது இருமீதைல் ஃபார்மமைடை (dimethyl formamide)க் கரைப்பானாகக்கொண்டு அல்க்கைல் ஹாலைடுகளைச் சோடியம் நைட்ரைட்டுடன் வினைபுரியச் செய்வதாகும். சிறிதளவு யூரியாவையும் சேர்த்துக் கொண்டால் சோடியம் நைட்ரைட்டின் கரைதிறன் அதிகரிக்கிறது. இம்முறையில் விளைச்சல் பலன் நைட்ரோ பாரஃபின் 55—62%, அல்க்கைல் நைட்ரைட் 25—33%. அல்க்கைல் அயோடைடுகளும், புரோமைடுகளுமே மிகச் சிறந்தவை; குளோரைடுகள் மிக மெதுவாக வினைபுரிகின்றன.

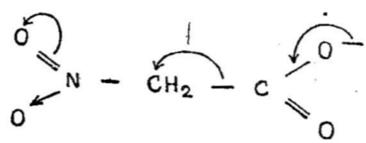
கோல்ப் முறை (Kolbe Method)

(2) நீரில் கரைத்த சோடியம் நைட்ரைட்டுடன் α—ஹாலோஜனேடு அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொதிக்கவைத்தால் நைட்ரோ மீதேன் உண்டாகிறது.

$$CH_2Cl—COONa + NaNO_2 \longrightarrow NaCl + [CH_2(NO_2)—COOH]$$
$$\downarrow$$
$$CH_3NO_2 + CO_2$$

இம்முறை அதிகக் கரியணுக்கள் உள்ள நைட்ரோ பாரஃபின்கள் தயாரிக்க உதவாது.

இடைப் பொருளான நைட்ரோ அசெட்டிக் அமிலம் எளிதில் கார்பாக்சில் நீக்கம் செய்வதற்குக் காரணம் நைட்ரோ தொகுதியின் எலெக்ட்ரான் கவரும் தன்மையினுல் கார்பன்-டை ஆக்சைடு நீக்கம் பெறுதல் ஆகும்.



(3) நேரிடையான நைட்ரோ ஏற்றம் என்பது மிக அருகாமைக் காலம் வரை தொழில் முறைக்கு வரவில்லை. ஹாஸ் (Hass) என்பவரும் அவரது குழுவினரும் செய்த சோதனைகளின் பயனுக இம்முறை தற்பொழுது ஒரு முக்கிய தொழில் முறையாக மாறியுள்ளது. நீர்ம நிலையில் நைட்ரோ ஏற்றம் (liquid phase Nitration) ஆவி நிலையில் நைட்ரோ ஏற்றம் (Vapour Phase Nitration) ஆகிய இரு தொழில் நுணுக்க முறைகள் கண்டுபிடிக்கப் பட்டுள்ளன.

ஹைட்ரோ கார்பனை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து அமுக்கம் கொடுத்து 140°-இல் சூடுபடுத்தினுல் நீர்மநிலையில் நைட்ரோ ஏற்றம் உண்டாகிறது. இச் சூழ்நிலையில் நைட்ரோ ஏற்றம் பொதுவாக நடைபெறுவதோடு, அதிக அளவில் பல்நைட்ரோ சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. இங்கு நைட்ரோ ஏற்றத்திற்கு நைட்ரிக், கந்தக அமிலங்களின் கலவை பயன் படவில்லை என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

ஆவி நிலையில் நைட்ரோ ஏற்றம் ஒவ்வொரு ஹைட்ரோ கார்பனுக்கும் உகந்த வெப்ப நிலையில் (Optimum temperature) செய்யப்படவேண்டும். இம்முறையில் நைட்ரிக் அமிலத்தோடோ அல்லது நைட்ரஜன் ஆக்சைடுகளோடோ ஹைட்ரோ கார்பன் ஆனது 150—475° வெப்ப நிலைக்குச் சூடுபடுத்தப்படுகிறது.

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[400^\circ]{HNO_3} CH_3CH_2CH_2NO_2 + CH_3CH(NO_2)CH_3 + CH_3CH_2NO_2 + CH_3NO_2$$

ஆவிநிலையில் நைட்ரோ ஏற்றத்தின் பொது விதிகளைக் கீழ்க் காணுமாறு வகைப்படுத்தலாம் (Hass and Shechter 1947)

(அ) ஓரளவு அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள பாரஃபின்கள் மட்டும் பல்நைட்ரோ சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன.

(ஆ) ஹைட்ரோ கார்பனின் எந்த ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவும் நைட்ரோ தொகுதியால் மாற்றுப்படும் தகுதியுடையது; மாற்றீடு எளிமையாக நடைபெறும் வரிசையாவது: மூவிணைய ஹைட்ரஜன் > ஈரிணைய> ஓரிணைய வெப்பநிலை உயர்த்தப்பட்டால் மாற்றீடு எளிமை சம அளவை நோக்கிச் செல்கிறது.

(இ) பாரஃபின்களில் உள்ள எந்த ஒரு அலைக்கைல் தொகுதியும் நைட்ரோ தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படலாம். அதாவது கரித்தொடர் பிளவு உண்டாகிறது. காட்டாக, ஐசோ பெண்ட்டேன் (isopentane) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ ஒன்பது நைட்ரோ பாரஃபின்களைக் கொடுக்கிறது. வெப்பநிலை உயர உயரப் பிளப்பு வினை அதிகரிக்கிறது.

(ஈ) நைட்ரோ ஏற்றத்தோடு ஆக்சிஜன் ஏற்றமும் நிகழ்வதால் நைட்ரோ சேர்மங்களோடு, அமிலங்கள், ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், ஆல்கஹால்கள், நைட்ரைட்டுகள், நைட்ரோசோ சேர்மங்கள், நைட்ரோ ஒலிஃபின்கள், பலபடிகள் (Polymers), கரி ஓராக்சைடு, கரி ஈராக்சைடு முதலியவைகளின் கலவையும் கிடைக்கின்றது. தாமிரம், இரும்பு (அயம்), பிளாட்டினம் ஆக்சைடு போன்ற வினையூடு பொருள்கள் நைட்ரோ ஏற்றத்தை விட ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தையே விரைவு படுத்துகின்றன.

(4) மற்றொரு தற்கால முறை α-நைட்ரோ-ஒலிஃபின்களை நீராற் பகுத்தலாகும். இது நீர், அமிலம் அல்லது காரம் கொண்டு செய்யப்படுகிறது. (எ-டு) 2-மீதைல்-1-நைட்ரோ புரோப்-1-ஈன் (2 melthyl 1-nitro prop-1-ene) நைட்ரோ மீதேனையும், அசெட்டோனையும் வினையுறு அளவில் கொடுக்கிறது.

$$(CH_3)_2C=CH\cdot NO_2 + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2C=O + CH_3NO_2$$

(5) கார்ன்ப்ளும் (Kornblum) 1956-இல் மூவிணைய கார்பின் அமீன்களை பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் கொண்டு ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் மூவிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன என்று கண்டறிந்தார்.

$$R_3CNH_2 \xrightarrow{KMnO_4} R_3CNO_2\ (70-80\%)$$

பொது இயல்புகள் : நைட்ரோ பாரஃபின்கள் நிறமற்ற விரும்பத்தக்க வாசனை கொண்ட நீர்மங்கள். நீரில் சிறிதளவே கரைகின்றன. இவற்றில் பலவற்றைச் சாதாரண அமுக்கத்திலேயே வாலை வடிக்கலாம்.

நைட்ரோ மீதேன், நைட்ரோ ஈதேன், 1, 2 - நைட்ரோ புரோப்பேன்கள் ஆகிய நான்கு மட்டும் தற்பொழுது எண்ணெய்கள், கொழுப்புகள், செல்லுலோஸ் எஸ்ட்டர்கள், பசைகள், சாயங்கள் ஆகியவற்றிற்குக் கரைப்பான்களாகப் பயன்படுகின்றன.

இவை யாவும் புரோப்பேனை ஆவிநிலையில் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்வதால் உண்டாகின்றன. மேற்கூறிய நான்கு நைட்ரோ பாரஃபின்களைத் தவிர மற்றவை தற்பொழுது வணிகத் துறையில் உபயோகத்தில் இல்லை.

வினைகள்:

(1) **ஆக்சிஜன் இறக்கம் :** அமிலக் கரைசலில் நைட்ரோ பார ∴ பின்களை ஹைட்ரஜன் ஏற்றத்திற்கு உட்படுத்தினால் ஓரிணைய அமீன்கள் உண்டாகின்றன.

$$RNO_2 + 6[H] \xrightarrow{\text{உலோகம்/அமிலம்}} RNH_2 + {}_2H_2O$$

வினை ஊடு பொருள் ஹைட்ரஜன் ஏற்றமும் ஓரிணைய அமீன்களையே கொடுக்கின்றன. ரானே (Raney) நிக்கல் முன்னிலையில் விளைச்சல் பலன் 90—100% ஆகும்.

ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் நடுநிலைக் கரைசலில் செய்தால் (எ-டு) துத்தநாகத் தூளும் அம்மோனியம் குளோரைடு கரைசலும், நைட்ரோ சேர்மங்கள் ஹைட்ராக்சில் அமீன் வழிப்பொருளாக மாற்றப் படுகின்றன.

$$RNO_2 + 4[H] \xrightarrow{Zn/NH_4Cl} RNHOH + H_2O$$

தகரச குளோரைடும் (Stannous chloride) ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும் கொண்டு ஹைட்ரஜன் ஏற்றினால் ஹைட்ராக்சில் அமீன் வழிப்பொருளும், ஆக்சைமும் கொண்ட கலவை உண்டாகிறது.

$$RCH_2NO_2 \xrightarrow{SnCl_2/HCl} RCH_2\,NHOH + RCH{=}NOH$$

(2) **நீராற் பகுத்தல் :** ஓரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் கொதிக்கும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தாலோ அல்லது 85% கந்தக

அமிலத்தாலோ கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களாகவும், ஹைட்ராக்சில் அமீனாகவும் பகுக்கப் படுகின்றன.

$$RCH_2NO_2 + H_2O \xrightarrow{HCl} R\,COOH + NH_2OH$$

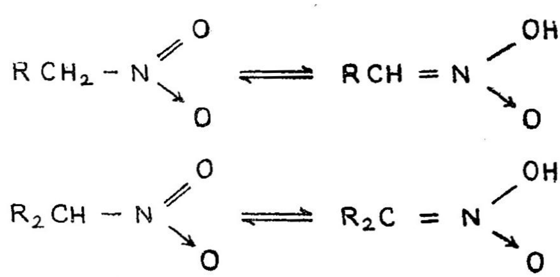
இவ்வினையின் மூலம் ஹைட்ராக்சில் அமீன் அதிக அளவில் தயாரிக்கப்படுகின்றது.

ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் கொதிக்கும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் கீட்டோன்களாகவும் நைட்ராஸ் ஆக்சைடாகவும் பகுக்கப்படுகின்றன.

$$2R_2\,CHNO_2 \xrightarrow{HCl} 2R_2CO + N_2O + H_2O$$

மூவிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் பொதுவாக ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் செயல்படுவதில்லை.

(3) அமிலத் தன்மை: ஓரிணைய, ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் அதாவது α-ஹைட்ரஜன் உள்ள நைட்ரோ சேர்மங்கள் அமிலத் தன்மை கொண்டுள்ளன. இது இயங்கு சமநிலையின் காரணமாக உண்டாகிறது.



I II

I-நைட்ரோ வடிவம் எனவும், போலி அமில வடிவம் (Pseudo acid form) எனவும் அழைக்கப்படுகின்றது. II-அமில வடிவம் (aci-form) அல்லது நைட்ரோனிக் அமிலம் (Nitronic acid) எனவும் அழைக்கப் படுகின்றது. இது நைட்ரோ-அமில நைட்ரோ இயங்கு சமநிலைக்குச் (nitro-acinitro tautomerism) சிறந்த எடுத்துக்காட்டு ஆகும்.

இந்த நைட்ரோனிக் அமிலங்கள் சோடியம் கார்பனேட் கரைசலில் கரைவதில்லை. ஆனால் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடின் கரை

சலில் கரைகிறது. இதனுல் சமநிலை கலைக்கப் படுகிறது. இவ்வாறு நைட்ரோ சேர்மங்கள் வன் காரங்களின் முன்னிலையில் மட்டும் அமிலமாகச் செயல்படுகின்றன. எனவேதான் அவை போலி அமிலங்கள் எனப்படுகின்றன.

$$R_2CH—NO_2 \rightleftharpoons R_2C=NO_2H \xrightarrow{NaOH} R_2C=NO_2Na$$

இந்தச் சோடிய சேர்மங்கள் உப்புகளே; அதாவது இவை அயனிகளாக இருக்கின்றன, $[R_2C=NO_2]^- Na^+$. இந்த உப்புகள் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் நடுநிலையாக்கப் பட்டால், உண்டாகும் கரைசல், சோடியம் குளோரைடின் கரைசலைவிட அதிக மின் கடத்து திறன் கொண்டிருப்பதால், சோடியம், குளோரைடு அயனிகளைத்தவிர வேறு அயனிகளும் இருக்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது. மற்ற அயனிகள் நைட்ரோனிக் அமிலத்திலிருந்து உண்டானவைகளாக இருக்க வேண்டும்.

$$[R_2C=NO_2]^-Na^+ + HCl \longrightarrow Na^+Cl^- + [R_2C=NO_2]^-H^+$$
$$\downarrow$$
$$R_2C=NO_2H \rightleftharpoons R_2CH—NO_2$$

இது நைட்ரோனிக் அமிலம் உள்ளது என்பதற்கும் சான்ருகும். ஹாண்ட்சும் ஷுல்ட்சும் (Hantzsch and Schultze) *1896*-ல் ஃபினைல் நைட்ரோ மீதேனின் இரு வடிவங்களையும் பிரித்தெடுத்தார்கள். இதனுல் நைட்ரோ-அமில நைட்ரோ இயங்கு சமநிலை இருப்பது உறுதியாகிறது.

நைட்ரோனிக் அமிலங்களின் சோடிய உப்புகளை 50% கந்தக அமிலம் கொண்டு சாதாரண வெப்ப நிலையில் அமிலமாக்கினுல், ஆல்டிஹைடும் (ஓரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்களிலிருந்து), கீட்டோனும் (ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்களிலிருந்து) கிடைக்கின்றன.

$$2RR'C=NO_2Na+2H_2SO_4 \longrightarrow 2RR'C=O+N_2O +2NaHSO_4+H_2O$$

நைட்ரோனிக் அமிலத்தின் உப்பு, தகரச குளோரைடும், ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் கொண்டு ஹைட்ரஜன் ஏற்றப் பட்டால், ஆல்டாக்சைமையோ, அல்லது கீட்டாக்சைமையோ கொடுக்கின்றது.

$$RR'C=NO_2Na \xrightarrow{SnCl_2/HCl} RR'C=NOH$$

இவற்றை அவற்றிற்கு நேரான கார்போனில் சேர்மங்களாக நீராவி வாலே வடித்தலாலோ, அல்லது அமிலங்கொண்டு பகுத்த லாலோ மாற்றலாம்.

(4) ஹாலோஜென் ஏற்றம்: காரக்கரைசலில் ஓரிணைய, ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் எளிதில் α-இடத்தில் ஹாலோ ஜென் ஏற்றம் பெறுகின்றன.

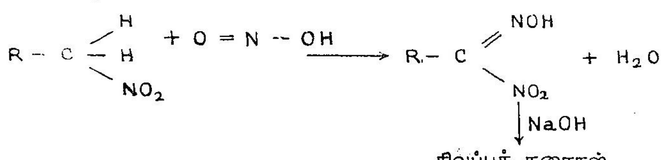
$$R_2C=NO_2Na+Br_2 \xrightarrow{NaOH} R_2CBr—NO_2+NaBr$$

நீர்ம அல்லது வாயு நிலையில் காரங்கள் இல்லாமல் ஹாலோ ஜென் ஏற்றம் செய்யப்பட்டால் குறிப்பிட்டுச் சொல்ல முடியாத பதிலீட்டு வினை நிகழ்ந்து α—,β—, γ ஹாலோஜெனோ சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன.

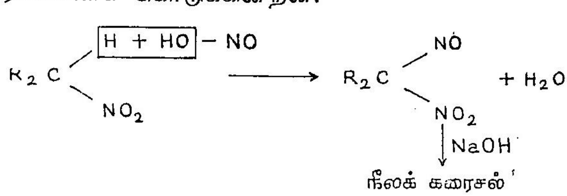
$$CH_3CH_2NO_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_3CHClNO_2+CH_2ClCH_2NO_2$$

(5) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை: நைட்ரோ சேர்மங்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்தோடு வினைபுரிந்து, அல்க்கைல் தொகுதியின் தன்மையைப் பொறுத்துப் பொருள்களைக் கொடுக்கின்றன.

ஓரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் நைட்ரோலிக் அமிலங்களை (Nitrolic acids)க் கொடுக்கின்றன. இவை படித்திண்மங்கள், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடில் கரைந்து சிவப்பு வண்ணக் கரைசலைக் கொடுக்கின்றன.



ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் போலி நைட்ரோல்களை (Pseudo nitroles+nitroles)க் கொடுக்கின்றன. இவை நிறமற்ற திண்மங்கள். இவை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடில் கரைந்து நீலக்கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன.



மூவிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் α-ஹைட்ரஜன் இல்லாத காரணத்தால் நைட்ரஸ் அமிலத்தோடு வினைபுரிவதில்லை.

6. ஓரிணைய, ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்களில் α-ஹைட்ரஜன் உள்ளதால், இவை ஆல்டிஹைடுகளுடன் குறுக்கம் பெறுகின்றன. காட்டாக, நைட்ரோ மீதேன் பென்சால்டிஹைடுடன் குறுக்கம் பெற்று W-நைட்ரோஸ்டைரீன் (W-nitro styrene) உண்டாகிறது

$$C_6H_5CHO + CH_3NO_2 \xrightarrow{KOH} C_6H_5CH{=}CHNO_2 + H_2O$$

பொட்டாசியம் பைக்கார்பனேட் கரைசலுடனிருக்க நைட்ரோ ஈதேன் ஃபார்மால்டிஹைடுடன் குறுக்கம் அடைந்து 2-மீதைல் — 2 நைட்ரோ புரோப்பேன்—1:3 டைஆல் (2-methyl-2-nitro propane 1:3 diol) உண்டாகிறது.

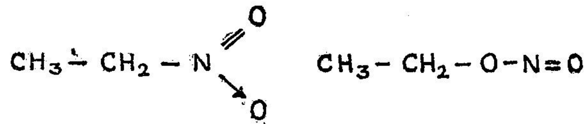
$$CH_3CH_2NO_2 + 2HCHO \xrightarrow{KHCO_3} CH_3{-}\overset{\displaystyle NO_2}{\underset{\displaystyle CH_2OH}{C}}{-}CH_2OH$$

மானிக் வினை (Mannich reaction) : இது ஃபார்மால்டிஹைடு, அம்மோனியா அல்லது ஓரிணைய அல்லது ஈரிணைய அமீன், வினைத்திறம் கொண்ட ஹைட்ரஜன் அணு குறைந்தது ஒன்றாவது உள்ள சேர்மம் ஆகிய மூன்றுக்கும் இடையே நிகழும் குறுக்கமாகும். இவ்வினையில் வினைத்திறம் கொண்ட ஹைட்ரஜன் ஒரு அமினோ மீதைல் தொகுதி அல்லது பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமினோ மீதைல் தொகுதியால் மாற்றப்படுகிறது.

$$R_2CHNO_2 + HCHO + NH_4Cl \longrightarrow R_2\overset{\displaystyle NO_2}{C}{-}CH_2NH_2HCl + H_2O$$

நைட்ரோ அமீன்கள், ஈர் அமீன்கள் (diamines) போன்ற பல வகையான சேர்மங்கள் தயாரிக்க இவ்வினை பயன்படுகிறது.

நைட்ரோ அல்க்கேன்களும், அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுகளும் : நைட்ரோ அல்க்கேன்கள், அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுகளின் மாற்றுகள் எனலாம்.



நைட்ரோ ஈதேன்   ஈதைல் நைட்ரைட்டு

நைட்ரோ ஈதேனில், நைட்ரஜன் அணு நேரடியாகக் கரியணுவுடன் இணைந்திருக்கிறது. ஈதைல் நைட்ரைட்டில் இது ஆக்சிஜன் மூலமாகக் கரியணுவுடன் இணைந்திருக்கிறது. இவற்றைக் கீழ்க்கண்ட வினைகளின் மூலம் பிரித்தறியலாம்.

1. நைட்ரோ அல்க்கேன்கள், அவற்றிற்குரிய அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுகளைக் காட்டிலும் உயர்ந்த கொதி நிலையைக் கொண்டிருக்கின்றன. (எ-டு)

CH_3NO_2	கொ.	நி.	101°
CH_3—O—NO	,,	,,	—12°
$CH_3CH_2NO_2$	,,	,,	113°
CH_3CH_2—O—NO	,,	,,	17°

2. நைட்ரோ அல்க்கேன்கள், காரங்களில் கரைந்து உப்பைக் கொடுக்கின்றன; அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுகள் நீராற்பகுபட்டு ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றன.

3. ஆக்சிஜன் இறக்கத்தின் போது நைட்ரோ அல்க்கேன்கள் அமீனைக் கொடுக்கின்றன; அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுகள் ஆல்கஹாலையும் நைட்ரஸ் அமிலத்தையும் கொடுக்கின்றன.

நைட்ரோசோ பாரஃபின்கள் (Nitroso - paraffins)

நைட்ரோசோ பாரஃபின்களில் ஒரு நைட்ரோசோ தொகுதி —N=O நேரடியாக ஒரு கரியணுவோடு இணைக்கப்பட்டு இருக்கும். அவை அவற்றிற்கு நேரான பாரஃபின்களின் சார்புப் பொருள்களாகப் பெயரிடப்படுகின்றன.

(எ-டு)

$(CH_3)_3C$—NO   2-மீதைல்-2-நைட்ரோசோ புரோப்பேன்
(2-methyl-2-nitroso propane)

தயாரிக்கும் பொது முறைகள்

1. '*நைட்ரஸ் புகை*' (Nitrous fumes)*யை ஒலிஃபின்களோடு சேர்த்தல்: ஒலிஃபினின் தன்மையைப் பொறுத்து சேர்மம் உண்டாகிறது; வழக்கமாகப் பல சேர்மங்களின் கலவையே கிடைக்கிறது. உதாரணமாக மைக்கேலும், கார்ல்சனும்* (Michael and Carlson) *1940-இல் ஐசோ பியூட்டீனை இருநைட்ரஜன் நாலாக்சைடுடன்* (dinitrogen tetroxide) *பல்வேறு நிலைகளில் செயல் படுத்திக் கீழ்க் காணும் பொருள்கள் உண்டாவதாகக் கண்டார்கள்.*

$$\left[\begin{array}{lll}(CH_3)_2 & C & - \; CH_2 \\ & | & \quad\; | \\ & ONO_2 & \quad NO\end{array}\right]_2 \qquad \left[\begin{array}{lll}(CH_3)_2 & C & - \; CH_2 \\ & | & \quad\; | \\ & ONO & \quad NO\end{array}\right]_2$$

நைட்ரோ சேட் (Nitrosate) — நைட்ரோசைட் (Nitrosite)

$$\begin{array}{lll}(CH_3)_2 & C & \text{———} CH_2 \\ & | & \qquad\; | \\ & NO_2 & \qquad NO_2\end{array} \qquad (CH_3)_2 \; C=CHNO_2$$

இரு நைட்ரோ-சேர்மம் (dinitro - Compound) — நைட்ரோ சேர்மம் (Nitro Compound)

2. *ஒலிஃபின்களோடு நைட்ரோசில் குளோரைடு* (Nitrosyl Chloride) *அல்லது புரோமைடுகளைச் சேர்த்தால் நைட்ரோசோ ஹாலைடுகள் உண்டாகின்றன.*

$$CH_2=CH_2+NOCl \longrightarrow \begin{array}{ll}CH_2 & - CH_2 \\ | & \quad | \\ NO & \quad Cl\end{array}$$

$$\Big\downarrow \; \text{2 மூலக்கூறுகள்.}$$

$$\left[\begin{array}{ll}CH_2 & - CH_2 \\ | & \quad | \\ NO & \quad Cl_2\end{array}\right]$$

(3) மூவிணைய அல்க்கைல் தொகுதியுள்ள ஓரிணைய அமீன்களை கேரோவின் அமிலங் (caro's acid) *கொண்டு ஆக்சிஜன் ஏற்றுதல்.*

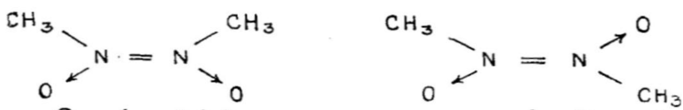
$$R_3C-NH_2+2[O] \xrightarrow{H_2SO_5} R_3C-NO+H_2O$$

(4) அல்க்கைல் நைட்ரைட்டுகளை வெப்பப் பகுப்பின் மூலம் (by pyrolysis) நைட்ரோசோ பாரஃபின்களாக மாற்றலாம். இம்முறையில் கௌன்லாக் (Gownlock) C_1—C_4 நைட்ரோசோ பாரஃபின்களைத் தயாரித்தார். அதற்கான வினைவழிமுறையையும் அவரே கொடுத்தார். காட்டாக,

$$CH_3CH_2ONO \longrightarrow NO + CH_3—CH_2-O\cdot$$
$$\longrightarrow NO + CH_3\cdot + CH_2O \longrightarrow CH_3—NO + CH_2O$$

பொது இயல்புகள்: நைட்ரோசோ சேர்மங்கள் பொதுவாக நீலம் அல்லது பச்சை நிற நீர்மங்கள்; நிறமற்ற திடப் பொருளாக மாறக் கூடியவை. இந்த நிறமற்ற திடப்பொருள்கள் நைட்ரோசோ சேர்மங்களின் இருபடியாகும். இந்த இரு மூலக்கூறு திடப் பொருள்கள் உருக்குவதாலும் கரைசலாக்குவதாலும் ஒரு படியாகின்றன.

நைட்ரோசோ மீதேனின் இருவகையான திட வடிவங்களை ஒளி உறிஞ்சல் நிரல் (absorption spectrum) மூலம் சில்டன் என்பவரும் கோவென்லாக் என்பவரும் (Chilton and Gowenlock) (1955) ஆராய்ந்து அவை இரண்டு வடிவ மாற்றுகள் (geometrical isomers) என்று உறுதிப்படுத்தினர்.



ஒரு பக்க (cis) மாறு பக்க (trans)

(குறிப்பு: வடிவ மாற்றுகளாக இருக்க அந்த மூலக்கூறில் ஈரிணைப்பு தேவை.)

நைட்ரோசோ தொகுதி மூவிணைய கரியணுவோடு பிணைக்கப்பட்டு இருக்கும் நைட்ரோசோ சேர்மங்கள் எவ்வித மாற்றமும் இன்றி நிலைப்பாக இருக்கின்றன. நைட்ரோசோ தொகுதி ஓரிணைய அல்லது ஈரிணைய கரியணுவோடு இணைக்கப்பட்டு இருப்பின், சாதாரணமாக அந்த நைட்ரோசோ சேர்மம் நிலையற்றது; ஆக்சைம் வடிவமாக இடமாற்றம் பெறுகிறது.

$$R_2CH—NO \longrightarrow R_2C=N—OH$$

நீலம்	நிறமற்றது
நிலையற்றது	நிலையானது

இதற்கு நைட்ரோசோ—ஆக்சிமினோ இயங்கு சமநிலை (nitroso oximino tautomerism) எனப் பெயர்.

இரு மூலக்கூறு நைட்ரோசோ—குளோரைடு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் செயல்படுத்தினால், முடிந்தால் ஆக்சிமினோ வடிவுக்கு மாறுகின்றன.

$$\left[\begin{array}{l} CH_2—Cl \\ | \\ CH_2NO \end{array}\right]_2 \xrightarrow{NOaH} \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH=NOH \end{array}$$

நைட்ரோசோ சேர்மங்கள் நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டு ஆக்சிஜன் ஏற்றப்பட்டால் நைட்ரோ சேர்மமாகவும், வெள்ளீயம் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் கொண்டு ஹைட்ரஜன் ஏற்றப் பட்டால் ஓரிணைய அமீனாகவும் மாற்றப்படுகின்றன.

$$R_3CNO \xrightarrow[{[H]}]{Sn/HCl} R_3CNH_2$$

$$R_3CNO \xrightarrow[{[O]}]{HNO_3} R_3CNO_2$$

அமீன்கள்
(Amines)

அம்மோனியாவின் வழிப்பொருள்கள் அமீன்கள் ஆகும். இவை அம்மோனியா மூலக் கூறில் உள்ள ஒன்று, இரண்டு அல்லது மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களை அல்க்கைல் தொகுதி கொண்டு பதிலீடு செய்யப்பட்டவை.

ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு அல்க்கைல் தொகுதியால் திலிட்ட அமீன் ஓரிணைய அமீன் (primary amine) என்றும், இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இரண்டு அல்க்கைல் தொகுதிகளால் பதிலிட்ட அமீன் ஈரிணைய அமீன் (Secondary amine) என்றும், மூன்றையும் மூன்று அல்க்கைல் தொகுதிகளால் பதிலிட்ட அமீன் மூவிணைய அமீன் (tertiary amine) என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன. இம் மூன்றின் பொது வாய்பாடுகளைக் கீழ்க்காணுமாறு முறைப்படி எழுதலாம்.

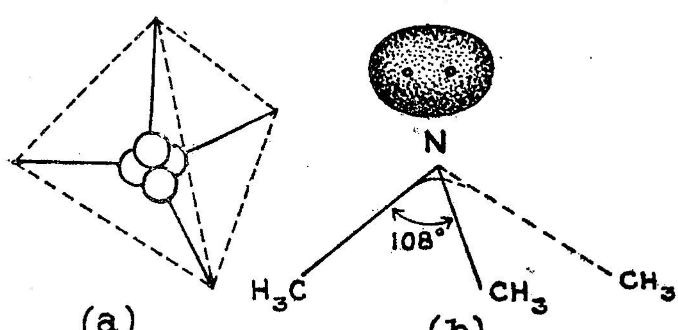
RNH_2	R_2NH	R_3N
ஓரிணைய அமீன்	ஈரிணைய அமீன்	மூவிணைய அமீன்

ஓரிணைய அமீனில் $—NH_2$ என்ற அமினோ தொகுதியும் (amino group), ஈரிணைய அமீனில் $>NH$ என்ற இமினோ தொகுதி

யும் (imino group), மூவிணைய அமீனில் $>$N — என்ற மூவிணைய நைட்ரஜன் அணுவும் உள்ளமை அவற்றின் குறிப்பு அம்சங்களாகும். இத்தோடு அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடின் நான்கு அல்க்கைல் சார்புப் பொருள்களும் (tetra alkyl derivatives) நன்கு அறிந்தவையே. அவை நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைட்ராக் சைடுகள் (quaternary ammonium hydroxides) எனப் படுகின்றன.

அமினோ தொகுதியின் வடிவ அமைப்பு

நைட்ரஜன் அணுவில் 5 கூடுகை எலக்ட்ரான்கள் (valence electrons) உள்ளன. இவை நான்கு sp^3 கலப்பு மண்டலத்தில் (sp^3 hybrid or bitals) இருப்பதாகக் கொள்ளலாம். இந்த sp^3 கலப்பு மண்டலத்தில் மூன்றில் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு எலக்ட்ரான் இருக்கிறது. நான்காவது மண்டலம் இரண்டு எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருக்கிறது. ஒரு எலக்ட்ரானைக் கொண்டுள்ள ஒவ்வொரு sp^3 மண்டலமும் ஹைட்ரஜன் அணுவினுடைய அல்லது கரியணுவி னுடைய எலக்ட்ரான் மண்டலத்துடன் பொருந்தி மூலக்கூறு எலக்ட்ரான் மண்டலங்களை (molecular or bitals) ஏற்படுத்து கின்றது. நைட்ரஜனிலுள்ள இணைப்புகளிடையேயுள்ள கோணம், sp^3 மண்டலங்களின் அச்சுகளிடையே யுள்ள கோணமாகிய $109° 28'$ எனினும் எலக்ட்ரான் விலகல் (electron diffraction) எண்ணின் அளவையின் மூலம் மும்மீதைல் அமீனில் C—N—C கோணம் 108° எனவும், அம்மோனியாவிலும் H—N—H கோணம் கிட்டத்தட்ட இதே அளவு (107)° எனவும் அறிகிறோம். sp^3 மண்டலத்தின் நான்காவது அச்சு, பிற sp^3 அச்சுகளுக்குச் சுமாராக 110° அளவில் அமைகிறது. எனவே இந்த அமீன்கள் பிரமிட் வடிவம் (pyramidal) கொண்டிருக்கின்றன எனலாம்.



(a) நான்முகவடிவ sp^3 மண்டலங்கள்
(b) மும்மீதைல் அமீனின் வடிவம்

பெயரிடுதல் : இவ்வரிசையின் விகுதி 'அமீன்' என்பதாகும். ஒவ்வொரு அமீனும் நைட்ரஜனோடு இணைக்கப்பட்டுள்ள அல்க்கைல் தொகுதியைப் பொறுத்துப் பெயரிடப்படுகின்றது. (எ-டு)

CH_3NH_2 மீதைல் அமீன் (Methyl amine)
$(CH_3)_2NH$ இரு மீதைல் அமீன் (Dimethyl amine)
$(CH_3)_3N$ மும்மீதைல் அமீன் (Trimethyl amine)
$(C_2H_5)_2N—CH(CH_3)_2$ இரு ஈதைல் ஐசோ புரோப்பைல் அமீன் (Diethyl iso propyl amine)

அல்க்கைல் உறுப்புகள் ஒன்றாகவே இருப்பின் அந்த அமீன்கள் 'தனி' ('simple') அமீன்கள் என்றும், வெவ்வேறாக இருப்பின் 'கலப்பு' ('mixed') அமீன்கள் என்றும் அழைக்கப் படுகின்றன.

நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடுகளைப் பெயரிடும் முறை கீழ்க்காணும் எடுத்துக்காட்டுகளால் விளக்கப்படுகிறது.

$(CH_3)_4NOH$ நால் மீதைல் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு (Tetra methyl ammonium hydroxide)

$[(CH_3)_3NC_2H_5]OH$ ஈதைல் மும்மீதைல் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு (Ethyl trimethyl ammonium hydroxide)

தயாரிக்கும் பொது முறைகள்

மூன்று வகை அமீன்களையும் தயாரிக்கும் முறைகள்

(1) ஹாஃப்மான் முறை (Hofman's method) (1850): இது அம்மோனியாவால் பகுப்பதாகும் (ammonolysis). ஒரு அல்க்கைல் ஹாலைடையும், ஆல்கஹாலில் கரைத்த அம்மோனியாவையும் அடைத்த குழாய் ஒன்றினுள் 100° வெப்ப நிலையில் சூடுபடுத்துவதால் மூன்று வகையான அமீன்கள், நான்கிணைய அம்மோனியம் சேர்மம் ஆகியவற்றின் கலவை உண்டாகிறது.

$$RX + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + HX \longrightarrow RNH_2—HX$$

$$RNH_2HX + NH_3 \rightleftharpoons RNH_2 + NH_4X$$

$$RNH_2 + RX \longrightarrow R_2NH + HX \longrightarrow R_2NHHX$$

$$R_2NH + RX \longrightarrow R_3N + HX \longrightarrow R_3NHX$$

$$R_3N + RX \longrightarrow [R_4N]^+ X^-$$

அம்மோனியாவை மிகை அளவில் பயன்படுத்தினால் ஓரிணைய அமீனின் விளைச்சல் பல இடங்களில் அதிகமாக உள்ளது.

அல்க்கைல் ஹாலைடைச் சிறிது அதிக அளவில் எடுத்தால் மூவிணைய அமீன் நல்ல விளைச்சல் காணுகின்றது.

$$3RX + NH_3 \longrightarrow R_3N + 3HX$$

நீர் அல்லது ஆல்கஹால் கரைசலில் உள்ள அம்மோனியாவை விட அம்மோனியா நீர்மத்திலேயே இவ்வினை நிகழ்த்தப்பட்டால் ஓரிணைய அமீனின் விளைச்சல் அதிகரிக்கிறது. காட்டாக, வாட், ஓட்டோ ஆகியோர் (Watt and Otto) 1947 இல் ஈதைல் அயோடைடை $0°$-இல் உள்ள அம்மோனியா நீர்மம் கொண்டு பகுத்ததில் 46% ஈதைல் அமீனும், 31% இரு ஈதைல் அமீனும், 17% மும் மீதைல் அமீனும் 15 நிமிடத்திற்கும் குறைவான நேரத்தில் உண்டாயின.

அல்க்கைல் ஹாலைடுகளின் வினைத்திறத்தை நோக்க இவை கீழ்க்காணும் வரிசையில் அமைகின்றன. அல்க்கைல் அயோடைடு> புரோமைடு> குளோரைடு.

இம்முறை ஓரிணைய அல்க்கைல் ஹாலைடுகள், ஈரிணைய ஹாலைடு, ஐசோ புரோப்பைல் ஹாலைடு ஆகியவற்றிற்கு மட்டும் பொருந்தும். மற்ற எல்லா ஈரிணைய, மூவிணைய ஹாலைடிகள் ஒரு மூலக் கூறு ஹாலோஜென் அமிலத்தை நீக்கி ஒலிஃபினுக மாறுகின்றன. R_3CNH_2 வகை அமீன்கள் கிரிக்ஞர்டு வினைப் பொருள் மூலம் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

2. ஆல்கஹால்களை அம்மோனியாவால் பகுப்பதாலும் மூன்று வகை அமீன்களின் கலவை உண்டாகிறது; ஆல்கஹால் அம்மோனியாக் கலவை தாமிரகுரோமைட் (Copper Chromite) அல்லது அலுமினு (Alumina) போன்ற வினையூடு பொருள்களின் முன்னிலையில் அமுக்கம் கொடுத்துச் சூடு படுத்தப் படுகின்றது.

$$NH_3 + ROH \longrightarrow RNH_2 + H_2O$$
$$RNH_2 + ROH \longrightarrow R_2NH + H_2O$$
$$R_2NH + ROH \longrightarrow R_3N + H_2O$$

மிகுந்த அளவு அம்மோனியாவைப் பயன்படுத்தினுல் ஓரிணைய அமீனின் அளவை அதிகரிக்கலாம்.

அமீன் கலவைகளைப் பிரித்தல்

மூன்று வகை அமீன் உப்புகளும், நான்கிணைய உப்பும் கொண்ட கலவையைப் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் வாலைவடித்தால் மூன்று அமீன்களும் நான்கிணைய உப்பைக் கரைசலில் நிறுத்திவிட்டு ஆவியாகிப் பிரிகின்றன.

(எ-டு)

$$R_2NH\,HX + KOH \longrightarrow R_2NH + KX + H_2O$$

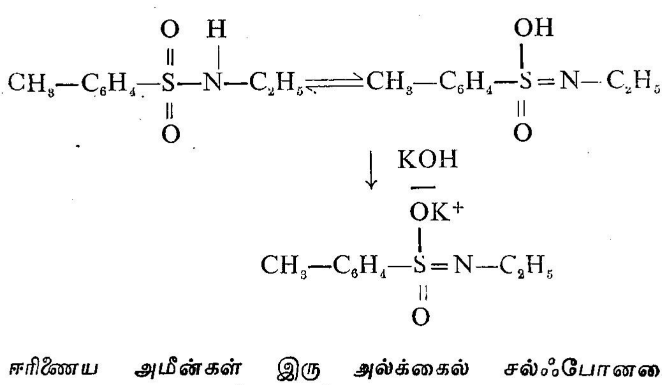
வாலைவடித்த அமீன்களின் கலவையைக் கீழ்க்காணும் முறைகளில் பிரிக்கலாம்.

பகுத்து வடித்தல்: இது மிகச் சிறந்த முறையாகும். தொழில் துறையில் உள்ள இம்முறை பகுப்புக் கருவியின் உயர் திறத்தினால் நல்ல பலனளிக்கிறது.

ஹின்ஸ் பெர்க் முறை (Hinsberg's method) (1890): அமீன்களின் கலவை ஒரு அரோமாட்டிக் சல்ஃபோனில் குளோரைடுடன் செயல் படுத்தப் படுகிறது. முதலில் பென்சீன் சல்ஃபோனில் குளோரைடு (Benzene Sulphonyl chloride) $C_6H_5SO_2Cl$ பயன் படுத்தப்பட்டது. தற்பொழுது அதற்குப் பதிலாக p-டொலிவீன் சல்ஃபோனில் குளோரைடு (p-toluene sulphonyl chloride) p-$CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$ பயன்படுகிறது. இந்த அமில குளோரைடுடன் சேர்த்த பின் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் சேர்த்து அக்கரைசல் காரமாக்கப் படுகின்றது. ஓரிணைய அமீன்கள் அல்க்கைல் சல்ஃபோனமைடு (Alkyl sulphonamide) ஐக் கொடுக்கிறது. காட்டாக ஈதைல் அமீன், ஈதைல் -p-டொலுவீன் சல்ஃபோனமைடைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3C_6H_4SO_2Cl + C_2H_5NH_2 \longrightarrow CH_3C_6H_4SO_2NHC_2H_5 + HCl$$

இந்த சல்ஃபோனமைடுகள் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் கரையக் கூடியவை. இது சல்ஃபோனமைடு ஈனால் வடிவம் அடைவதால் உண்டாகிறது.



ஈரிணைய அமீன்கள் இரு அல்க்கைல் சல்ஃபோனமைடு (dialkyl sulphonamide) கொடுக்கின்றன. இவை பொட்டாசியம்

ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் கரையா. காரணம் இயங்கு சமநிலை உண்டாகக் கூடிய வாய்ப்பு சல்ஃபோனமைடில் உள்ள நைட்ரஜன் மீது ஹைட்ரஜன் இல்லாததால் இல்லை. காட்டாக, இரு ஈதைல் அமீன் இரு ஈதைல் p-டொலுவீன் சல்ஃபோனமைடைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3C_6H_4SO_2Cl + (C_2H_5)_2NH \longrightarrow CH_3C_6H_4SO_2N(C_2H_5)_2 + HCl.$$

மூவிணைய அமீன்கள் p டொலுவீன் சல்ஃபோனில் குளோரைடுடன் வினைபுரிவதில்லை.

காரக்கரைசலை வாலைவடித்தால் மூவிணைய அமீன் பிரிந்து விடுகிறது. மீதியுள்ள நீர்மம் வடிக்கப்படுகிறது. இதனால் இரு அல்க்கைல் சல்ஃபோனமைடு திடப்பொருள் வடிவத்திலும், அல்க்கைல் சல்ஃபோனமைடு கரைசல் வடிவிலும் கிடைக்கின்றன. இவற்றைத் தனித்தனியே 70% கந்தக அமிலம் அல்லது 25% ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் கொதிக்கவைத்தால் அமீன்கள் மீண்டும் உண்டாகின்றது.

ஓரிணைய அமீன்கள் தயாரித்தல்

1. நைட்ரோ சேர்மங்களை உலோகம்/அமிலம் கொண்டோ அல்லது நிக்கல் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் கொண்டோ ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்தல்.

$$RNO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} RNH_2 + 2H_2O$$

2 (அ) அல்க்கைல் சயனைடுகளை ஹைட்ரஜன் ஏற்றுதல்.

$$RCN + 4[H] \xrightarrow{Na/EtOH} RCH_2NH_2$$

இம்முறை அதிக மூலக் கூறு எடையுள்ள அமீன்கள் தயாரிக்கச் சிறந்தது. ஏனெனில் சயனைடுகள் நீண்ட கரித்தொடர் கொழுப்பு வகை அமிலங்களிலிருந்து எளிதில் தயாரிக்கப் படுகின்றன.

(ஆ) ஆக்சைம்களை சோடியம்/ஈதைல் ஆல்கஹால் அல்லது வினையூடு பொருள் முறையில் ஹைட்ரஜன் ஏற்றுதல்.

$$RCH{=}NOH + 4[H] \longrightarrow RCH_2NH_2 + H_2O$$

$$R_2C{=}NOH + 4[H] \longrightarrow R_2CHNH_2 + H_2O$$

(இ) அமைடுகளை சோடியம்/ஈதைல் ஆல்கஹால் அல்லது வினையூடு பொருள் முறையில் ஹைட்ரஜன் ஏற்றுதல்.

$$RCONH_2+4\,[H] \longrightarrow RCH_2NH_2+H_2O$$

மேற்கூறிய எல்லா முறைகளிலும் ஈரிணைய அமீன் வெவ்வேறு அளவுகளில் துணைப் பொருளாக உண்டாகிறது. வினையூடு பொருள் ஆக்சிஜன் இறக்கம் மூலம் ஈரிணைய அமீனின் அளவை அதிகரிக்கிறது.

லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு கொண்டு நைட்ரோ சேர்மங்கள், சயனைடுகள், ஆக்சைம்கள், அமைடுகள் ஆகியவற்றை ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்தால் ஈரிணைய அமீன்கள் கலவாத ஓரிணைய அமீன்கள் கிடைக்கின்றன.

3. ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன், மிக அதிக அளவு அம்மோனியா, ஹைட்ரஜன் (20—150 வளி அழுக்கம்) ஆகியவற்றின் கலவையை 40—150° வெப்ப நிலையில் உள்ள ரானே நிக்கல் (Raney Ni) மீது செலுத்துதல். இவ்வினையை 3வளி அழுக்கத்தில் அதிக அம்மோனியம் குளோரைடு ஆடம் பிளாட்டினம் (Adam's platinum) வினையூடு பொருள் முன்னிலையிலும் நிகழ்த்தலாம்.

$$RCOR'+NH_3+H_2 \longrightarrow RR'CHNH_2+H_2O$$

ஈரிணைய, மூவிணைய அமீன்கள் சிறிதளவில் உப பொருளாக உண்டாகின்றன.

இம்மாதிரி, அம்மோனியா, அல்லது ஓரிணைய அல்லது ஈரிணைய அமீன்களில் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன்களின் உதவியால், ஒரு ஆக்சிஜன் இறக்கியின் முன்னிலையில் அல்க்கைல் தொகுதிகளை ஏற்றுவதற்கு ஆக்சிஜன் இறக்க அல்க்கைல் ஏற்றம் (reductive alkylation) என்று பெயர்.

4. லியூக்கார்ட் வினை (Leuckart reaction): ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் அதிக அளவு அம்மோனியம் ஃபார்மேட் அல்லது ஃபார்மமைடுடன் செயல்பட்டு அவற்றிற்குரிய ஓரிணைய அமீன்களின் ஃபார்மைல் சார்புப் பொருளைக் கொடுக்கின்றன. இந்த ஃபார்மைல் சார்புப் பொருள்கள் அமிலங்களால் எளிதில் ஓரிணைய அமீனாக மாறுகின்றன.

$$RCOR'+2HCO_2NH_4 \longrightarrow RR'CHNHCHO+2H_2O+CO_2+NH_3$$

$$RR'CHNHCHO \xrightarrow{\text{அமிலம்.}} RR'CHNH_2$$

5. ஹாஃப்மான் முறை (Hofmann's degradation method) : (பார்க்க : அமில அமைடுகள்)

$$RCONH_2+Br_2+4KOH \longrightarrow RNH_2+2KBr+K_2CO_3+2H_2O$$

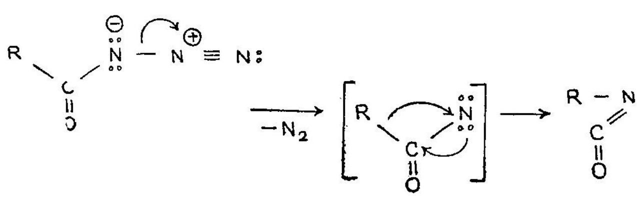
பொதுவாக இம்முறையே ஓரிணைய அமீன்கள் தயாரிக்க உகந்ததாக உள்ளது.

6. கர்ட்டியஸ் வினை மூலம் தயாரிக்கலாம் (curtius reaction):

ஒரு அமில அசைடை (acid azide) ஒரு ஆல்கஹாலுடன் கொதிக்க வைக்கும் பொழுது இது N-அல்க்கைல் பதிலியிட்ட யூரெத்தேனாக மாறுகிறது. இதைக் காரம் கொண்டு நீராற் பகுத்தலால் ஓரிணைய அமீன் கிடைக்கிறது. இந்த முறைப்படி ஓரிணைய அமீன்கள் அனைத்தையும் உண்டாக்கலாம்.

$$RCON_3 \xrightarrow{CH_3OH} RNCO \xrightarrow{CH_3OH} RNHCO_2CH_3 \xrightarrow{NaOH} RNH_2$$

வினை வழி :



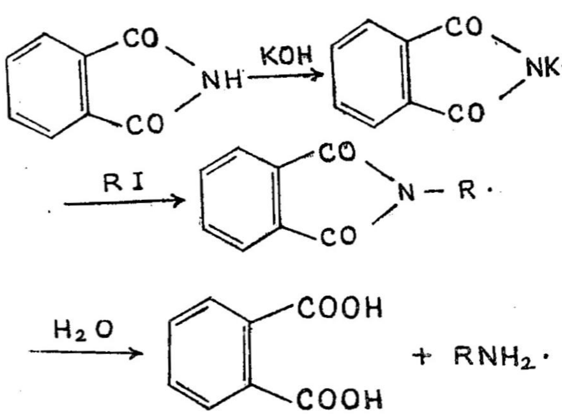
$$\xrightarrow{R'OH} R\text{—}NHCOOR' \xrightarrow{HOH} RNH_2 + R'COOH$$

7. ஸ்மிட் வினை (Schmidt reaction): அடர் கந்தக அமிலத்தில் கரைத்த கார்பாக்சிலிக் அமிலம் ஒன்றைக் குளோரோ பார்மில் கரைத்த ஹைட்ரசாயிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்த ஓரிணைய அமீன் உண்டாகிறது.

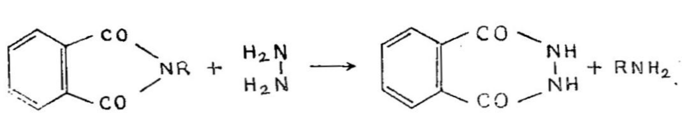
$$RCOOH + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2$$

ஹாஃப்மான் அல்லது கர்ட்டியஸ் வினையை விட இம்முறையில் ஓரிணைய அமீனின் அளவு அதிகமாக இருக்கிறது. ஆனால் ஹைட்ரசாயிக் அமிலம் நச்சுத்தன்மையும் வெடிக்கும் இயல்பும் கொண்டுள்ளதால் ஆபத்தான முறையாகும்.

8. **காப்ரியல் ஃப்தாலிமைடு தொகுப்பு** (Gabriels phthalimide Synthesis) : ஃப்தாலிமைடை, ஆல்கஹாலில் கரைத்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைபடுத்தினால் பொட்டாசியோ ஃப்தாலிமைடு என்னும் உப்பு உண்டாகிறது. இது அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் சூடு படுத்தப்பட்டால் N-அல்க்கைல் ஃப்தாலிமைடை (N-alkyl phthalimide)க் கொடுக்கிறது. இதைப் பின்பு 20% ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் அழுக்கம் கொடுத்து சூடு படுத்துவதாலோ அல்லது பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கொதிக்க வைப்பதாலோ நீராற் பகுக்கப்பட்டு ஃப்தாலிக் அமிலத்தையும், ஒரு ஓரிணைய அமீனையும் கொடுக்கிறது.



நீராற் பகுப்பு கடினமாக இருப்பின், அல்க்கைல் ஃப்தாலிமைடை ஹைட்ரசீனுடன் பகுத்தால் அமீன் உண்டாகிறது.



இம்முறையில் தூய ஓரிணைய அமீனைப் பெறலாம்.

9. அமினோ அமிலங்களை கார்பாக்சில் நீக்கம் செய்தல்: அமினோ அமிலங்களை பேரியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வாலை வடிப்பதால் கார்பாக்சில் நீக்கம் ஏற்படுகிறது. காட்டாக கிளைசின் மீதைல் அமீன் கொடுக்கிறது.

$$CH_2(NH_2)COOH \xrightarrow{Ba(OH)_2} CH_3NH_2 + CO_2$$

10. கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளையும், குளோரமீனையும் வினைப்படுத்துதல்.

$$RMgX + ClNH_2 \longrightarrow RNH_2 + MgXCl$$

இங்கு உறுபொருள் தூயதாகக் கிடைக்கிறது.

11. மூவிணைய அல்க்கைல் தொகுதியுள்ள ஓரிணைய அமீன் தயாரிக்கச் சிறந்த வழி கீழ்க்காணும் முறையாகும்.

அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்த சோடியம் சயனைடுடன் முதலில் மூவிணைய ஆல்கஹாலைச் சேர்த்து, பின்பு கந்தக அமிலத்தைச் சேர்க்க வேண்டும். உண்டான N-அல்க்கைல் ஃபார்மமைடு (N-alkyl formamide) சோடியம் ஹைட்ராக்சைடால் நீராற் பகுக்கப்படுகிறது.

$$R_3COH \xrightarrow{H_2SO_4} R_3COSO_3H \xrightarrow{HCN} R_3CN{=}CH{\cdot}OSO_3H$$

$$\xrightarrow{H_2O} H_2SO_4 + R_3CNHCHO \xrightarrow{NaOH} R_3CNH_2$$

ஈரிணைய அமீன்கள் தயாரித்தல்

1. அல்க்கைல் ஐசோ சயனைடை ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்தல்.

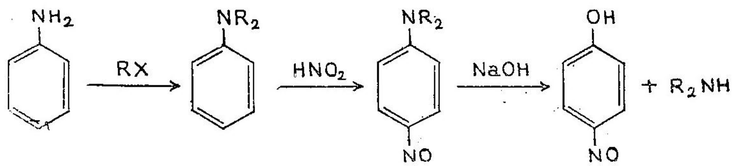
$$RNC + 4[H] \longrightarrow RNHCH_3$$

இம்முறையில் உண்டாகும் எல்லா அமீனிலும் மீதைல் தொகுதி இருக்கும். ஆனால் இது அதிக அளவில் செய்முறையில் இல்லை.

2. ஓரிணைய அமீனை வேண்டிய அளவு அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் கலந்து சூடுபடுத்துதல்.

$$RNH_2 + R'X \longrightarrow RNHR' + HX$$

3. அனிலீனை அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் கலந்து சூடு செய்தால் இரு அல்க்கைல் அனிலீன் (dialkylaniline) உண்டாகிறது. இதை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் செயல்படுத்தி p-நைட்ரோசோ-இரு அல்க்கைல் அனிலீனாக உண்டாக்கப்படுகிறது. இப்பொருளை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்தால் தூய ஈரிணைய அமீனும், p-நைட்ரோசோ பீனாலும் கிடைக்கின்றன.



ஈரிணைய அமீன்கள் தயாரிக்கும் சிறந்த முறைகளில் இதுவும் ஒன்று.

4. ஸ்ஷிஃப் காரத்தை (Schiff's Base) வினையூடு பொருள் கொண்டு ஆக்சிஜன் இறக்கம் செய்தல்: ஸ்ஷிஃப் காரம் ஒரு ஓரிணைய அமீனும் ஒரு ஆல்டிஹைடும் செயல்பட்டு உண்டாகிறது.

$$RNH_2 + R'CHO \longrightarrow H_2O + RN{=}CHR'$$

$$\xrightarrow[H_2]{\text{ரானேNi}} RNHCH_2R'$$

இம்முறையில் தயாரிக்கும் ஈரிணைய அமீன்களில் ஒரு அரோமாட்டிக் தொகுதி இருக்கும். (பொதுவாக R ஃபீனைல் உறுப்பாகும் C_6H_5—)

5. இரு அல்க்கைல் சயனமைடை (dialkyl cyanamide) அமிலம் அல்லது காரம் கொண்டு நீராற்பகுத்தல்.

$$CaN{-}CN \xrightarrow{NaOH} Na_2N{-}CN \xrightarrow{RX} R_2N{-}CN \xrightarrow{H_2O} R_2NH + CO_2 + NH_3$$

மூவிணைய அமீன்கள் தயாரித்தல்

1. அம்மோனியாவின் ஆல்கஹால் கரைசலைக் கீழ் உள்ள சமன்பாட்டின்படி வேண்டிய அளவை விடச் சிறிது அதிகமான அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் கலந்து சூடுபடுத்தல்.

$$3RX + NH_3 \longrightarrow R_3N + 3HX$$

வினைக்கலவை காரமாக்கப்பட்டு வாலைவடித்தால் மூவிணைய அமீன் ஆவியாகிப் பிரிகிறது. மீதியுள்ள நான்கிணைய சேர்மத்தை

வெற்றிடத்தில் வாலை வடித்து மேலும் சிறிதளவு மூவிணைய அமீன் பெறலாம்.

2. கார்போனில் சேர்மத்தை (அதிக அளவில்) ரானே நிக்கலை ஊடு பொருளாகக் கொண்டு, அம்மோனியா அல்லது ஓரிணைய அல்லது ஈரிணைய அமீன் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் ஏற்ற மூவிணைய அமீன் உண்டாகிறது.

$$R_2NH + R'CHO + H_2 \xrightarrow{Ni} R_2NCH_2R' + H_2O$$

நான்கிணைய சேர்மங்கள் தயாரித்தல்

அம்மோனியாவை அதிக அளவு அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் கலந்து சூடு படுத்துதல் சிறந்த முறையாகும்.

ஓரிணைய அல்லது ஈரிணைய அல்லது மூவிணைய அமீனையும் அம்மோனியாவிற்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்தலாம். வேண்டிய நான்கிணைய பொருளைப் பொறுத்து ஆரம்பிக்கும் பொருள்களைத் தேர்ந்தெடுக்கவேண்டும். காட்டாக, ஈதைல் மும்மீதைல் அம்மோனியம் அயோடைடு தயாரிக்க, மும்மீதைல் அமீனை ஈதைல் அயோடைடுடன் கலந்து சூடு படுத்தலாம்.

$$(CH_3)N + C_2H_5I \longrightarrow [(CH_3)_3\ NC_2H_5]^{+}I^{-}$$

அமீன்களின் பொதுத்தன்மைகள் : குறைந்த கரியணுக்கள் உள்ள அமீன்கள் வாயுக்கள்; இவை நீரில் கரையக்கூடியவை; இதையடுத்து வரும் அமீன்கள் நீர்மங்கள். பிறகு மற்றவை திண்மங்கள். மூலக்கூறு எடை அதிகமாக ஆக, நீரில் கரைதிறன் குறைகிறது. ஆவியாகக்கூடிய அமீன்கள் யாவும் செறிந்த மீன் நாற்றம் உள்ளவை; எரியும் தன்மையன. அமீனின் வினைகள் அதிக அளவில் அவற்றின் வகையைப் பொறுத்ததாகும்.

மூவகை அமீன்களின் பொதுவினைகள்

(1) எல்லா அமீன்களும் அம்மோனியாவைவிட அதிக காரத் தன்மை கொண்டவை.

$$R_2NH + H_8O \rightleftharpoons R_2NH_2^{+} + OH^{-}$$

அமீன்களின் காரத்தன்மை அவை எந்த அளவிற்குத் தனி ஜோடி (lone pair) எலெக்ட்ரான்களைப் புரோட்டான் ஏற்றத்திற்கு வழங்குகின்றன என்பதைப் பொறுத்து அமைகிறது. மேற்போக்காகப் பார்த்தால் அல்க்கைல் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை அதிகம் ஆக ஆக தனிஜோடி எலெக்ட்ரான்கள்

அதிக அளவில் கிடைக்கும் காரணம் அல்க்கைல் தொகுதிகள் +I விளைவு (+ஏவல் விளைவு) கொண்டவை. எனவே அமீனின் காரத்தன்மை அதிகரிக்கும் எனத்தோன்றும். ஆனால் காரத் தன்மை கீழ்க்காணும் வரிசையில் அமைகிறது.

$$NH_3 < Me_3N < MeNH_2 < Me_2NH$$

இவ்வரிசைக்கு ஆன காரணம் தெளிவாகவில்லை. கொள்ளிடக் காரணம் (Steric factor) இங்கு செயல் படுகிறது என்று கூறப் படுகிறது. புரோட்டான் சேர்ந்தால் கூட்டம் அதிகமாவதால், இட இறுக்கம் உண்டாகிறது; இது மூவிணைய அமீனில் அதிகமாக இருக்கும். இதனால் இம்மூலக் கூறின் நிலைப்புத் தன்மை (Stability) குறைக்கப்படுகிறது. அதாவது அதன் காரத்தன்மை குறைக்கப் படுகிறது. பிணைப்பு ஜோடி, தனி ஜோடி எலெக்ட்ரான்கள் அனைத்தும் Sp^3 மண்டலத்தில் இருப்பதாகவும், தனி ஜோடி எலெக்ட்ரான் பிணைப்பு ஜோடிகளிடத்தில் அதிக நெருக்கத்தை உண்டாக்குவதாகவும் கருதினால், புரோட்டான் ஏற்றம் தனி ஜோடியைப் பிணைப்பு ஜோடியாக மாற்றுவதனால் நெருக்கத்தைக் குறைக்கும் எனத் தெரிகிறது.

எல்லா ஓனியம் அயனிகளும் (Oniumions) நேர் மின்னூட்டம் பெற்றிருப்பதால் கரைப்பான் ஏற்றம் பெறுகின்றன. அயனி உருவில் பெருத்திருந்தால், கரைப்பான் ஏற்றம் குறைந்திருக்கும். எனவே அந்த அயனியின் நிலைப்புத் தன்மை குறைகிறது.

Me_2NH, Me_3N வரிசையில் பார்த்தால், தனி ஜோடி எலெக்ட்ரான் கிடைப்பது எளிதாக இருந்தாலும் அயனியின் பருமன் அதிகரிப்பதால் கரைப்பான் ஏற்றம் குறைவாக இருக்கும். ஏவல் விளைவு தனிஜோடி எலெக்ட்ரானை புரோட்டான் ஏற்றத்திற்கு அதிக அளவில் கிடைக்க வழி வகுத்தாலும், கரைப்பான் ஏற்றம் குறைவாக இருப்பதால் நிலைப்புத் தன்மை குறைந்து காணப்படுகிறது.

(2) எல்லா அமீன்களும் அமிலங்களோடு உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. காட்டாக மீதைல் அமீன் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தோடு சேர்ந்து மீதைல் அம்மோனியம் குளோரைடை (Methyl Ammonium Chloride)க் கொடுக்கிறது.

$$CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow [CH_3NH_3]^+Cl^-$$

அமீன் உப்புக்களில் நைட்ரஜன் நான்கு சக இணைப்பும் ஒற்றை மின் இணைப்பும் (Electrovalent) கொண்டது. ஆனால்

அவற்றின் முறையைக் காட்ட அமீன் உப்புகளின் வாய்பாடுகள், கீழ்க்காணுமாறு எழுதப்படுகின்றன.

$CH_3NH_2\ HCl$— மீதைல் அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு.
$[(C_2H_5)_2\ NH]_2\ HSO_4$— இரு ஈதைல் அமீன் சல்பேட்.

(3) எல்லா அமீன்களும் அல்க்கைல் ஹாலைடுடன் சேர்ந்து அமீனைவிட அதிக அல்க்கைல் தொகுதி கொண்ட அம்மோனியம் ஹாலைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$CH_3N + CH_3I \longrightarrow [N(CH_3)_4]^+I^-$$

(4) அமீன் உப்புகள் அதிக வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தப் பட்டால், ஒரு மூலக்கூறு அல்க்கைல் ஹாலைடு நீக்கப்படுகிறது.

$$R_3N{\cdot}HCl \longrightarrow [RCl + R_2NH \xrightarrow{HCl} RCl + RNH_2$$
$$\xrightarrow{HCl} +RCl + NH_4Cl$$

ஒரு மூவிணைய அமீன் கலப்பு அமீனாக இருந்தால், மிகச்சிறிய அல்க்கைல் தொகுதி முதலில் நீக்கப்படும்.

$$(C_2H_5)_2\ NCH_3 \xrightarrow{HCl} (C_2H_5)_2\ NH + CH_3Cl$$

இயற்கையில் தாவரங்களில் இருக்கும் அல்கலாய்டு (alkaloid) போன்ற பொருள்களில் உள்ள மீதைல் இமினோதொகுதியை $CH_3—N<$ அளவிட இதுவே அடிப்படையாகும்.

மீதைல் தொகுதியுள்ள அமீன்களை ஹைட்ரயோடிக் அமிலத்தோடு கலந்து 150°குச் சூடுபடுத்தினால், மீதைல் உறுப்பு மீதைல் அயோடைடாக மாற்றப்படுகிறது.

$$RNHCH_3 + HI \xrightarrow{150^\circ} RNH_2 + CH_3I$$

இது மீதைல் இமினோ தொகுதிகளைக் கண்டு பிடிக்க உதவும் ஹெர்சிக்-மெயர் முறையாகும். (Herzig-Meyer Method). ஒரே சேர்மத்தில் மீதைல் இமினோ, மீதாக்சில் ஆகிய இரு தொகுதிகளும் இருப்பின், ஹைட்ரயோடிக் அமிலத்தோடு 100°க்குச் சூடு செய்தால் மீதாக்சில் உறுப்பு மட்டும் மீதைல் அயோடைடாக மாறுகின்றது.

$$ROCH_3 + HI \xrightarrow{100^\circ} ROH + CH_3I$$

இவ்வாறு மீதாக்சில் தொகுதிகளை அளவிடுவது ஷீஸல் முறை (Ziesel method) எனப்படும்.

ஓரிணைய ஈரிணைய அமீன்களின் பொது வினைகள்

D-ஓரிணைய, ஈரிணைய அமீன்கள் அமிலகுளோரைடுகள், அல்லது நீரிலிகளுடன் வினைபுரிந்து N-அல்க்கைல் அமில அமைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$RNH_2+(CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3CONHR+CH_3COOH$$

ஒற்றை அசெட்டைல் சார்புப் பொருள்களான இவை எளிதில் தயாரிக்கப் படுகின்றன. இவை நல்ல படிகத் திண்மங்கள் ஆதலால் ஓரிணைய அமீன்களைக் கண்டறிய உதவுகின்றன.

இரு அசெட்டைல் சார்புப் பொருள்கள் தயாரித்தல் கடினம். எனினும் அதிக அசெட்டைல் ஏற்றும் பொருளும், உயர் வெப்ப நிலையும் அவற்றைக் கொடுக்கின்றன.

$$RNHCOCH_3+(CH_3CO)_2O \longrightarrow RN(COCH_3)_2+CH_3COOH$$

ஈரிணைய அமீன்கள் ஒற்றை அசைல் சார்புப் பொருள் மட்டும் தான் கொடுக்க முடியும்.

$$R_2NH+CH_3COCl \longrightarrow CH_3CONR_2+HCl$$

அசெட்டைல் ஏற்றம் பெற்ற அமீன்கள் நடு நிலையான பொருள்கள்.

சல்ஃபோனில் குளோரைடுகளும் ஓரிணைய, ஈரிணைய அமீன்களுடன் வினைபுரிந்து N-அல்க்கைல் சல்ஃபோனமைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

(2) வன் காரங்களின் முன்னிலையில் ஹாலோஜென்கள் ஓரிணைய, ஈரிணைய அமீன்களுடன் வினைபுரிந்து ஹாலோஜெனோ அமீன்கள் உண்டாகின்றன. ஓரிணைய அமீன்கள் ஹாலோஜெனின் அளவைப் பொறுத்து ஒற்றை அல்லது இரு ஹாலோஜெனோ சார்புப் பொருளைக் கொடுக்கின்றன.

$$RNH_2 \xrightarrow{X_2/NaOH} RNHX+RNX_2$$

$$R_2NH \xrightarrow{X_2/NaOH} R_2NX$$

(3) ஓரிணைய அமீன்கள் நைட்ரோசில் குளோரைடுடன் அல்க்கைல் குளோரைடும், ஈரிணைய அமீன்கள் நைட்ரோசோ அமீனும் கொடுக்கின்றன.

$$RNH_2+NOCl \longrightarrow RCl+N_2+H_2O$$
$$R_2NH+NOCl \longrightarrow R_2N{-}NO+HCl$$

(4) சோடியத்தோடு சூடு செய்யப்பட்டால், ஓரிணைய, ஈரிணைய அமீன்கள் சோடியம் உப்புகள் கொடுக்கின்றன.

$$RNH_2+Na \longrightarrow [RNH]^-Na^++\tfrac{1}{2}H_2$$
$$R_2NH+Na \longrightarrow [R_2N]^-Na^++\tfrac{1}{2}H_2$$

(5) கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளுடன் ஓரிணைய அமீன்கள் இரு படிகளாக வினைபுரிகின்றன. முதற்படி சாதாரண வெப்ப நிலையிலும், இரண்டாவது படி உயர் வெப்ப நிலையிலும் நிகழ்கின்றன.

$$RNH_2+CH_3MgI \longrightarrow CH_4+RNHMgI$$
$$RNHMgI+CH_3MgI \longrightarrow CH_4+RN(MgI)_2$$

ஈரிணைய அமீன்கள் ஒரு மூலக்கூறு கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளுடன் வினைபுரிகின்றன.

$$R_2NH+CH_3MgI \longrightarrow CH_4+R_2NMgI$$

(6) ஓரிணைய, ஈரிணைய அமீன்கள் ஃபினைல்ஐசோ சயனேட்டுடன் (phenyl iso cyanate) பதிலீடு செய்யப்பட்ட யூரியாவைக் கொடுக்கின்றன. இவைகள் அமீன்களின் சார்புப் பொருள்களாகப் பயன் படுகின்றன.

$$RNH_2+C_6H_5NCO \longrightarrow RNH{-}CO{-}NH{-}C_6H_5$$
$$R_2NH+C_6H_5NCO \longrightarrow R_2N{-}CO{-}NH{-}C_6H_5$$

(7) இவ்விரு வகை அமீன்களும் (மானிக் வினையில் (Mannich reaction) பங்கு கொள்கின்றன.

$$C_6H_5COCH_3+HCHO+RNH_2HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5CO{-}CH_2{-}CH_2NHR{-}HCl+H_2O$$

ஓரிணைய அமீன்களின் வினைகள்

1. குளோரோ பார்ம் ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு ஆகியவற்றுடன் ஓரிணைய அமீன்களைக் கலந்து

சூடு படுத்தினால் ஐசோ சயனைடுகள் உண்டாகின்றன. இவ்வினை ஓரிணைய அமீன்களைக் கண்டறியப் பயன்படுகிறது.

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow RNC + 3KCl + 3H_2O$$

2. கார்பன்டைசல்பைடு உடன் சூடு படுத்தப்பட்டால், ஓரிணைய அமீன்கள் டைத்தயோ கார்பமிக் அமிலம் (dithio carbamicc acid) உண்டாகிறது. இது மெர்க்குரிக் குளோரைடால் அல்க்கைல் ஐசோ தயோ சயனேட்டாகப் பகுக்கப்படுகிறது. (Alkyl iso thio cyanate)

$$RNH_2 + CS_2 \longrightarrow S{=}C\begin{cases} NH-R \\ SH \end{cases} \xrightarrow{HgCl_2} RNCS + HgS + 2HCl.$$

இவ்வினை ஹாஃப்மான் மஸ்ட்டார்ட் எண்ணெய் வினை (Hofmann mustard oil reaction) எனப்படும். இதுவும் ஓரிணைய அமீன்களை அறிய உதவும் சோதனையாகும்.

3. அரோமாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளுடன் சேர்ந்து ஓரிணைய அமீன்கள் ஸ்ஷிப் காரங்களைக் (Sehiff bases) கொடுக்கின்றன.

$$C_6H_5CHO + RNH_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}NR + H_2O$$

4. நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் ஓரிணைய அமீன்கள் வினைபடும் பொழுது நைட்ரஜன் வாயு விடுபடுகிறது

$$RNH_2 + HNO_2 \longrightarrow ROH + N_2 + H_2O$$

இதன் வினைவழியை ஹியூகஸ், இங்கோல்டு (Hughes, Ingold 1950) ஆகியோர் பின் வருமாறு அமைகிறதென விளக்குகின்றனர்.

$$RNH_2 \xrightarrow{HNO_2} R{-}NH{-}NO \longrightarrow R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N$$

$$\longrightarrow N_2 + \overset{(+)}{R} \longrightarrow ROH + \text{ஒலிஃபீன்}$$

இங்கு சாதாரண வளையத்திலமையா ஓரிணைய அமீன், அமீன் தொகுதி அகற்றலுக்கு (deamination) உட்படுகிறது. முதலில் இது டையசோனியம் அயனியாக உண்டாகிப்பின் ஆல்கஹாலாகவும், ஒலிஃபீனாகவும் மாறுகிறது.

5. ஓரிணைய அமீனில் ஆக்சிஜன் ஏற்றம்: ஆக்சிஜனேற்ற வினைப்பொருளையும் அல்க்கைல் தொகுதியையும் பொறுத்து விளை பொருள்கள் மாறுகின்றன.

(i) பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுடன் நடைபெறும் வினை வருமாறு.

$$RCH_2NH_2 \xrightarrow{[O]} RCH{=}NH \xrightarrow{H_2O} RCHO + NH_3$$

ஆல்டிமைன் (aldimine)

$$R_2CH{-}NH_2 \xrightarrow{[O]} R_2C{=}NH \xrightarrow{H_2O} R_2CO + NH_3$$

கீட்டிமைன் (Ketimine)

$$R_3C{-}NH_2 \xrightarrow{[O]} R_3C{-}NO_2$$

(ii) காரோ அமிலத்துடன் (Caro's acid) நடை பெறும் வினை :

$$RCH_2\ NH_2 \xrightarrow{[O]} RCH_2 - NHOH + R - CH = NOH$$

N-அல்க்கைல் ஹைட்ராக்சில் அமீன் ; ஆல்டாக்சைம்

$$+\ R - C(OH) = N - OH$$

ஹைட்ராக்சமிக் அமிலம்

$$R_2CHNH_2 \xrightarrow{[O]} R_2C{=}NOH$$

$$R_3CNH_2 \xrightarrow{[O]} R_3C{-}NO_2$$

ஈரிணைய அமீன்களின் வினைகள்

(1) நைட்ரஸ் அமிலத்தோடு ஈரிணைய அமீன்கள் வினைபுரிந்து கரையாத எண்ணெய் போன்ற நைட்ரோசோ அமீன்கள் உண்டாகின்றன. நைட்ரஜன் வெளிவருவதில்லை.

$$R_2NH + HNO_2 \longrightarrow R_2N{-}NO + H_2O$$

நைட்ரோசோ அமீன்கள் மஞ்சள் வண்ண எண்ணெய் போன்ற நீர்மங்கள், நீராவியில் ஆவியாகக் கூடியவை. சிறிது ஃபீனாலோடும், அடர் கந்தக அமிலத்தோடும் இதைக் கலந்து சூடுபடுத்தினால் பச்சைக் கரைசல் உண்டாகிறது. இப் பச்சைக் கரைசல் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடைச் சேர்த்துக் காரமாக்கினால் கருநீல மாக மாறுகிறது. இது ஈரிணைய அமீனுக்கு ஒரு சோதனையாகப்

பயன்படுகிறது. இது லீபர்மான் நைட்ரோசோ வினை (Liebermann's nitroso reaction) எனப்படும்.

விளாவிய ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தோடு கொதிக்க வைத்தால் நைட்ரோசோ அமீன்கள் நீராற் பகுக்கப்பட்டு அமீன் உண்டாகிறது.

$$R_2N{-}NO + H_2 \xrightarrow{HCl} R_2NH + HNO_2$$

(2) கார்பன் டைசல்ஃபைடுடன் சூடு செய்தால், டைத்தயோ கார்பமிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இது மெர்க்குரிக் குளோரைடால் அல்க்கைல் ஐசோ தயோ சயனேட்டாகப் பகுக்கப்படுவதில்லை.

$$S{=}C{=}S + R_2NH \longrightarrow S{=}C\begin{matrix}\diagup NR_2 \\ \diagdown SH\end{matrix}$$

(3) ஈரிணைய அமீன்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் பெறுகின்றன. உறுபொருள் ஆக்சிஜன் ஏற்றும் பொருளைப் பொறுத்து இருக்கின்றன.

$$R_2NH \xrightarrow{KMnO_4} R_2N{-}NR_2$$

நால் அலைக்கைல் ஹைட்ரசீன்

$$R_2NH \xrightarrow{H_2SO_5} R_2NOH$$

மூவிணைய அமீன்களின் வினைகள்

(1) மூவிணைய அமீன்கள் குளிர்ந்த நைட்ரஸ் அமிலத்தில் கரைந்து நைட்ரைட் உப்பைக் கொடுக்கின்றன. $R_3N{-}HNO_2$ அல்லது $[R_3NH]^+NO_2^-$

இதன் கரைசல் சூடாக்கப்பட்டால், நைட்ரைட் சிதைந்து நைட்ரோசோ அமீனும் ஆல்கஹாலும் உண்டாகின்றன.

$$[R_3NH]^+NO_2^- \longrightarrow R_2N{-}NO + ROH$$

(2) பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் மூவிணைய அமீன்களை எவ்விதத்திலும் மாற்றுவதில்லை. ஆனால் கர்ரோ அமிலம் (Caro's acid) அல்லது ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடு ஆல் அமீன் ஆக்சைடாக (amine Oxide) ஆக்சிஜன் ஏற்றப்படுகிறது.

$$R_3N + [O] \longrightarrow R_3N \longrightarrow O$$

(3) சயனோஜன் புரோமைடுடன் மூவிணைய அமீன்கள் இரு அல்க்கைல் சயனமைடு (dialkyl cyanamide) கொடுக்கின்றன.

$$R_3N + BrCN \longrightarrow [R_3N—CN]^+Br^- \longrightarrow R_2N—CN + RBr$$

இந்த இரு அல்க்கைல் சயனமைடுகள் எளிதில் அமிலம் அல்லது காரத்தால் நீராற் பகுக்கப்பட்டு ஈரிணைய அமீனைக் கொடுக்கின்றன.

$$R_2N—CN \xrightarrow{H_2O} R_2N—COOH \longrightarrow R_2NH + CO_2$$

இம்முறை மூவிணைய அமீனை ஈரிணைய அமீனாக மாற்ற ஒரு வழியாகும். அதிக அளவில் இது மூவிணைய நைட்ரஜன் உள்ள வளைய அமீன்களின் வளையத்தை விரிக்க உதவுகின்றது.

நான்கிணைய அம்மோனியம் சேர்மங்கள்

நான்கிணைய அம்மோனியம் உப்புகள் வெண்மையான படிகத்திண்மங்களாகும்; நீரில் கரையக்கூடியவை. கரைசலில் முழுவதும் அயனிகளாகப் பிரிந்திருக்கின்றன. நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹாலைடை வெற்றிடத்திஸ் சூடுபடுத்தினால் மூவிணைய அமீன் உண்டாகிறது.

$$[R_4N]^+ X^- \longrightarrow R_3N + RX$$

நீர் கலந்த வெள்ளி ஆக்சைடு (moist silver oxide) நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹாலைடை, நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடாக மாற்றுகிறது.

$$[R_4N]^+X^- + 'AgOH' \longrightarrow [R_4N]^+OH^- + AgX$$

இம்மாற்றத்தை மெத்தனாலில் கரைத்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு மூலமும் நிகழ்த்தலாம். பொட்டாசியம் ஹாலைடு வீழ்படிவாகப் பிரிகிறது. இதை வடித்துப் பிரித்து, வடிகரைசலை ஆவியாக்க நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கிடைக்கிறது. நீரில் கரைத்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடை உண்டாக்குவதில்லை என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடுகள் வெண்ணிறமான படிவங்கள். இவை நீர் கசியும் (deliquescent) தன்மையுள்ள படிகத்திண்மங்கள். சோடியம், பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுகளைப் போலவே இவைகளும் வன்காரங்களாகும். இவற்றின் கரைசல்கள் கார்பன் டை ஆக்சைடை எடுத்துக்கொண்டு அம்மோனியாவை வெளித்தள்ளுகின்றன.

நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடுகளின் வெப்பச் சிதைவு மிகவும் முக்கியமானதொரு வினையாகும்.

நால் மீதைல் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு மட்டும் வெப்பத்தால் சிதைவுற்று ஒரு ஆல்கஹாலை (மீதைல் ஆல்கஹால்)க் கொடுக்கிறது.

$$[(CH_3)_4N]^+OH^- \longrightarrow (CH_3)_3N + CH_3OH$$

மற்ற எல்லா நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடுகளும் ஒரு ஒலிஃபீனையும், நீரையும் கொடுக்கின்றன.

$$[(C_2H_5)_4N]^+OH^- \longrightarrow (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$$

வெவ்வேறு அல்க்கைல் தொகுதிகளில் ஒன்று மீதைல் தொகுதியாக இருப்பின், அந்த நான்கிணைய அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடிலிருந்து மீதைல் உறுப்பு பிரிக்கப்படுவதில்லை; அது நைட்ரஜனோடு பிணைந்து அமீனில் தங்கிவிடுகிறது. மற்ற பொருத்தமான ஒரு அல்க்கைல் தொகுதியே ஒலிஃபீனாக வெளி வருகிறது. மேலும், ஈதைல் தொகுதி ஒன்று இருப்பின், மற்ற ஒலிஃபீன்களை விட எதிலீன் உண்டாகிறது. இதற்கு ஹாஃப்மன் விதி (Hofmann's rule) எனப்பெயர். ஹைட்ராக்சில் அயனியும், ஏதாவது ஒரு அல்க்கைல் தொகுதியில் உள்ள ஒரு β-ஹைட்ரஜன் அணுவும் (முக்கியமாக ஈதைல் தொகுதியில் உள்ள β-ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் ஒன்று) சேர்ந்துதான் எப்பொழுதும் நீராக நீக்கப் படுகின்றன.

$$[(CH_3)_2(C_3H_7)\,N-\overset{\alpha}{C}H_2-\overset{\beta}{C}H_3]^+OH^- \longrightarrow (CH_3)_2-N-C_3H_7 + C_2H_4 + H_2O$$

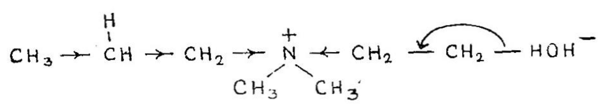
β-ஹைட்ரஜன் அணு அந்த நான்கிணைய ஹைட்ராக்சைடில் இல்லையெனில், காட்டாக, நால் மீதைல் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு, ஒலிஃபீன் உண்டாவதில்லை.

மேற்கண்ட வினை ஹாஃப்மன் கடைநிலை மீதைல் ஏற்ற முறையின் (Hofmann exhaustive methylation method) அடிப் படையாகும். சில இடங்களில், இது தெரிந்த வடிவமைப்பு உள்ள அடைபடாச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. ஆனாலும், பொதுவாக இம்முறை நைட்ரஜன் அணு வளையத்திலுள்ள வளையச் சேர்மங்களின் கரியணுக்களின் அமைப்பு இயல்பை உறுதி செய்யவே பயன்படுத்தப்படுகிறது.

இங்கோல்டு (Ingold) அவர்களின் கருத்துப்படி, இவ்வினை இரு மூலக் கூறு நீக்கல் (E_2) வினை வழிமுறையில் (Bimolecular Elimination (E_2) Mechanism) நிகழ்கிறது என்பதாகும்.

$$HO^- \; H - CH_2 - CH_2 - \overset{+}{N}R_3 \longrightarrow H_2O + CH_2 = CH_2 + NR_3$$

எதிலீன் முக்கியமாக நீக்கப்படுவதன் காரணம் கீழ்க்காணு மாறு விளக்கப்படுகிறது. (Ingold etal 1927) நைட்ரஜன் அணு மீதுள்ள நேர்மின் சுமை ஒரு ஏவல் விளைவை உண்டாக்குகிறது. இதை அடுத்துள்ள கரியணுக்களின் மீது நேர்மின் சுமை உண்டாகக் காரணமாகிறது. இதனால் C—H பிணைப்புகள் மெலிவுற்று, β-புரோட்டான் E_2 வினைவழி முறையில் நீக்கப்படுகின்றன.



$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2N(CH_3)_2 + CH_2 = CH_2 + H_2O$$

n-புரோப்பைல் தொகுதியில் உள்ள கடை மீதைல் தொகுதி எலெக்ட்ரான் விடுவிக்கும் தன்மையின தாதலால் புரோப்பைல் தொகுதியின் நகரியணு மீது ஏவப்பட்ட நேர்மின் சுமை அழிக்கப் படுகிறது. எனவே இந்த β ஹைட்ரஜன் அணுக்களை, ஈதைல் தொகுதியில் உள்ள β ஹைட்ரஜன் அணுக்களோடு ஒப்பிட, பிணைப்பு இறுக்கமானதாகும். எனவே ஈதைல் உறுப்பு எதிலீனாக மாறி நீக்கம் பெறுகின்றது.

மீதைல் அமீன், இரு மீதைல் அமீன், மும்மீதைல் அமீன் ஆகியவற்றை முன்பு பார்த்த எல்லாப் பொது முறைகளாலும் தயாரிக்கலாம். மேலும் சிறப்பாகத் தனித்தனி முறைகளிலும் தயாரிக்கலாம்.

மீதைல் அமீன்

1. அம்மோனியம் குளோரைடை இரு சம அளவு ஃபார் மால்டி ஹைடுடன் கலந்து சூடுபடுத்துதல். அம்மோனியம் குளோரைடின் அளவில் விளைச்சல் பலன் 45.51% ஆகும்.

$$2HCHO + NH_4Cl \longrightarrow CH_3—NH_2 \cdot HCl + HCOOH$$

2. ஆய்வுக் கூடத்தில் மீதைல் அமீனை ஹாஃப்மான் வினையின் மூலம் அசெட்டமைடிலிருந்து உண்டாக்கலாம். ஒரு பெரிய குடுவையுள் (20 கிராம்) அசெட்டமைடையும் (54 கிராம்) புரோமினையும் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். இவற்றுடன்

(200 மி. லி. நீரில் கரைந்த 20 கிராம்) பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடை சிறிது சிறிதாக ஊற்ற வேண்டும்; ஊற்றும் பொழுது குடுவையைக் குளிர்விக்க வேண்டும். பின்பு இதை (100 மி. லி. நீரில் கரைந்த 50 கிராம்) பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் 70° வெப்ப நிலையில் மஞ்சள் நிறம் நீங்கும் வரை சூடு படுத்த வேண்டும். மீதைல் அமீன் ஆவியாக வெளிவருகிறது. இதை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தினுள் செலுத்த வேண்டும். இதனால் மீதைல் அமீன் ஹைட்ரோக் குளோரைடு CH_3NH_2HCl கிடைக்கிறது. இதை வற்ற வைத்துப் படிகங்களைப் பிரித்தெடுக்க வேண்டும். பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் இதனை வாலை வடிப்பதன் மூலம் அமீனை விடுவிக்கலாம்.

3. வாணிகத்துறையில் மீதைல் ஆல்கஹால், அம்மோனியா ஆகியவற்றின் கலவையை ஒரு வினை ஊடு பொருளின் மேல் செலுத்தி உண்டாகும் கலவை பகுத்து வாலை வடித்துப் பிரிக்கப் படுகிறது.

மீதைல் அமீன் ஒரு வாயு, கொ. நி — 7·6°; இது ஒரு குளிர்ப்பானகப் பயன்படுகிறது.

ஈதைல் அமீன்: ஈதைல் புரோமைடை ஆல்கஹாலில் கரைத்த அம்மோனியாவுடன் செயல்படுத்தித் தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$CH_3CH_2Br + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + HBr$$

இது எளிதில் எரியக்கூடிய திரவம். கொ. நி. 166: நீரில் அதிக அளவில் கரையக்கூடியது.

இரு மீதைல் அமீன் (dimethyl amine)

அம்மோனியம் குளோரைடை நான்கு சம அளவு ஃபார் மால்டிஹைடுடன் சூடு படுத்தித் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$NH_4Cl + 4HCHO \longrightarrow (CH_3)_2NH\ HCl + 2HCOOH$$

இது ஒரு வாயுப் பொருள்; கொ. நி. 7°.

மும்மீதைல் அமீன் (Trimethyl amine)

அம்மோனியம் குளோரைடு, பாரஃபார்மால்டிஹைடு ஆகியவற்றின் திடப்பொருள் கலவையைச் சூடு செய்து மும் மீதைல் அமீன் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$2NH_4Cl + 9HCHO \longrightarrow 2(CH_3)_3NHCl + 3CO_2$$

இதுவும் ஒரு வாயு; கொ. நி. 3·5°. இது மீதைல் குளோரைடு உற்பத்திக்குப் பயன்படுகிறது.

$$(CH_3)_3N + 4HCl \xrightarrow[\text{அமுக்கம்}]{\text{சூடு}} 3CH_3Cl + NH_4Cl$$

அமினோ ஆல்கஹால்கள்
(Amino Alcohols)

இவற்றிற்கு அல்க்கனல் அமீன்கள் (alkanol amines) என்ற பெயரும் உண்டு. எத்தனல் அமீன் (Ethanol amine) $CH_2OH\ CH_2NH_2$ இவ்வரிசையில் முதலில் வருகின்றது. இதற்கு கோல் அமீன் (Cholamine) 2-அமினோ எத்தனல் (2-amino ethanol) 2-ஹைட்ராக்சி ஈதைல் அமீன் (2-hydroky ethylamine) என்ற பெயர்களும் உண்டு. எதிலீன் ஆக்சைடும் (Ethylene oxide) அதிக அளவு அம்மோனியாவும் செயல்படுத்தப்பட்டுத் தயாரிக்கப் படுகிறது.

இவ்வினையில் இரு எத்தனல் அமீனும் (di ethanol amine) $(CH_2OH-CH_2)_2NH$, மூவ் எத்தனல் அமீனும் (Triethanol amine) $(CH_2OH\ CH_2)_3N$, உண்டாகின்றன. இவற்றைப் பகுத்து வடித்துப் பிரிக்கலாம்.

எத்தனல் அமீன் வழவழப்பான திரவம்; கொ. நி. 171°; நீரில் கலக்கும்; வன்மையான காரத்தன்மையுடையது.

அலி∴பாட்டிக் டையசோ சேர்மங்கள்
(Aliphatic Diazo-Compounds)

$>CN_2$ தொகுதியுள்ள அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்கள் அலி∴ பாட்டிக் டையசோ சேர்மங்கள் எனப்படும். [azote-என்றால் ஃபிரெஞ்சு மொழியில் நைட்ரஜன் என்று பொருள். diazo-இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்கள் இருப்பதைக் குறிக்கும்.]

டையசோமீதேன் (Diazo methane) CH_2N_2: இதைத் தயாரிக்கப் பல முறைகள் உள்ளன; கீழே உள்ளவற்றில், முதல் முறை வரலாற்று முக்கியத்துவம் பெற்றது; மற்ற முறைகளே வசதியானவை.

வான்பெக்மேன்முறை (1894) (Method of Vanpechmean)

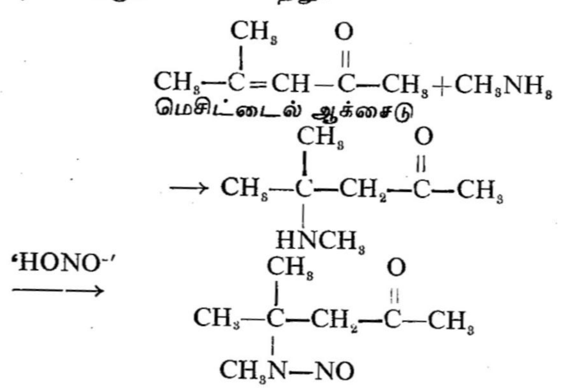
மீதைல் அமீனை ஈதைல் குளோரோஃபார்மேட்டுடன் செயல் படுத்த N-மீதைல் யூரெத்தேன் (N-methyl urethan) உண்டாகிறது. இது ஈதர் கரைசலில் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் செயல்பட்டு N-மீதைல் —N-நைட்ரோசோ யூரெத்தேன் (N-methyl —N-nitroso urethan) உண்டாகிறது. இதை மீதைல் ஆல்கஹாலில் கரைத்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் காய்ச்சினால் டையசோமீதேனைகச் சிதைகிறது. குளிர்ந்த ஈதரில் இது சேகரிக்கப் படுகின்றது.

$$CH_3NH_2 + ClCOOC_2H_5 \longrightarrow CH_3NHCOOC_2H_5$$

$$\xrightarrow{HNO_2} CH_3N(NO)COOC_2H_5 \xrightarrow{KOH} CH_2N_2 + CO_2 + C_2H_5OH$$

ஆடம்சென்—கென்னெர் முறை (Adamson and Kenner 1935)

மெசிட்டைல் ஆக்சைடும், மீதைல் அமீனும் வினைபடும் பொழுது ஏற்படும் சேர்மத்தை நைட்ரஸ் அமிலம் கொண்டு வினைப்படுத்த வேண்டும். இதன் போது N-நைட்ரோசோ சார்புப் பொருள் உண்டாகிறது.



N-நைட்ரோசோ சார்புப் பொருளை, ஆல்கஹால் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வாலை வடிக்கும் பொழுது டையசோமீதேன் வெளியேறி விடுகிறது. இதைக் குளிர்ந்த ஈதரில் கரைத்துக் கொள்ளலாம்.

மெக்கே (Mekay) **முறை** (1948)

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் மீதைல் அமீன் ஹைட்ரோகுளோரைடும், நைட்ரோகுவானிடினும் (Nitro-

guanidine) செயல்பட்டு N-மீதைல்—N′-நைட்ரோகுவானிடின் (N-methyl—N′—Nitro guanidine) உண்டாகிறது. இதை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபடுத்தி N-மீதைல்—N-நைட்ரோசோ—N′-நைட்ரோகுவானிடின் (N-methyl—N-Nitroso—N′-Nitro guanidine) தயாரிக்கப்படுகிறது. இச்சேர்மம் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் கொதிக்க வைத்து டையசோ மீதேனுகச் சிதைக்கப்படுகிறது.

$$CH_3NH_2HCl + NH_2\text{—}\overset{\overset{NH}{\|}}{C}\text{—}NHNO_2 \xrightarrow{KOH} NH_3 + KCl + CH_3NH\overset{\overset{NH}{\|}}{C}NHNO_2$$

$$CH_3NH\overset{\overset{NH}{\|}}{C}NHNO_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_3N(NO)\overset{\overset{NH}{\|}}{C}\text{—}NHNO_2 \xrightarrow{KOH} CH_2N_2$$

பேக்கர் (Backer) முறை : (1951)

P-டொலுவீன்-N-மீதைல் சல்ஃபோனமைடின் நைட்ரோசோ வழிப் பொருளை, (the nitroso derivative of P-Toluene—N-methyl Sulphonamide) ஆல்கஹாலில் கரைத்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் இது உண்டாகிறது.

$$CH_3C_6H_4SO_2N(CH_3)NO + KOH \longrightarrow CH_2N_2 + H_2O + CH_3C_6H_4SO_3K$$

மியூல்லர் (Miiller) முறை : (1955)

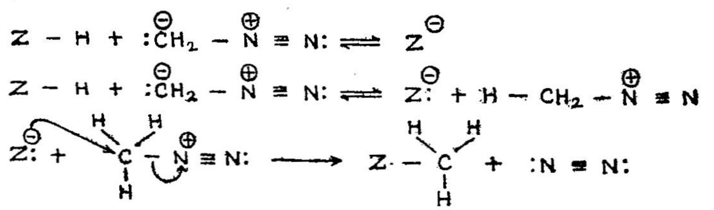
மீதைல்—லித்தியத்தின் (Methyl lithium) ஈதர் கரைசலினுள் நைட்ரஸ் ஆக்சைடைச் செலுத்தி, உண்டாகும் வீழ்படிவை நீரில் கரைத்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கொண்டு சிதைத்தால் டையசோ மீதேன் உண்டாகிறது.

$$N_2O + CH_3Li \longrightarrow CH_3N{=}N\,OLi \longrightarrow LiOH + CH_2N_2$$

$$\xrightarrow{CH_3Li} CH_4 + CHN_2Li \xrightarrow{H_2O} LiOH + CH{=}NNH$$

$$\xrightarrow{OH^-} CH_2N_2$$

இயல்புகள் : டையசோ மீதேன் மஞ்சள் நிற வாயு; நச்சுத் தன்மை உடையது; நீர்மடையசோ மீதேன் (கொ. நி—24°) வெடிக்கும் தன்மையது. ஈதரில் கரையும்; இதன் ஈதர் கரைசல் கையாளக் கூடிய அளவு பாதுகாப்பானதால், இதுவே டையசோ மீதேனின் எல்லா வினைகளுக்கும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது ஒரு நடு நிலைப்பொருள்; சோடியம் ரசக்கலவை கொண்டு ஹைட்ரஜன் ஏற்ற மீதைல் ஹைட்ரசீன் (Methyl Hydrazine) $CH_3 NH NH_2$ உண்டாகிறது. டையசோ மீதேன் (டையசோ எஸ்ட்டரும் கூட) அமிலங்களுடன் இருக்கும் பொழுது நிலைப் பற்றதாக இருக்கிறது; வலிவு குறைந்த அமிலங்களுடனும் கூட இது வினைபுரிகிறது. இந்த வினைகள் எல்லாவற்றிலும் நைட்ரஜன் விடுபடுகிறது. இதில் முதல்படி டையசோ மீதேன் (அல்லது டையசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர்) ஒரு 'அமில' ஹைட்ரஜன் அணுவை (புரோட்டாணுக) விடுபடச் செய்து டையசோனியம் எதிர் அயனி (cation) உண்டாவது. இரண்டாவது கட்டத்தில் கருகவர்மாற்றீடு (SN^1 அல்லது SN^2) நடைபெறுகிறது; இதன் போது நைட்ரஜன் விடுபடுகிறது.



இதனுல் 'அமில' ஹைட்ரஜன் மீதைல் தொகுதியால் பதிலிடப்படுவது நடைபெறுகிறது. இதனுல் டையசோ மீதேன் 'மீதைல் ஏற்றம்' செய்கிறது.

வினைகள்

1. பெரும்பாலும் டையசோ மீதேன் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி மீது மீதைல் ஏற்றம் செய்யும் வினைப்பொருளாகப் பயன்படுகிறது. இந்த எல்லா வினைகளிலும், நைட்ரஜன் வெளியேற்றப் படுகிறது.

இது ஹாலோஜென் அமிலங்களோடு வினை புரிந்து மீதைல் ஹாலைடு உண்டாகிறது.

$$CH_2N_2 + HCl \longrightarrow CH_3Cl + N_2$$

பொருத்தமான வினையூடுபொருளின் முன்னிலையில் ஆல்க ஹால்களை, டையசோ மீதேன் மூலம் மீதைல் ஏற்றம் செய்ய முடியும். காட்டாக, அலுமினியம் அல்காக்சைடு முன்னிலையில்.

$$ROH + Al(OR')_3 \rightleftharpoons \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\overset{+}{O}-\overset{-}{Al}(OR')_3 \xrightarrow{CH_2N_2}$$

$$N_2 + \begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\overset{+}{O}-\overset{-}{Al}(OR')_3 \rightleftharpoons ROCH_3 + Al(OR')_3$$

குறிப்பிட்ட சில டையசோ மீதேன்கள் ஆல்கஹாலே நேரடியாகத் தாக்கி வினைபுரிகின்றன. காட்டாக, இருஃபீனைல் டையசோ மீதேன்.

$$(C_6H_5)_2CN_2 + C_2H_5OH \xrightarrow{\text{கொதித்தல்}} (C_6H_5)_2CH-O-C_2H_5$$

பொதுவான வினை

$$ROH + CH_2N_2 \longrightarrow R-O-CH_3 + N_2$$

'வினைபுரியும்' (active) அல்லது 'அமில' ஹைட்ரஜன் உள்ள பல பொருள்களுடன் நடைபெறும் வேறு பலவினைகள் வருமாறு:

(a) அமிலத்துடன் டையசோ மீதேன் வினைபுரிந்து மீதைல் எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கிறது.

$$R-COOH + CH_2N_2 \longrightarrow R\,COOCH_3 + N_2$$

குளிர் நிலையில் ஈதர் கரைசலில் நடைபெறுவதால், தீவிரமில்லாத நிலையில் மீதைல் ஏற்றம் நடைபெறச் செய்வதற்கு இம்முறை உகந்ததாக இருக்கிறது.

(b) ஓரிணைய, ஈரிணைய அமீனுடன், மீதைல் ஏற்றம் நடைபெறுகிறது.

$$R-NH_2 + CH_2N_2 \longrightarrow R-NH-CH_3 + N_2$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>N-H + CH_2N_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>N-CH_3 + N_2$$

(c) அமைடுகளுடன், N—மீதைல் அமைடு உண்டாகிறது.

$$R-CO-NH_2 + CH_2N_2 \longrightarrow R-CO-NH-CH_3 + N_2$$

(d) அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டருடன். O-மீதைல் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது.

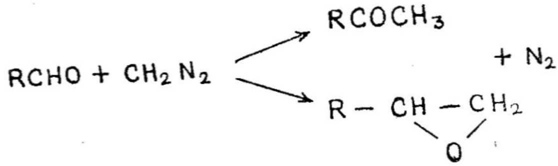
$$C_2H_5OOC-CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-OH + CH_2N_2$$

(ஈனைல் வடிவம்)

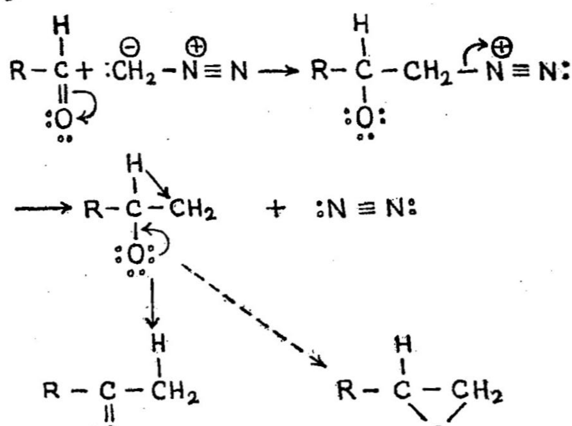
$$\longrightarrow C_2H_5OOCCH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-O-CH_3 + N_2$$

கார்பானில் சேர்மங்களுடன் வினை :

ஆல்டிஹைடுகளோடு வினைபுரிந்து, அவற்றை மீதைல் கீட்டோன்களாக மாற்றுகின்றது; ஆனால், சில இடங்களில் சிறப்பாக R உறுப்பு எலெக்ட்ரான் கவரும் தன்மை கொண்டிருப்பின், எதிலீன் ஆக்சைடின் சார்புப் பொருள் (Ethylene oxide derivative) உண்டாகிறது.

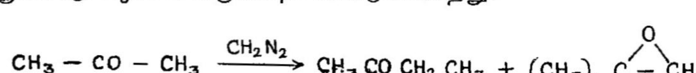


வினை வழி:



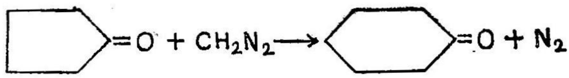
ஒரு மீதைல் கீட்டோன் ஒரு ஈப்பாக்சைடு

இது போலவே, கீட்டோன்களும் வினைபுரிகின்றன. ஆனால் இங்கு நீர் வினையூடு பொருளாகத் தேவைப்படுகிறது. காட்டாக, அசெட்டோன், அதற்கு மேலுள்ள கீட்டோனையும், எதிலீன் ஆக்சைடு வழிப்பொருளையும் கொடுக்கின்றது.

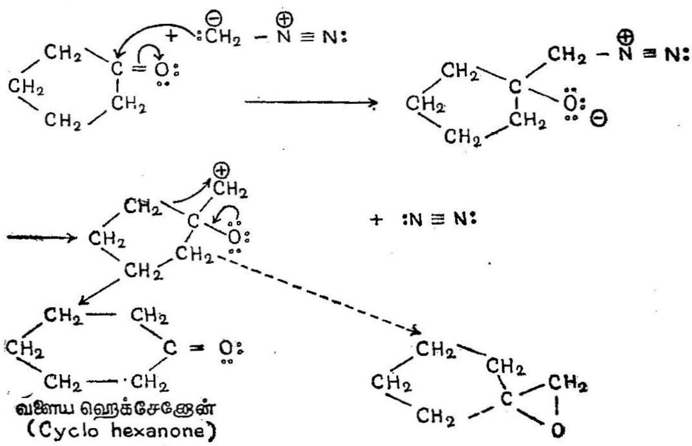


ஒரு சில வளைய கீட்டோன்கள் (Cyclic ketones) டையசோ மீதேனுடன் செயல்பட்டு, வளையத்தை விரிவாக்கிக் கொள்கின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, வளைய பெண்ட்டேனோன்

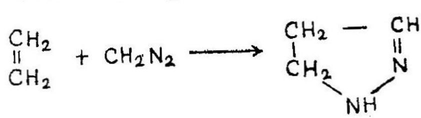
(cyclo pentanone) வளைய ஹெக்சேனோனைக் (cyclo hexanone) கொடுக்கிறது.



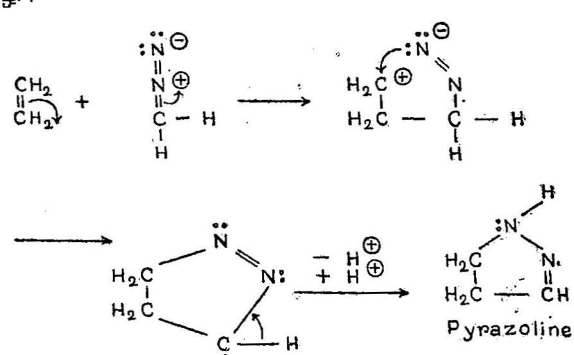
வினை வழி :



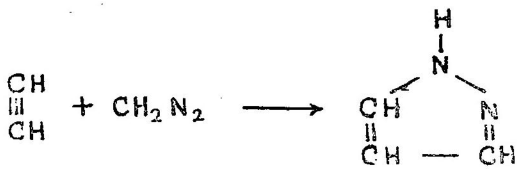
(2) எதிலீன் அமைப்புச் சேர்மங்களோடு டையசோ மீதேன் கூட்டுச் சேர்ந்து பைரசோலின் (Pyrazoline) சார்புப் பொருள்களைக் கொடுக்கிறது. எதிலீனுடன் பைரசோலின் உண்டாகிறது.



வினை வழி :



அசெட்டிலீன் அமைப்புச் சேர்மங்களோடு டையசோ மீதேன் கூட்டுச் சேர்ந்து, பைரசோல் (Pyrazole) சார்புப் பொருள்கள் உண்டாகின்றன; அசெட்டிலீன் பைரசோலைக் கொடுக்கிறது.



(3) ஆர்ன்ட்-ஐஸ்டெர்ட் தொகுப்பில் (Arndt–Eistert Synthesis) டையசோ மீதேன் பயன்படுகிறது. இம்முறையில் ஒரு அமிலம் (அலிஃபாட்டிக், அரோமாட்டிக், அலிவளைய அலிஃபாட்டிக் அல்லது பல்விதக் கண்ணி வளைய (Hetero cyclic) அதை அடுத்த உயர் அமிலமாக மாற்றப்படுகிறது. அமிலக் குளோரைடானது இரு மூலக்கூறு அளவு டையசோ மீதேனுடன் செயல்படுத்தப்பட்டு உண்டாகும் டையசோ கீட்டோனை (diazo ketone) வெள்ளி ஆக்சைடு முன்னிலையில் நீருடன் கொதிக்க வைத்தால் உயர் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$RCOCl + 2CH_2N_2 \longrightarrow RCOCHN_2 + CH_3Cl + N_2$$

$$RCOCHN_2 + H_2O \xrightarrow{Ag_2O} RCH_2COOH + N_2$$

டையசோக்கீட்டோன் இவ்வாறு இடமாற்றம் பெறுவது வுல்ஃப் இடமாற்றம் (Wolff-Rearrangement) எனப்படும்.

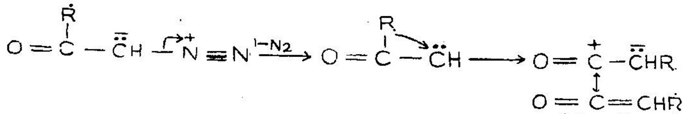
வெள்ளி ஆக்சைடின் முன்னிலையில், டையசோ கீட்டோன்கள் அம்மோனியாவுடனும், ஆல்கஹால்களுடனும் செயல்பட்டு முறையே அமைடுகளையும், எஸ்டர்களையும் கொடுக்கின்றன.

$$RCH_2COOR' \xleftarrow{R'OH} RCOCHN_2 \xrightarrow{NH_3} RCH_2CONH_2$$

வினையூடு பொருள் இன்றி, நீர், ஃபார்மிக் அமிலக் கலவையுடன், டையசோக் கீட்டோன்கள் ஹைட்ராக்சி மீதைல் கீட்டோன்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$RCOCHN_2 + H_2O \xrightarrow{HCOOH} RCOCH_2OH + N_2$$

வுல்ஃப்.. இடமாற்றத்தின் வினைவழிமுறை இன்னும் உறுதியாக வில்லை. 1, 2 மாற்றம் (1, 2 Shift) உள்ள முறை பொருத்தமாகத் தோன்றுகிறது.



ஆல்டோ கீட்டென்

$$\overset{+}{O=C}-\ddot{C}HR \xrightarrow{OH^-} O=\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\ddot{C}HR \xrightarrow{H^+} O=\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CH_2R$$

அமிலம்

Ketene கீட்டீன் என்று பெயர் வழங்கினாலும், 'ene' 'ஈன்' என்ற விகுதி ஒலிஃபீனைக் குறிப்பதால், இவை keten கீட்டென் என்று குறிக்கப்படுகின்றன.

இந்தக் கீட்டென்கள் நீரோடு செயல்பட்டு அமிலங்களும் ஆல்கஹாலோடு எஸ்டர்களும், அம்மோனியாவுடன் அமைடுகளும் உண்டாகின்றன. இவ்வினை வழி முறை கீட்டென் வழியாக நிகழ்கிறது என்பது கீட்டென்களை இந்த இடமாற்றத்தின் போது பிரித்தெடுக்க முடியும் என்ற உண்மையால் உறுதியாகிறது. ^{3}C ஐசோடோப் மூலம் டையசோக் கீட்டோனின் CO உறுப்பே அமில உறுப்பாக மாற்றப்படுகிறது என்பது உறுதியாக்கப்பட்டது

$$C_6H_5MgBr + \overset{\times}{C}O_2 \longrightarrow C_6H_5\overset{\times}{C}OCH \xrightarrow[2)\ CH_2N_2]{1)\ DSOCl_2}$$

$$C_6H_5\overset{\times}{C}OCHN_2 \xrightarrow[H_2O]{Ag_2O} C_6H_5CH_2\overset{\times}{C}OOH$$

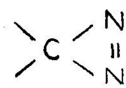
$$\xrightarrow{CuCr_2O_4} C_6H_5COOH + \overset{\times}{C}O_2$$

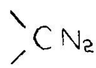
இது ஒரே மூலக்கூறில் நிகழும் இடமாற்றம் என்பதும் (Intra molecular Rearrangement) காட்டப்பட்டுள்ளது. லேன் (Lane 1941) என்பவரும் அவரது குழுவினரும் ஒளி வினையுள்ள R தொகுதி ஒன்றைப் பயன்படுத்தி அந்தத் தொகுதியின் அமைப்பு எவ்வித மாற்றமும் அடைவதில்லை எனக் காட்டியுள்ளனர்.

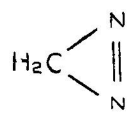
(4) ஃபீனைல் ஐசோ சயனேட்டுடன் (phenyl iso cyanat) டையசோ மீதேன் வினை புரிந்து, N-ஃபீனைல் - βஅலனினின் (N phenyl-β alanine) β லேக்டேம் (β-lactam) கொடுக்கிறது.

$$C_6H_5NCO + 2CH_2N_2 \longrightarrow \begin{array}{ccc} C_6H_5N & - & CO \\ | & & | \\ CH_2 & - & CH_2 \end{array} + 2N_2$$

டையசோ மீதேனின் வடிவமைப்பு

கர்ட்டியஸ் (Curtius) (1889-ல்)  என்னும்

வடிவத்தை  தொகுதிக்குக் கொடுத்தார்.

எனவே டையசோமீதேன்  ஆகும்.

ஆங்கெலி (Angeli) (1907) என்பவர் $CH_2=N\equiv N$ என்ற வடிவ வாய்பாட்டை மொழிந்தார். இதில் ஐந்து சக இணைப்புத் திறன் (Penta Covelent) கொண்ட நைட்ரஜன் அணு ஒன்று உள்ளது. இவ்வடிவ வாய்பாட்டை, கீழ்க்காணும் சிறு மாறுதல்களோடும் எழுதலாம்.

$$CH_2=\overset{+}{N}=\overset{-}{\ddot{N}}:,\quad \overset{-}{\ddot{C}}H_2-\overset{+}{N}\equiv N,\quad CH_2-\overset{+}{N}=\ddot{\ddot{N}}:$$

வேதி வினைச் சான்றுகள் மட்டும் இவற்றில் எது சரியானது என்பதை அறியப் போதுமானதாக இல்லை. டையசோ மீதேனின் இருமுனைத் திருப்பு விசை (dipole moment) யின் அளவு மிகச் சிறிய அளவே உள்ளது. ஆனால் மேலேயுள்ள நெட்டு வச வாய்பாடுகளின் படி, ஒவ்வொரு வடிவத்திற்கும் இந்த அளவு அதி மதிப்பைக் காட்ட வேண்டும். எனவே இவை மூன்றும் பொருத்தமானவைகளாகத் தோன்றுவதில்லை. போரெஷ் (Boersch) என்பவர் 1935-இல், எலெக்ட்ரான் விலகல் (electron diffraction) ஆய்வு மூலம் இதற்கு நெட்டு அமைப்பு இருப்பதாக வெளியிட்டார். இந்த முடிவை கீழ் சிவப்பு நிற நிரல் அளவையும் உறுதிப் படுத்தியது. மேலுள்ள மூன்று வடிவங்களின் உடனிசைவு அமைப்பே மிகவும் பொருத்தமாகத் தெரிகிறது.

$$CH_2=\overset{+}{N}=\overset{..}{\overset{-}{N}}: \longleftrightarrow \overset{..}{\overset{-}{C}}H_2-\overset{+}{N}\equiv N: \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2-\overset{..}{N}=\overset{..}{\overset{-}{N}}:$$

முதலிரண்டு வடிவங்கள் அதிக பங்கு பெறுகின்றன. ஹுஸ்ஜென் (Huisgen) (1955) கீழ்க்காணும் இரண்டு வடிவங்களும் ஓரளவு பங்கு பெறுகின்றன என்று நம்புகிருர்.

$$\overset{..}{\overset{-}{C}}H_2-\overset{..}{N}=\overset{+}{N}: \longleftrightarrow CH_2=\overset{..}{N}-\overset{..}{N}:$$

டையசோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர்
(Diazo acetie ester)

ஈதைல் டையசோ அசெட்டேட்
(Ethyl diazo acetate)

$$CHN_2\ COOC_2\ H_5$$

ஈதைல் கிளேசின் எஸ்ட்டர் ஹைட்ரோ குளோரைடின் குளிர்ந்த கரைசலைக் குளிர்ச்சியான சோடியம் நைட்ரைட் கரைசலுடன் செயல்படுத்தித் தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$Cl^-H_3\overset{+}{N}-CH_2-COOC_2H_5+NaNO_2$$
$$\longrightarrow CHN_2COOC_2H_5+NaCl+2H_2O$$

தன்மைகள் : இது ஒரு எண்ணெய் போன்ற திரவம் கொ. நி. 141°/720 மி. மீ. நீரில் கரையாது; ஆல்கஹாலிலும், ஈதரிலும் கரையும்

டையசோ மீதேனைப் போலவே வினைபுரியக் கூடியது. துத்தநாகப் பொடி / அசெட்டிக் அமிலங் கொண்டு ஹைட்ரஜன் ஏற்றிஞல் அம்மோனியாவும், கிளைசினும் உண்டாகின்றன.

$$CHN_2COOC_2H_5+6[H]\xrightarrow{Zn/HOAC} CH_2(NH_2)COOC_2H_5 + NH_3$$

அயோடினுடன் வினைபட்டு இரு அயோடோ அசெட்டேட் (di-iodo acetate) உண்டாகிறது.

$$CHN_2COOC_2H_5 + I_2 \longrightarrow CHI_2COOC_2H_5 + N_2$$

விளாவிய ஹாலோஜென் அமிலத்தோடு கொதிக்க வைத்தால், நைட்ரஜன் நீக்கப்பட்டு கிளைகாலிக் எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது

$$CHN_2COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_2OH{-}COOC_2H_5 + N_2$$

அடர் ஹாலோஜென் அமிலத்தோடு காய்ச்சினுல், ஈதைல் ஹாலோஜெனே அசெட்டேட் உண்டாகிறது.

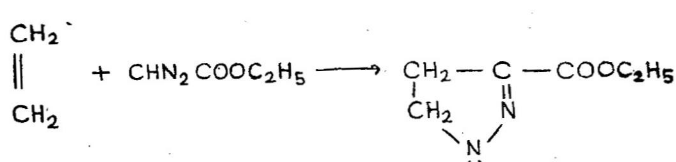
$$CHN_2COOC_2H_5 + HCl \longrightarrow CH_2ClCOOC_2H_5 + N_2$$

வினைத்திறம் கொண்ட ஹைட்ரஜன் உள்ள சேர்மங்களோடு வினைபுரிகின்றது. காட்டாக, அசெட்டிக் அமிலத்தோடு அசெட்டைல் கிளைகாலிக் எஸ்ட்டரும், ஈதைல் ஆல்கஹாலுடன் கிளைகாலின் எஸ்ட்டரின் ஈதைல் ஈதரும் உண்டாகின்றன.

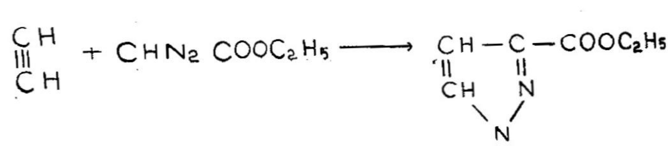
$$CH_3COOH + CHN_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOCH_2COOC_2H_5 + N_2$$

$$C_2H_5OH + CHN_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_2(OC_2H_5)COOC_2H_5 + N_2$$

எதிலீன் சேர்மங்களோடு பைரசோலினின் சார்புப் பொருள்கள் உண்டாகின்றன. காட்டாக, எதிலீனோடு, பைரசோலின் —3—கார்பாக்சிலிக் எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது.

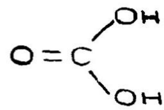


அசெட்டிலீன் சேர்மங்களோடு பைரசோலின் சார்புப்பொருள்கள் உண்டாகின்றன. காட்டாக, அசெட்டிலீனுடன் பைரசோல் —3—கார்பாக்சிலிக் எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது.

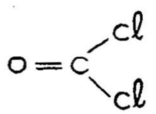


15. கார்பானிக் அமிலமும் அதன் சார்புப் பொருள்களும்

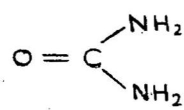
(Carbonic acid and its Derivatives)

கார்பானிக் அமிலம்  என்பது

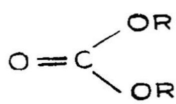
நீரில் கரைந்த கரி ஈராக்சைடின் கரைசலாக் கருதப்படுகிறது; எனினும் இது பிரித்தெடுக்கப்படவில்லை. வடிவ அமைப்புப்படி இதை ஹைட்ராக்சி ஃபார்மிக் அமிலம் (Hydroxy formic acid) என்று கருதலாம். இதிலுள்ள இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளும் சமமானவை ஆதலாலும், தன்னுடைய வழிப்பொருள்களில் கார்பானிக் அமிலம் ஈரடிய அமிலமாகச் செயல்படுவதாலும், இதை ஒரு ஈரடிய அமிலமாகக் (dibasic acid) கருதுவதே பொருத்தம். எனினும், ஈரடிய அமிலங்களின் படிவரிசையில் இது பொருந்துவதில்லை. இது நிலைப்பற்றதாக இருந்தாலும் இதனுடைய அமில குளோரைடு, அமைடு, எஸ்ட்டர்கள் நிலைப்புள்ளவை.



கார்பானில் குளோரைடு
அல்லது ஃபாஸ் ஜீன்
(CARBONYL CHLORIDE
OR PHOSGENE)

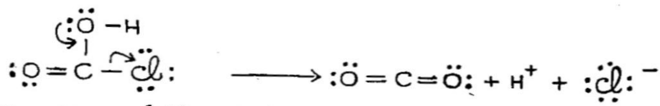


கார்பமைடு அல்லது
யூரியா
(CARBAMIDE OR
UREA)

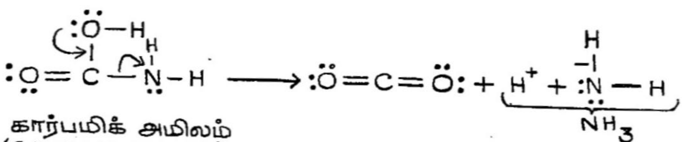


அல்க்கைல் கார்பனேட்டு
(Alkyl carbonate)

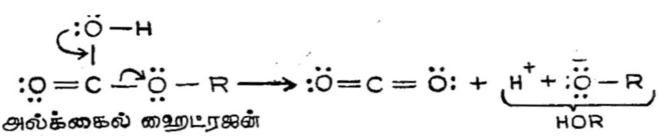
இவற்றிற்குரிய 'அரை வழிப்பொருள்கள் ('Half' derivatives) நிலைப்பற்றவை; அவை பிரித்தெடுக்கப்படவுமில்லை.



குளோரோ ஃபார்மிக் அமிலம்
(CHLOROFOMIC ACID)

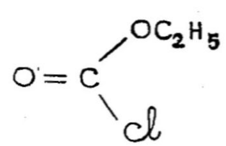


கார்பமிக் அமிலம்
(CARBAMIC ACID)

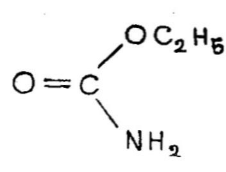


அல்க்கைல் ஹைட்ரஜன் கார்பனேட்டு
(ALKYL HYDROGEN CARBONATE)

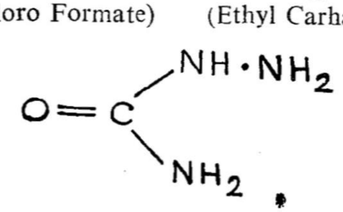
இப்பொருள்களின் பல வழிப்பொருள்கள் நிலைப்புள்ளவை; **அவைகளைக்** கார்பானிக் அமிலத்தின் 'கலப்பு' வழிப்பொருள்**களாகக்** ('mixed'derivatives) கருதலாம். அவற்றில் முக்கியமான சில:



ஈதைல் குளோரோ ஃபார்மேட்
(Ethye chloro Formate)



ஈதைல் கார்மேட் அல்லது யூரெத்தேன்
(Ethyl Carhamate or urethan)



அரைக்கார்பசைடு
(Semi Carbazide)

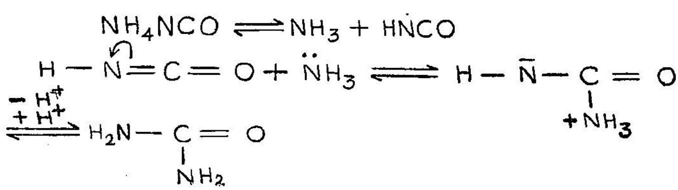
யூரியா
(Urea)

யூரியாவுக்குக் கார்பமைடு (Carbamide) என்ற பெயரும் உண்டு. இது உடற் கூறில் முக்கிய பங்கு வகிக்கிறது. புரோட்டீன் சிதைவுற்று உண்டாகும் பொருள்களில் இதுவே அதிக அளவில் உள்ளது. சிறு நீரில் இருந்து இது பிரித்தெடுக்கப் படுகிறது. சிறுநீரை ஆவியாக்கிச் சிறிய அளவுக்கு வற்றவைத்து நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்தால் கரைதிறன் குறைவாக உள்ள யூரியா நைட்ரேட் (urea nitrate) $NH_2 \cdot CO\text{-}NH_2 \cdot HNO_3$ படிகிறது. வேதியியல் வரலாற்றில் யூரியா ஒரு முக்கிய இடத்தைப் பெற்றிருக்கின்றது. வோலர் (wohler) என்பவர் முதன் முதலாக யூரியாவை 1828-ல் பொட்டாசியம் சயனேட் (Potassium cyanate), அம்மோனியம் சல்ஃபேட்டு (Ammonium sulphate) ஆகிய கனிம உப்புகளின் கரைசல் கலவையை ஆவியாக்கித் தயாரித்தார் முதலில் உண்டாகும் அம்மோனியம் ஐசோசயனேட் (Ammonium isocyanate) மூலக் கூறு அணு இடமாற்றம் பெற்று யூரியாவாக மாறுகின்றது.

$$NH_4NCO \rightleftharpoons CO(NH_2)_2$$

இது ஒரு முன் முன்பின் மாறும் வினை; இதன் கரைசலில் 5% அம்மோனியம் ஐசோசயனேட் உள்ளது.

இவ்வினையின் வழிமுறை உறுதியாகவில்லை. கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ள ஒன்று பொருத்தமாக இருக்கலாம்.



சோதனைச் சாலையில் அம்மோனியாவை கார்பானில் குளோரைடு (Carbonyl chloride), அல்க்கைல் கார்பனேட்டுகள் (Alkyl carbonates), குளோரோ ஃபார்மேட்டுகள் (Chloroformates) அல்லது யூரெத்தேன்கள் (Urethans) இவைகளுடன் செயல் படுத்தித் தயாரிக்கலாம்.

$$COCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + 2HCl$$

$$(C_2H_5O)_2\,CO + 2NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + 2C_2H_5OH$$

தொழில் துறையில் கீழ்க்காணும் இருமுறைகள் உள்ளன:

1. மிகக் குறைந்த அமிலத்தன்மையுள்ள கரைசலில் சயனமைடை (Cyanamide) குறைநீராற்பகுத்தல் (Partial-Hydrolysis)

$$H_2N{\cdot}CN + H_2O \longrightarrow CO(NH_2)_2$$

2. நீர்ம நிலை கரி ஈராக்சைடையும், நீர்ம அம்மோனியாவையும் செயல்படுத்தி உண்டாகும் அம்மோனியம் கார்பமேட்டை (ammonium carbamate) சுமார் 35 வளிமண்டல அழுக்கத்தின் கீழ் 130—150°க்குச் சூடுபடுத்துதல்.

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow H_2N{-}CO{-}ONH_4 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

இயல்புகள் : யூரியா ஒரு வெண்ணிற படிகத்திண்மம் ஆகும். உ. நி. 132°. நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் கரையும்; ஈதரில் கரையாது. ஃபார்மால் டிஹைடு—யூரியா பிளாஸ்டிக்குகள், தூக்கமாத்திரைகள் (Barbiturates) தயாரிக்கவும், உரமாகவும் பயன்படுகிறது. தற்பொழுது, ஹைட்ரசீன் (Hydrazine) தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. காரம் கலந்த சோடியம் ஹைப்போகுளோரைட்டுடன் யூரியாவைச் செயல் படுத்தி ஹைட்ரசீன் உண்டாக்கப்படுகிறது.

$$NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH_2 + NaOCl + 2NaOH \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O$$

1. யூரியா ஒரு ஒற்றை அமிலக் காரமாகும் (mono acidic base); யூரியா நைட்ரேட், ஆக்சலேட் ஆகிய இரண்டும் நீரில் கரையாத உப்புகளாகும். யூரியா நைட்ரேட்டைக் குளிர்ந்த அடர்கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்தால் 'நைட்ரோ யூரியா' (Nitro urea) உண்டாகிறது.

$$NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH_2{\cdot}HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NO_2 + H_2O$$

2. அமிலங்களோடோ அல்லது காரங்களோடோ கொதிக்க வைத்தால் யூரியா நீராற் பகுக்கப் படுகின்றது.

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_3$$

யூரியேஸ் (urease) என்னும் நொதி (Enzyme) இதே மாற்றத்தை நிகழ்த்தக் கூடியது.

யூரியாவை ஒரு ஆல்கஹாலுடன் ஆவிமீளக் கொதிக்க வைக்கும் பொழுது குறை ஆல்கஹாலாற் பகுப்பு (Partial alcoholysis) ஏற்படுகிறது. இதனல் மெதுவாக ஒரு யூரெத்தேன் உண்டாகிறது.

$$CO(NH_2)_2 + ROH \longrightarrow O{=}\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}{-}OR + NH_3$$

(3) மெதுவாகச் சூடாக்கப்பட்டால், அம்மோனியா நீக்கப்பட்டு பையூரெட் (Biuret) உண்டாகிறது.

$$2NH_2{-}CO{-}NH_2 \longrightarrow NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_2 + NH_3$$

பையூரெட்டின் நீர்க்கரைசலைச் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடனும், ஒரு துளி செப்பகச் சல்ஃபேட்டுடனும் கலந்தால் ஊதா நிறக் கரைசல் (Violet solution) உண்டாகிறது. இது பையூரெட் வினை (Biuret reaction) எனப்படும்.

$$-CO-NH-$$

தொகுதியுள்ள எல்லாச் சேர்மங்களும் இவ்வினையைக் கொடுக்கின்றன. (எ-டு) புரோட்டீன்கள் யூரியாவை தயோனில் குளோரைடுடன் சூடுபடுத்தினால் பையூரைட், ட்ரையூரெட் (Triuret) $CO(NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2)_2$ ஆகியவை உண்டாகின்றன. விரைவாகச் சூடுபடுத்தப்பட்டால் அம்மோனியா நீக்கப்பட்டு சயனிக் அமிலம் (Cyanic acid) உண்டாகிறது. இது விரைவாக சயன் யூரிக் அமிலமாகப் (Cyanuric acid) பலபடியாகிறது.

$$CO(NH_2)_2 \longrightarrow \underset{\text{சயனிக் அமிலம்}}{HOCN} + NH_3$$

$$3HOCN \longrightarrow \underset{\text{சயன் யூரிக் அமிலம்.}}{H_3O_3C_3N_3}$$

(4) நைட்ரஸ் அமிலத்தோடு யூரியா செயல்பட்டு நைட்ரஜனை நீக்குகிறது. ஆனால் இது சமன்பாட்டில் உள்ளவாறு முழு அளவில் இருக்காது.

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 \longrightarrow CO_2 + 3H_2O + 2N_2$$

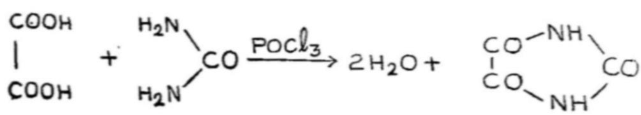
காரங்கலந்த ஹைப்போபுரோமைட்டை அதிக அளவில் யூரியாவுடன் செயல் படுத்தினாலும் நைட்ரஜன் விடுபடுகிறது. இதுவும் இயைபு அளவில் இருக்காது.

$$CO(NH_2)_2 + 3NaOBr + 2NaOH \longrightarrow N_2 + Na_2CO_3 + 3NaBr + 3H_2O$$

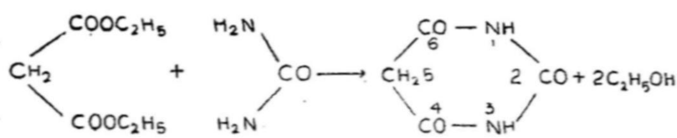
5. அமிலகுளோரைடுகளும், அமில நீரிலிகளும் யூரியாவுடன் செயல்பட்டு யூரைடுகளைக் (ureides) கொடுக்கின்றன. காட்டாக, அசெட்டைல் குளோரைடு அசெட்டைல் யூரியா (acetyl urea) என்னும் யூரைடைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3COCl + H_2N-CO-NH_2 \longrightarrow CH_3-CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 + HCl$$

இரட்டைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்—பாஸ்பாரில் குளோரைடு (Phosphoryl chloride) முன்னிலையில் யூரியாவுடன் செயல்பட்டு வளைய யூரைடுகளைக் (cyclic ureides) கொடுக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஆக்சாலிக் அமிலம் பாரபானிக் அமிலம் அல்லது ஆக்சலில் யூரியா (Parabanic acid or Oxalyl urea) என்னும் யூரைடைக் கொடுக்கிறது.



ஒரு இரட்டை எஸ்ட்டரை (diester) சோடியம் ஈதாக்சைடு உள்ள ஆல்கஹால் கரைசலில் யூரியாவுடன் சேர்த்துக் கொதிக்க வைத்தும் வளைய யூரைடு தயாரிக்கலாம். காட்டாக, மலோனிக் எஸ்ட்டர் (malonic ester) பார்பிட் யூரிக் அமிலம் அல்லது மலோனில் யூரியா (Barbituric acid or malonyl urea) என்னும் யூரைடைக் கொடுக்கிறது.



$+2C_2H_5OH$

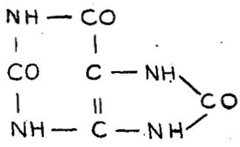
பார்பிட்யூரிக் அமிலமும், இதன் 5—, 5 : 5— வழிப் பொருள்களும் மருத்துவத் துறையில் மயக்க மருந்துகளாகவும், வலி நீக்கும் மருந்துகளாகவும், பயன்படுகின்றன. எடுத்துக் காட்டுகள்:

1. பார்பிட்டோன் (Barbitone) அல்லது
   5 : 5 இரு ஈதைல் பார்பிட்யூரிக் அமிலம்
   (5 : 5 diethyl barbituric acid)

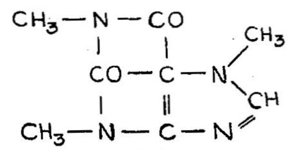
2. ஃபீனோ பார்பிட்டோன்(Pheno barbitone) அல்லது
   5—ஃபீனைல்—5 ஈதைல் பார்பிட்யூரிக் அமிலம்
   (5—Phenyl —5Ethyl barbituric acid)

வளைய இரட்டை யூரைடுகளில் ப்யூரின் (Purine) வகை மிக முக்கியமானதாகும்.

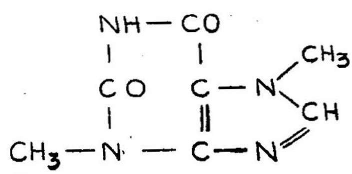
(எ–டு) யூரிக் அமிலம் (uric acid), கஃபீன் (caffeine), தியோ புரோமின் (Theobromine) முதலியன.



யூரிக் அமிலம்



க ஃபீன்

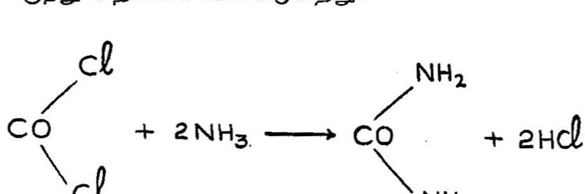


தியோபுரோமின் (Theobromine)

யூரியாவின் வடிவ அமைப்பு

1. யூரியாவின் மூலக்கூறு வாய்பாடு CH_4N_2O

2. இதன் இரட்டை அமைடு வடிவம் $CO(NH_2)_2$' கார்பானில் குளோரைடு, அம்மோனியா ஆகிய இரண்டிலிருந்து தயாரிக்கப் படுவதிலிருந்து தெளிவாக்கப் படுகிறது.



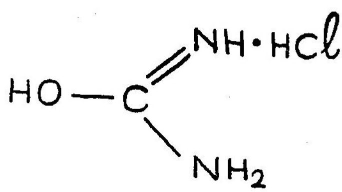
யூரியாவில் இரண்டு—NH_2 தொகுதிகள் உள்ளன. இது யூரியாவை நைட்ரஸ் அமிலத்தோடு வினைபடுத்தினால் இரண்டு மூலக்கூறு அளவு நைட்ரஜன் உண்டாவதிலிருந்து காட்டப் படுகிறது.

3. யூரியா ஒற்றை அமிலக் காரமாகச் செயல்படுகிறது. வலிமையுள்ள கனிம அமிலங்களோடு நிலைத்த உப்புகளைக்

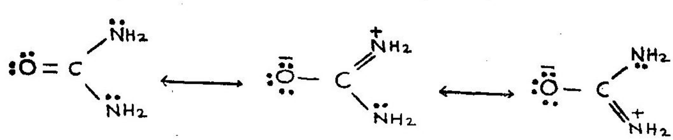
கொடுக்கின்றது. ஆனால் அமைடுகள் நிலைத்த உப்புகளைக் கொடுப்பதில்லை. மேலும், யூரியா உப்புகளில் ஓரடிய அமிலத்தின் ஒரு மூலக்கூறு மட்டும்தான் உள்ளது. காட்டாக, $CO(NH_2)_2 \cdot HCl$ இவ்வாறு உப்பு உண்டாதலை யூரியா மூலக்கூறு இயங்கு சமநிலையில் உள்ளதாகக் கருதி விளக்கப் படுகிறது.

I II

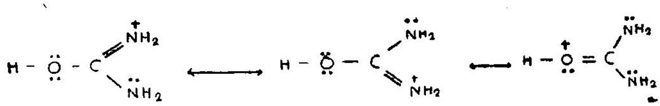
வடிவம் I, நடுநிலை அமைடு (யூரியா), வடிவம் II காரஅமிடின் (Basic amidine) (ஐசோயூரியா—Iso urea). அமிடின் வடிவம் மற்ற அமைடுகளில் முடியாது. மேலும் அமிடின்கள் அமைடுகளை விட வலுவான காரங்களாகும். எனவே அமிடின் உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.



படிகவடிவ ஆய்வுகளின் மூலம் திண்மயூரியாவில் இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்களும் சர்வசமம் எனக்காட்டப்பட்டுள்ளது. பிணைப்பு நீள அளவுகள் C—N தூரம் 1·37A எனக்காட்டுகின்றன. அலிஃபாட்டிக் அமின்களில் C—N பிணைப்பு தூரம் 1·47A. இந்த அளவுகள் யூரியாவில் C—N பிணைப்பு சிறிதளவு இரட்டைப் பிணைப்புத் தன்மையுள்ளது எனக்காட்டுகின்றன. உடனிசைவு மூலம் இதை விளக்கலாம்.



மேலுள்ள உடனிசைவு அமைப்புகளில் இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்களும் சர்வசமமாக உள்ளன. மேலும் எதிர் மின்னூட்டம் பெற்ற ஆக்சிஜன் அணு ஒரு புரோட்டானுடன் அணை பிணைப்புக் கொள்ளத்திறம் கொண்டது. எனவே உப்பு மூலக்கூறை உடனிசைவுப் பொருளாக எழுத முடியும்.



இருமுனைத் திருப்பு திறன் (dipole moment) ஆய்வும் யூரியா ஒரு உடனிசைவுப் பொருள் என்பதையே காட்டுகின்றன. மின்னூட்டம் பெற்ற வடிவங்கள் 20—30 சதவீதம் பங்கு பெறுகின்றன. வொர்ஷாம் (Worsham) என்பவரும் அவரது குழுவினரும் 1957—ல் யூரியாவில் உள்ள அணுக்கள் அனைத்தும் ஒரே தளத்தில் இருக்கின்றன எனக்காட்டியுள்ளனர். எல்லாப் பிணைப்புகளும் இரட்டைப் பிணைப்புத் தன்மையுள்ளவை என்பதோடு இது ஒத்திருக்கிறது.

அரைக் கார்பசைடு (Semi carbazide)

இதற்கு அமினோ யூரியா என்ற பெயரும் உண்டு. இதை ஹைட்ரசீன் சல்ஃபேட்டுடன் (Hydrazine Sulphate) பொட்டாசியம் சயனேட்டைச் செயல் படுத்தித் தயாரிக்கலாம்.

$$NH_2{\cdot}NH_2{\cdot}HNCO \longrightarrow NH_2\text{-}CO{\cdot}NH{\cdot}NH_2$$

யூரியாவை ஹைட்ரசீன் ஹைட்ரேட்டுடன் சூடுபடுத்தியும் தயாரிக்கலாம்.

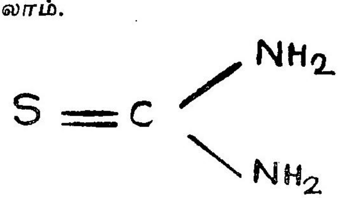
$$NH_2\text{-}CO{\cdot}NH_2 + N_2H_4{\cdot}H_2O \longrightarrow NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NH_2 + NH_3 + H_2O$$

சமீபகாலத்தில், நைட்ரோ யூரியாவைக் கந்தக அமிலக் கரைசலில் காரீய நேர்முனை (Lead anode) கொண்டு மின் பகுப்பு ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் செய்து அரைக்கார்பசைடு தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$NH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NO_2 + 6\,[H] \longrightarrow NH_2\text{-}CO{\cdot}NH{\cdot}NH_2 + 2H_2O$$

இயல்புகள் : அரைக்கார்பசைடு வெண்ணிற படிகத்திண்மம் ஆகும். உ. நி. 96°. கார்பானில் சேர்மங்களைக் கண்டறிய இது ஒரு முக்கிய வினைப்பொருளாகும். கார்பானில் சேர்மங்களோடு இது அரைக் கார்பசோன்களைக் (Semi carbazones) கொடுக்கிறது. வுல்ஃப்-கிஷ்னர் (Wolff-Kishner) ஆக்சிஜன் இறக்கத்திற்கும் இது பயன்படுகிறது.

தயோ யூரியா (Thiourea) : தயோகார்பமைடு (Thio carbamide) என்றும் அழைக்கலாம்.



அம்மோனியம் தயோசயனேட்டைச் சிறிது நேரம் 170°—ல் சூடு செய்து இது தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$NH_4\,SCN \longrightarrow S=C\,(N_2H)_2$$

இயல்புகள் : தயோயூரியா வெண்படிகத்திண்மம் உ. நி 180°. இது ஒரு 'ஒற்றை அமில' காரமாகச் செயல்படுகிறது. இருமுனைத் திருப்புதிறன் ஆய்வுகள் தயோயூரியா ஒரு உடனிசைவுப் பொருள் எனக் காட்டுகின்றன. இது X - கதிர் கொண்டு அறிந்த தயோயூரியாவின் படிக அமைப்பின் மூலம் உறுதி செய்யப்படுகிறது.

வன்காரங்களோடு சூடு செய்யப்பட்டால் தயோயூரியா நீராற் பகுக்கப்படுகிறது.

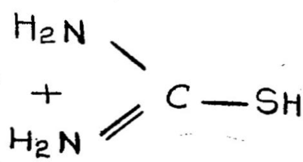
$$S=C\,(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{NaOH} CO_2 + H_2S + 2NH_3$$

காரங்கலந்த பர்மாங்கனேட்டு மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றினால் யூரியாவாக மாறுகிறது.

$$S=C\,(NH_2)_2 + [O] \longrightarrow O=C\,(NH_2)_2 + S$$

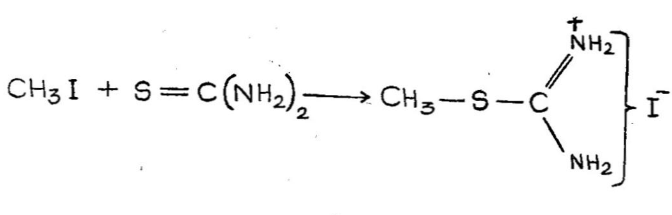
அமிலக்கரைசலில் பர்மாங்கனேட் மூலம் ஆக்சிஜன் ஏற்றப்பட்டால் ஃபார்ம் அமிடின் டைசல்ஃபைடு (Formamidine disulphide) $NH_2{\cdot}C(=NH){\cdot}S{\cdot}S{\cdot}C(=NH)—NH_2$ உண்டாகிறது. இவ்வினை மெர்கேப்டோ தொகுதி (Mercapto group) உள்ள சேர்மங்களின் குறிப்பிடத்தக்க வினையாதலால், தயோயூரியா

அமிலக்கரைசலில்



என்ற அமைப்பில் இருப்பதாகக் கூறப்படுகிறது. அல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் சேர்த்தால் S-அல்க்கைல் ஐசோ தயோயுரோனியம் உப்புகள் (S-alkyl-iso thio uronium salts) உண்டாகின்றன.

காட்டாக,



16. கரிம-உலோகச் சேர்மங்கள்
(Organo-Metallic Compounds)

ஒரு உலோகத்தின் அணு நேரடியாகக் கரியணுவோடு பிணைக் கப்பட்டிருக்கும் கரிமச் சேர்மங்களே கரிம-உலோகச் சேர்மங்கள் என்பவை. பொதுவாக, தனிம அட்டவணையின் B துணைப்பிரிவுத் தனிமங்கள் இம்மாதிரி சேர்மங்கள் கொடுக்கும் தன்மையன; அதாவது துத்தநாகம் (Zinc), கேட்மியம் (Cadmium), பாதரசம் (Mercury) ஆகியவை இரு அல்க்கைல் வழிப்பொருள்களையும் (dialkyl derivatives) வெள்ளீயம் (Tin), ஈயம் (Lead) ஆகியவை நால் அல்க்கைல் வழிப்பொருள்களையும் (tetra alkyl derivatives) கொடுக்கின்றன. இவை தவிர கார உலோகங்களும், மெக்னீசியம் (Magnesium) ஆகியவையும் கரிம சார்புப் பொருள்களைக் கொடுக் கின்றன. இவற்றில் பல சேர்மங்கள் வினை வேகம் அதிக முள்ளவை யாகையால், மிகச்சிறந்த தொகுப்பு வினைப்பொருள்களாகப் (Synthetic .reagents) பயன்படுகின்றன. இவைகளில் கிரிக்னர்டு வினைப்பொருள்கள் (Grignard Reagents) என்னும் கரிம மெக்னீசியச் சேர்மங்கள் மிக முக்கியமானவை.

கிரிக்னர்டு வினைப்பொருள்கள்
Grignard Reagents

அல்க்கைல் மெக்னீசியம் ஹேலைடுகள் R-Mg-X அதாவது கிரிக்னர்டு வினைப்பொருள்கள் 1900-இல் கிரிக்னர்டு என்பவரால் தயாரிக்கப்பட்டு, தற்பொழுது சோதனைச் சாலையில் மிகமுக்கிய தொகுப்பு வினைப்பொருள்களாக உள்ளன. பொதுவாக கிரிக்னர்டு வினைப்பொருள் நீரும், ஆல்கஹாலும் அற்ற ஈதரில் கரைந்த அல்கைல் ஹேலைடை (1 மூலக்கூறு) மெக்னீசியத்துடன் (1 அணு) வினை படுத்தித் தயாரிக்கப்படுகின்றது.

$$RX + Mg \longrightarrow R\,MgX$$

கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் உண்டாகும் வினைவழிமுறை இன்னும் தெளிவாகவில்லை. கோம்பெர்க் (Gomberg), பேக்மேன் (Backmann) ஆகிய இருவரும் 1927-ல் ஒரு தனித்தியங்கு உறுப்பு வினைவழிமுறையைக் கொடுத்தனர். இவ்வினை மெக்னீசியம் ஹேலைடு உண்டாவதோடு ஆரம்பமாகிறது.

$$2RX + Mg \longrightarrow R{-}R + MgX_2$$

$$Mg + MgX_2 \rightleftharpoons 2 \cdot MgX$$

$$RX + \cdot MgX \longrightarrow Mg_2X + R\cdot$$

$$R\cdot + \cdot MgX \longrightarrow RMgX$$

கிரிக்ஞடு வினைப்பொருளின் ஈதர் கரைசலே அதன் எல்லா வினைகளுக்கும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஈதரைத்தவிர மூவிணைய அமீன்கள், நால்ஹைட்ரோ ஃப்யூரான் (Tetra hydro furan), எதிலீன் கிளைக்காலின் இரு மீதைல் ஈதர் (Dimetlyl ether of ethylene glycol) ஆகியவையும் கரைப்பான்களாகப் பயன்படுகின்றன. நால்ஹைட்ரோ ஃப்யூரான் அல்க்கைல் ஹேலைடுகளின் மெக்னீசியத்தோடு வினைபுரியும் சக்தியை அதிகரிப்பதால், தற்பொழுது அதன் உபயோகம் வளர்ந்து வருகிறது.

ஒரு குறிப்பிட்ட அல்க்கைல் தொகுதியின் கிரிக்ஞர்டு வினைப் பொருள் கொடுக்கும் இயல்பு அத்தோடு இணைந்துள்ள ஹேலோஜன் அணுவைப் பொறுத்தது. அல்க்கைல் அயோடைடு எளிதிலும், புரோமைடு அதைவிட மெதுவாகவும், குளோரைடு மெதுவாகவும் கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள்களைக் கொடுக்கின்றன. அது போன்றே, அல்க்கைல் தொகுதியின் கனபரிமாணம் அதிகம் ஆக ஆகப் பொருள் உண்டாகும் எளிமை குறைகிறது.

$$CH_3X > C_2H_5X > C_3H_7X > \cdots$$

மூவிணைய அல்க்கைல் அயோடைடுகள் (Tertiary alkyl iodides) எளிதில் ஹைட்ரஜன் அயோடைடை நீக்கி ஒலிஃபீன் (olefin) கொடுப்பதால், மூவிணைய அல்க்கைல் குளோரைடுகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள்களின் வடிவ வாய்பாடு

கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் ஈதர் கரைசலில் தயாரிக்கப்படுகின்றது என்பதைக் குறிப்பிட்டோம். ஈதர் ஒரு கரைப்பான் மட்டுமல்ல, அத்தோடு அது கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளின் ஒரு

முக்கிய பாகமாகவும் உள்ளது என்பது ஆய்வுகளிலிருந்து தெளிவாக்கப்பட்டுள்ளது. கிரிக்ஞர்டு கரைசலை மெதுவாக ஆவியாக்கினால் முடிவில் வெண்ணிறத் திடப்பொருள் ஒன்று கிடைக்கிறது. இதனுடைய மூலக்கூறு வாய்பாடு $RMgX \cdot 2(C_2H_5)_2O$ எனக்காட்டப்பட்டுள்ளது. எனவே இவ்வினைப் பொருள் ஒரு ஈதரேட் (ethrate) எனப்படுகிறது. இது பல உப்புகள் ஹைட்ரேட் (Hydrate) வடிவத்தில் இருப்பதை ஒத்திருப்பதால் இப்பெயர் பெற்றது.

ஈதர் மூலக்கூறில் உள்ள ஆக்சிஜன் அணுவில் இரண்டு ஜோடிப் பகிரா எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. கிரிக்ஞர்டு வினைப் பொருளில் உள்ள மெக்னீசியத்தில் நான்கு வெளிப்புற எலெக்ட்ரான்கள் மட்டும் உள்ளன.

$$C_2H_5 : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} : C_2H_5 \qquad\qquad R : Mg : X$$

இரண்டு ஈதர் மூலக்கூறுகள் ஆக்சிஜன் மீதுள்ள ஒவ்வொரு ஜோடி எலெக்ட்ரான்களை மக்சீனியத்திற்கு வழங்கி அதை எட்டு எலெக்ட்ரான் நிலையில் (Octet) வைக்கிறது

$$\begin{array}{c} C_2H_5 : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} : C_2H_5 \\ R : Mg : X \\ C_2H_5 : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} : C_2H_5 \end{array}$$

கிரிக்ஞர்டு வினைப் பொருளின் வினைகள்

கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் ஈதர் கரைசலில் இருக்க, மற்ற வினைப்பொருள் அதனுள் சிறிது சிறிதாகச் சேர்த்தோ அல்லது பின்னதோடு முன்னதைச் சேர்த்தோ, சிறிது நேரம் கழித்து, மெக்னீசியம் அணைவுச் சேர்மங்கள் (magnesium complex compounds) நீர் அல்லது நீர்த்த அமிலங்கொண்டு சிதைக்கப்படுகிறது.

கிரிக்ஞர்டு வினைகளை இருவகைப்படுத்தலாம்:

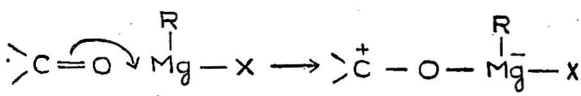
1. கீழ்க்காணும் தொகுதிகளில் ஏதாவது ஒன்றுள்ள சேர்மத்தோடு கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் சேர்தல்.

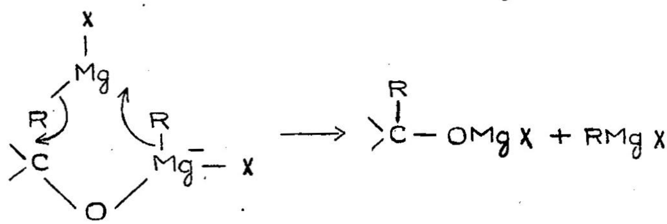
$$>C=O., -C\equiv N., \; >C=S., -N=O., -N\rightleftarrows C; >S=O$$

RMgX - இன் அல்க்கைல் தொகுதி எப்பொழுதும் குறைந்த

எலெக்ட்ரான் கவரும் தன்மையுள்ள அணுவுடன் சேருகிறது. MgX உறுப்பு அதிக எலெக்ட்ரான் கவரும் தன்மையுள்ள அணுவோடு சேருகிறது. பல் இணைப்புகள் உள்ள இரு கரியணுக் களோடு வினை நிகழாது.

கார்பானில் (Carbonyl) உறுப்புடன் நிகழும் வினை மிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. அதனுடன் கிரிக்னூர்டு வினைப்பொருள் சேரும் வினைவழிமுறை இன்னும் உறுதியாகவில்லை. இருப்பினும் ஸ்வெய்ன் (Swain) என்பவர் 1951-ல் கொடுத்த வளைய - சேர்ப்பு வழிமுறை பொருத்தமாக உள்ளது.





2. திறம்சேர் ஹைட்ரஜன் அல்லது ஹேலோஜென் உள்ள சேர்மங்களோடு இரட்டைச் சிதைவு உண்டாதல்.

திறம் சேர் ஹைட்ரஜன் என்பது ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன் அல்லது கந்தக அணுக்களோடு இணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவாகும். அத்தகைய சேர்மங்கள் கிரிக்னூர்டு வினைப் பொரு ளோடு வினைபடும் பொழுது, அல்க்கைல் உறுப்பு பாரஃபினுக மாற்றப்படுகிறது.

$$RMgX + HOH \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

$$RMgX + R'OH \longrightarrow RH + Mg(OR')X$$

$$RMgX + NH_3 \longrightarrow RH + Mg(NH_2)X$$

திறம் சேர் ஹைட்ரஜன் கொண்ட சேர்மங்களோடு நிகழும் வினையினுல் உண்டாகும் பாரஃபின் வினைபுரி அளவில் (Quantitative) இருப்பதால், இம்முறை ஒரு சேர்மத்தில் எவ்வளவு திறம் சேர் ஹைட்ரஜன்கள் உள்ளன என்பதைக் கண்டறிய உதவும். இதற்கான முறை ஜெரிவிட்டினுஃப் திறம் சேர் ஹைட்ரஜன்கள் கண்டறிதல் (Zerewittinoff active hydrogen determination) எனப்

படும். இம்முறையில் மீதைல் மெக்னீசியம் அயோடைடு CH^3MgI பயன்படுகிறது. இதனால் உண்டாகும் மீதேனின் கன அளவிலிருந்தும், ஒரு மீதேன் மூலக்கூறு ஒரு திறம் சேர் ஹைட்ரஜனுக்குச் சமம் என்பதிலிருந்தும் எவ்வளவு திறம் சேர் ஹைட்ரஜன்கள் உள்ளன என்பது கணக்கிடப்படுகிறது.

எ-டு

$$R\text{-}NH_2 + CH_3MgI \xrightarrow[\text{வெப்பநிலை}]{\text{சாதாரண}} CH_4 + RNHMgI$$

$$RNHMgI + CH_3MgI \xrightarrow[\text{வெப்பநிலை}]{\text{உயர்ந்த}} CH_4 + RN(MgI)_2$$

$$R_2NH + CH_3MgI \xrightarrow[\text{வெப்பநிலை}]{\text{சாதாரண}} CH_4 + R_2NMgI$$

$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}CH{-}CO_2C_2H_5 \xrightarrow{CH_3MgI}$$

$$CH_3{-}\overset{\overset{OMgI}{|}}{C}{=}CH{-}CO_2C_2H_5 + CH_4$$

$$HC{\equiv}CH + C_2H_5MgBr \longrightarrow HC{\equiv}CMgBr + C_2H_6$$

$$\downarrow C_5H_5MgBr$$

$$BrMgC{\equiv}CMgBr + C_9H_6$$

கடைசியாகக் குறிப்பிட்ட வினையின் இரண்டாம் கட்டம் நிகழாமல் தடுக்கலாம். நால் ஹைட்ரோஃபூரான் கரைப்பானில் அசெட்டிலீனைச் செலுத்திப் பூரிதமாக்கி அதனுள் கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளின் கரைசலைச் சேர்த்தால் இரண்டாவது கட்டவினை நிகழாது.

தொகுப்புப் பயன்கள் (Synthetic uses)

ஹைட்ரோகார்பன்கள் (Hydrocarbons) : திறம் சேர் ஹைட்ரஜன் உள்ள சேர்மத்தோடு கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளைச் செயல்படுத்தும் பொழுது ஹைட்ரோக்கார்பன் உண்டாகிறது. செயல் முறையில் நீரோ அல்லது நீர்த்த அமிலமோ பயன்படுகிறது.

$$R{-}Mg{-}Br + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)Br$$

அல்க்கைல் ஹேலைடுகள் ஆல்கஹாலிலிருந்து எளிதில் தயாரிக்கக் கூடியவையாகையால், (இம்முறையில் எந்த ஆல்கஹாலையும் (அடைபட்ட அல்லது அடைபடாத) அதற்கு நேரான ஹைட்ரோக்கார்பனாக மாற்றலாம்.

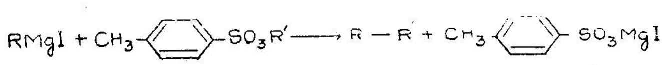
நிக்கலை வினை ஊடு பொருளாகக் கொண்டு ஹைட்ரஜன் ஏற்றப் படுவதாலும் ஹைட்ரோக்கார்பன் உண்டாகிறது.

$$2\,RMgX + 2H_2 \xrightarrow{Ni} 2RH + MgH_2 + MgX_2$$

அதிக கரியணுக்கள் கொண்ட ஹைட்ரோக்கார்பன்கள் தயாரிக்க, கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளைத் தகுந்ததொரு அல்க்கைல் ஹேலைடுடன் செயல்படுத்தலாம். இது திறம்சேர் ஹேலோஜென் அணுவுள்ள சேர்மத்தோடு நிகழும் இரட்டைச் சிதைவுக்கு எடுத்துக் காட்டாகும்.

$$RMgI + R'I \longrightarrow R—R' + MgI_2$$

இவ்வினையின் விளைச்சல் பலன் R' உறுப்பு அல்லைல் அல்லது மூவிணைய அல்க்கைல் தொகுதியாக (tertiary alkyl group) இருப்பின் அதிகரிக்கும். மாறாக, p-டொலுயீன் சல்ஃபானிக் அமில எஸ்டர்களை (p-Toluene Sulphonic acid esters) அல்க்கைல் ஏற்றும் பொருளாகக் கொண்டால் இன்னும் அதிக பலன் கிடைக்கும்.



R' மீதைல் அல்லது ஈதைல் உறுப்பாக இருப்பின் முறையே மீதைல் அல்லது ஈதைல் சல்ஃபேட்டைப் பயன்படுத்தலாம்.

$$RMgBr + 2(CH_3)_2SO_4 \longrightarrow R—CH_3 + CH_3Br + (CH_3\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}O)_2Mg$$

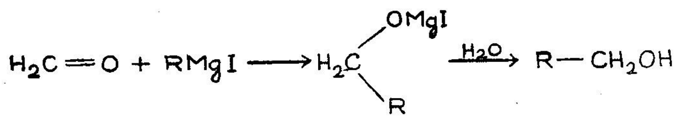
ஓரிணைய ஆல்கஹால்கள் : கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளை உலர்ந்த ஆக்சிஜன் உடன் செயல் படுத்தி உண்டாகும் பொருளை நீருடன் சிதைத்தால் ஆல்கஹால் உண்டாகிறது.

$$RMgX \xrightarrow{O_2} RO_2MgX \xrightarrow{RMgX} 2ROMgX \xrightarrow{{}_2HO} 2ROH$$

இம்முறை மூன்றுவகையான ஆல்கஹால் தயாரிப்பிற்கும் பயன்படுத்தலாம். எனினும் அல்க்கைல் ஹேலைடுகளை எளிதில் மற்ற முறைகளில் ஆல்கஹாலாக்க முடியுமாதலால் இம்முறை

அதிக அளவில் பயன்படுவதில்லை. இருப்பினும் அரைல் ஹேலைடு களை (Aryl Halides)ப் ஃபீனாலாக மாற்றப் பயன்படுகிறது.

கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளை (ஈதர் கரைசல்) ஃபார்மால்டிஹைடு வாயுவுடன் செயல்படுத்தி உண்டாகும் மெக்னீசியம் அணைவுப் பொருளை நீர்த்த அமிலத்துடன் சிதைத்தால் ஓரிணைய ஆல்கஹால் உண்டாகிறது.

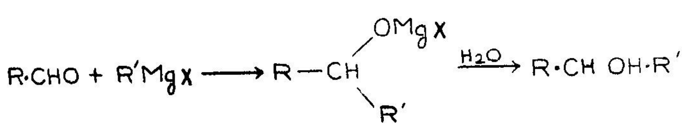


கிரிக்னார்டு அல்க்கைல் தொகுதியைவிட இரண்டு கரியணுக்கள் அதிகமாக உள்ள ஓரிணைய ஆல்கஹாலை உண்டாக்குவதற்கு, ஒரு எதிலீன் குளோரோ ஹைட்ரின் மூலக்கூறை இரண்டு கிரிக்னார்டு பொருளின் மூலக்கூறுடன் சேர்த்து வினைப்படுத்தலாம்.

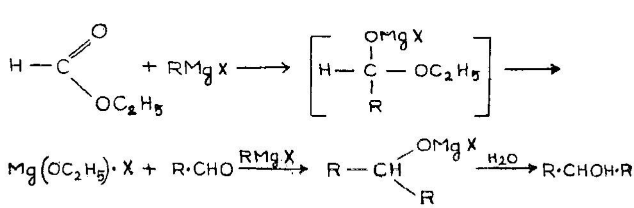
$$RMgBr + CH_2Cl\text{-}CH_2OH \longrightarrow RH + CH_2Cl\cdot CH_2O\,MgBr$$

$$\xrightarrow{RMgBr} R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot MgBr \xrightarrow{H_2O} R\cdot CH_2\cdot CH_2OH$$

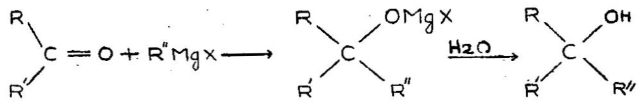
ஈரிணைய ஆல்கஹால்கள் : ஃபார்மால்டிஹைடைத்தவிர வேறு ஏதாவதொரு ஆல்டிஹைடுடன் கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளைச் செயல்படுத்தி ஈரிணைய ஆல்கஹால் தயாரிக்கலாம்.



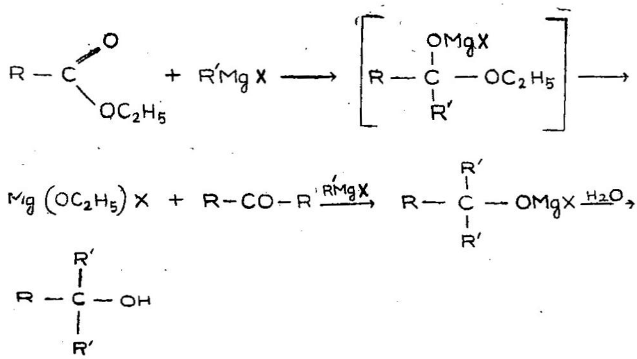
இரு மூலக்கூறு அளவு கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளும் ஒரு மூலக்கூறு அளவு ஈதைல் ஃபார்மேட்டும் (Ethyl formate) வினை புரிந்து ஈரிணைய ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கின்றன. இவ்வினையில் ஆல்டிஹைடு ஒரு இடைப்பொருளாக உண்டாகி, பிறகு அது ஈரிணைய ஆல்கஹாலாக மாறுகிறது என நம்பப்படுகிறது.



மூவிணைய ஆல்கஹால்கள் : கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் ஒரு கீட்டோனுடன் செயல்பட்டு மூவிணைய ஆல்கஹால் உண்டாகிறது.



இரண்டு ஒத்த உறுப்புகள் கொண்ட மூவிணைய ஆல்கஹால் தயாரிக்கக் கீழ்க்காணும் முறையைப் பயன்படுத்தலாம்.



மூன்று ஒத்த உறுப்புகள் கொண்ட மூவிணைய ஆல்கஹாலை கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் (3 மூலக்கூறு) ஈதைல் கார்பனேட் (1 மூலக்கூறு) கொண்டு தயாரிக்கலாம்.

$$3RMgX + (C_2H_5O)_2CO \longrightarrow 2Mg(OC_2H_5)X + R_3COMgX$$

$$\xrightarrow{H_2O} R_3COH$$

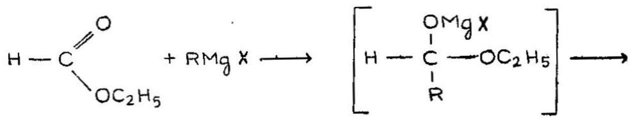
ஈதர்கள் : கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளை திறம்சேர் ஹேலோஜென் உள்ள சேர்மத்தோடு வினைப்படுத்தி ஈதர் தயாரிக்கப்படுகிறது. இம்முறையில் α - ஓர் குளோரோ ஈதர் (α-monochloro ether) கிரிக்ஞர்டு வினைப் பொருளுடன் சேர்க்கப்படுகிறது.

$$R—O—CH_2Cl + R'MgX \longrightarrow R—O—CH_2—R + MgClX$$

$R—O—CH_2Cl$ போன்ற குளோரோ ஈதர்களை எளிதில் தயாரிக்கக் குளிர்ந்த ஃபார்மலின் கரைசலும், ஓர் ஆல்கஹாலும் சேர்ந்த கலவையினுள் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவைச் செலுத்தித் தயாரிக்கலாம்.

$$ROH + H{\cdot}CHO + HCl \longrightarrow R{\cdot}O{\cdot}CH_2Cl + H_2O$$

ஆல்டிஹைடுகள் : ஒரு கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள் (1 மூலக்கூறு) ஈதைல் ஃபார்மேட் (1 மூலக்கூறு) உடன் செயல்பட்டு ஆல்டிஹைடு உண்டாகிறது. கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள் அதிக அளவில் இருப்பின் ஈரிணைய ஆல்கஹால் முடிவாக உண்டாகும். எனவே இதை முடிந்த அளவில் தடுக்க கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள் ஃபார்மிக் எஸ்ட்டருக்குள் சேர்க்கப்படுகிறது.



$$R{\cdot}CHO + Mg(OC_2H_5)X$$

ஈதைல் ஃபார்மேட்டுக்குப் பதில் ஈதைல் ஆர்தோ ஃபார்மேட்டைப் (ethyl ortho formate) பயன்படுத்தினால் அதிக அளவில் ஆல்டிஹைடு கிடைக்கும். இதன் காரணம் ஈரிணைய ஆல்கஹால் உண்டாவது அசெட்டால் உண்டாவதால் தடுக்கப்படுகிறது.

$$H{\cdot}C(OC_2H_5)_3 + RMgX \longrightarrow R{\cdot}CH(OC_2H_5)_2 + Mg(OC_2H_5)X$$

$$\xrightarrow{\text{அமிலம்}} R{\cdot}CHO + 2C_2H_5OH$$

கீட்டோன்கள் : ஃபார்மிக் எஸ்ட்டரைத் தவிர மற்ற எந்த ஒரு எஸ்ட்டரையும் (1 மூலக்கூறு) ஒரு கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளையும் (1 மூலக்கூறு) வினைபடுத்தி கீட்டோன் உண்டாக்க முடியாது. இதற்குக் காரணம் முதல் படியாகக் கிடைக்கும் கீட்டோனோடு வினையைக் கட்டுப்படுத்த முடியாது. எனவே ஃபார்மிக் ஆர்தோ எஸ்ட்டரைத் தவிர மற்ற ஆர்தோ எஸ்ட்டரைப் பயன்படுத்தி, கீட்டோன்கள் அதன் கீட்டால் உருவில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

$$R{\cdot}C(OC_2H_5)_3 + R'Mg \longrightarrow RR'C(OC_2H_5)_2 + Mg(OC_2H_5)X$$

$$\downarrow \text{அமிலம்}$$

$$R{-}CO{-}R'$$

அல்க்கைல் சயனைடோடு கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளைச் சேர்த்து உண்டாகும் அணைவுப் பொருளை நீர்த்த அமிலத்தோடு சிதைத்தும் கீட்டோன்கள் தயாரிக்கலாம். மீதைல்சயனைடு இவ் வினை நிகழ்த்தாது.

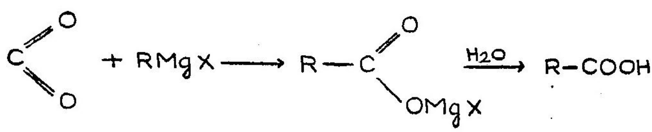
$$R-C\equiv N + R'MgX \longrightarrow R-\overset{\overset{\large R'}{|}}{C}=NMgX \xrightarrow{H_2O}$$

$$RR'-C=NH \xrightarrow{H_2O} R\cdot CO.R' + NH_3$$

அசைல் குளோரைடுகளும் எளிதில் கிரிக்ஞர்டு பொருள் களுடன் செயல்பட்டு கீட்டோன்கள் கொடுக்கின்றன.

$$R-COCl + R'MgX \longrightarrow R-CO-R' + MgClX$$

அமிலங்கள் : திடநிலையில் உள்ள கார்பன் டை ஆக்சைடுடன் ஒரு கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளைச் செயல் படுத்தி உண்டாகும் அணைவுப் பொருளை நீர்த்த அமிலங் கொண்டு சிதைத்தால் ஒற்றைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



அதிக விளைச்சல் பலன் பெற 0°C நிலையில் உள்ள கிரிக்ஞர்டு கரைசலினுள் கார்பன்டைஆக்சைடைச் செலுத்தலாம். இம்முறை $R_3C\cdot COOH$ வகையான அமிலங்கள் தயாரிக்க மிகவும் உதவுகிறது. மூவிணைய அல்க்கைல் ஹாலைடுகளிலிருந்து சயனைடு முறையில் இம்மாதிரி அமிலம் தயாரிக்க முடியாது.

எஸ்ட்டர்கள் : கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் (1 மூலக்கூறு) ஈதைல் குளோரோ ஃபார்மேட் (1 மூலக்கூறு) உடன் வினைபுரிந்து எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது. குளோரோ ஃபார்மிக் எஸ்ட்டர் கார்பானிக் அமிலத்தின் அரை அமிலக்குளோரைடு ஆதலால், சேர்க்கை வழியிலேயே வினைநிகழ்கிறது.

$$Cl-\underset{\underset{\large OC_2H_5}{|}}{C}=O + RMgX \longrightarrow \left[Cl-\overset{\overset{\large R}{|}}{\underset{\underset{\large OC_2H_5}{|}}{C}}-OMgX \right] \longrightarrow R\cdot COOC_2H_5 + MgClX$$

கார்பிதாக்சி தொகுதியுடன் (carbethoxy group) கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் மேலும் வினைநிகழ்த்தாமல் இருக்க ஈதைல் குளோரோ ஃபார்மேட் அதிக அளவில் வைத்துக் கொள்ளப் படுகிறது.

மூவிணைய ஆல்கஹால்களின் எஸ்ட்டர் தயாரிக்கச் சிறந்த முறை என்னவெனில், மூவிணைய ஆல்கஹாலை கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளுடன் சேர்த்து, பின் அதனுள் அசைல் குளோரைடைச் சேர்ப்பதாகும். இந்த அசைல் ஹாலைடு அல்காக்சி—மக்னீசியம் ஹாலைடுடன் (Alkoxy magnesium Halide) வினைபட்டு எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கிறது.

$$R_3COH+CH_3MgI \longrightarrow CH_4+R_3COMgI$$
$$R'COCl+R_3COMgI \longrightarrow R'COOCR_3+MgClI$$

அல்க்கைல் சயனைடுகள்: ஒரு மூலக்கூறு சயனோஜென் (cyanogen) கிரிக்னார்டு வினைப் பொருளுடன் செயல்பட்டு அல்க்கைல் சயனைடு உண்டாகிறது.

$$RMgX+C_2N_2 \longrightarrow R{\cdot}CN+Mg(CN)X$$

சயனோஜென் குளோரைடுடன் (cyanogen chloride) கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள் செயல்படும்பொழுது அல்க்கைல் சயனைடும், அல்க்கைல் ஹேலைடும் உண்டாகின்றன. அல்க்கைல் சயனைடு மீண்டும் கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளுடன் வினைபுரியும் தன்மையுள்ளதால் சயனோஜென் குளோரைடு எப்பொழுதும் அதிக அளவில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

$$RMgCl+ClCN \longrightarrow R{\cdot}CN+MgCl_2$$
$$RMgCl+ClCN \longrightarrow R{\cdot}Cl+Mg(CN)Cl$$

இவ்வினை மூவிணைய அல்க்கைல் சயனைடுகள் தயாரிக்க மிகவும் பொருத்தமானது.

ஓரிணைய அமீன்கள்: குளோரோமீன் (chloramine) கிரிக்னார்டு வினைப்பொருளுடன் செயல்பட்டு ஓரிணைய அமீன் உண்டாகிறது.

$$RMgX+ClNH_2 \longrightarrow R—NH_2+MgClX$$

மூவிணைய அல்க்கைல் தொகுதியுள்ள ஓரிணைய அமீன்கள் தயாரிக்கச் சிறந்த முறைகளில் ஒன்றாகும். விளைச்சல் மிகவும் குறைவே. அதிகத் திறம்சேர் ஹைட்ரஜன் உள்ள குளோரோமீனோடு அமீன் குறைந்தளவு உண்டாவதில் வியப்பில்லை.

தூயநிலையில் ஓரிணைய அமீன்கள் தயாரிக்கக் கீழ்க்காணும் முறையைப் பயன்படுத்தலாம். O—மீதைல் ஹைட்ராக்சில்

அமீனுடன் (O—methyl Hydroxylamine) கிரிக்ஞர்டு வினைப் பொருள் (அல்க்கைல் மெக்னீசியம் குளோரைடு அல்லது புரோமைடு) செயல்பட்டு ஓரிணைய அமீன் உண்டாகிறது.

$$2RMgCl + CH_3{-}O{-}NH_2 \longrightarrow RH + Mg(OCH_3)Cl + R{\cdot}NH{\cdot}MgCl$$

$$\xrightarrow{HCl} R{\cdot}NH_2$$

அல்க்கைல் சயனைடும் கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளும் சேர்ந்து உண்டாகும் பொருளை லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு கொண்டு ஹைட்ரஜன் ஏற்றிப் பிறகு நீராற் பகுத்தால் ஓரிணைய அமீன் கிடைக்கிறது.

$$R{\cdot}C{\equiv}N + R'MgX \longrightarrow RR'C{=}NMgX \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ LiAlH_4} RR'CH{\cdot}NH_2$$

கரிம உலோக, அலோகச் சேர்மங்கள் : இவ்வகைச் சேர்மங்கள் கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளுக்கும் கனிம ஹாலைடுக்கும் இடையே வினை நிகழ்த்தித் தயாரிக்கப் படுகின்றன. இங்கு கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் அல்க்கைல் ஏற்றும் பொருளாகப் பணிபுரிகிறது.

$$PCl_3 + 3RMgX \longrightarrow PR_3 + 3MgXCl$$

மூவ் அல்க்கைல் பாஸ்பரம்

$$HgCl_2 + 2C_2H_5MgI \longrightarrow (C_2H_5)_2Hg + 2MgClI$$

$$SnBr_2 \xrightarrow{C_2H_5MgI} C_2H_5SnBr_3 \xrightarrow{C_2H_5MgI} (C_2H_5)_2SnBr_2$$

$$\xrightarrow{C_2H_5MgI} (C_2H_5)_3SnBr \xrightarrow{C_2H_5MgI} (C_2H_5)_4Sn$$

$$2PbCl_2 + 4C^2H_5MgI \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + Pb + 4MgClI$$

நால் ஈதைல் காரீயம்

அல்க்கைல் அயோடைடு : ஒரு கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள்—அல்க்கைல் மெக்னீசியம் குளோரைடு அல்லது புரோமைடு—அயோடினுடன் செயல்பட்டு அல்க்கைல் அயோடைடு உண்டாகிறது.

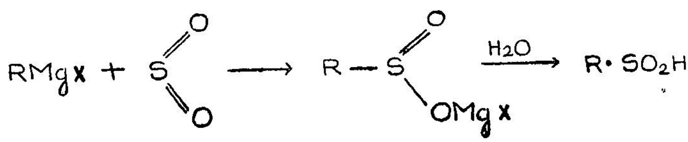
$$RMgX + I_2 \longrightarrow RI + MgXI$$

அல்க்கைல் அயோடைடுகளை அவற்றிற்கு நேரான குரோரைடு அல்லது புரோமைடுகளிலிருந்து தயாரிக்க இது ஒரு நல்ல முறையாகும்.

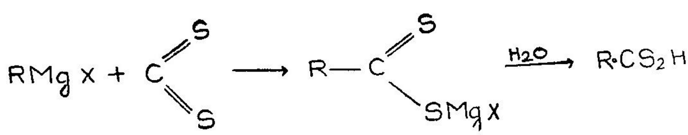
கந்தக ஆல்கஹால்கள் (Thio alcohols) : இவை கந்தகமும், கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளும் செயல்படுவதால் உண்டாகின்றன.

$$RMgX + S \longrightarrow RSMgX \xrightarrow{H_2O} RSH$$

சல்ஃபினிக் அமிலங்கள் (Sulphinic acids) : நன்றாகக் குளிர்ந்த கிரிக்ஞர்டு கரைசலினுள் கந்தக டை ஆக்சைடைச் செலுத்தினால் சல்ஃபினிக் அமிலம் உண்டாகிறது.



டைத்தயோனிக் அமிலங்கள் (Dithionic acids) : இவை கார்பன்டை சல்ஃபைடு கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளுடன் வினைபுரிவதால் தயாரிக்கப்படுகின்றன.



கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள்களின் அசாதாரணச் செயல் (abnormal behaviour)

சில வேளைகளில், சாதாரணமாக வினைபுரியும் செயல் உறுப்பு உள்ள சேர்மத்தோடு கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருள் செயல்படுவதில்லை. பொதுவாக, கிளைக்கரிச் சங்கிலி (Branch carbon-chain) செயல் உறுப்புக்கு அருகில் அமைந்திருப்பின் வினை தடைபடுகிறது. கொள்ளிட விளைவு (Steric effect) இதன் காரணமாக இருக்கும். காட்டாக, மீதைல் மக்னீசியம் புரோமைடு அல்லது அயோடைடு அறுமீதைல் அசெட்டோனுடன் — (Hexa methyl acetone) $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ வினைபுரிவதில்லை. இது போன்றே, கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளில் பெரிய அல்க்கைல் தொகுதி இருப்பினும் வினை தடைபடுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக,

மீதைல் ஐசோ புரோபைல் கீட்டோன் (Methyl iso propyl ketone) மீதைல் மக்னீசியம் அயோடைடுடன் வினை புரிகிறது. ஆனால் மூவிணைய பியூட்டைல் மக்னீசியம் குளோரைடுடன் (Test - Butyl Magnesium chloride) வினை புரிவதில்லை.

மற்ற வேளைகளில் அசாதாரண வினை (abnormal reaction) நிகழலாம். ஐசோ-புரோபைல் மக்னீசியம் புரோமைடு (iso-propyl magnesium bromide) இரு ஐசோ புரோபைல் கீட்டோனுடன் (di isopropyl ketone) சேர்க்கப்பட்டால், எதிர்பார்த்த மூவிணைய ஆல்கஹாலுக்குப் பதிலாக, ஒரு ஈரிணைய ஆல்கஹால் கீட்டோனின் ஹைட்ரஜன் ஏற்றத்தால் கிடைக்கிறது.

$$(CH_3)_2\ CH{\cdot}CO{\cdot}\ CH\ (CH_3)_2 \xrightarrow{(CH_3)_2\ CH\ Mg\ Br}$$

$$(CH_3)_2\ CH{-}CHOH{-}CH\ (CH_3)_2 + CH_3{\cdot}CH : CH_2$$

இந்தவினை தனித்தியங்கு உறுப்பு வினைவழி முறையில் விளக்கப்படுகிறது.

$$[\ (CH_3)_2{\cdot}CH{-}\ ]_2\ C{=}O + (CH_3)_2\ CHMgBr \longrightarrow$$

$$[\ (CH_3)_2{\cdot}CH{-}\ ]_2\ \dot{C}{-}OMgBr + (CH_3)_2\ \dot{C}H \longrightarrow$$

$$[\ (CH_3)CH{-}\ ]_2CHOMgBr + CH_3{\cdot}CH{=}CH_2$$

அல்லைல் ஹாலைடு (Allyl Halide) மக்னீசியத்துடன் சேர்க்கப்பட்டால் இரு அல்லைல் (diallyl) அதிக அளவில் கிடைக்கிறது. காரணம், அல்லைல் நிலையுள்ள ஹாலோஜன் வினைபுரியும் திறம் அதிகம் கொண்டதாகும்.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Br + Mg \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2MgBr$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2MgBr + CH_2{=}CH{-}CHBr \longrightarrow$$

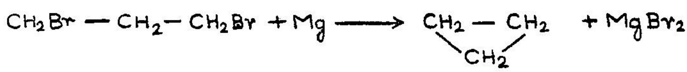
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + MgBr_2$$

அல்லைல் புரோமைடின் மிகவும் விளாவிய ஈதர் கரைசலை (very dilute ethereal solution) மக்னீசியம் துருவல்களின் மேல் ஊற்றி அல்லைல் மக்னீசியம் புரோமைடு தயாரிக்கலாம் (விளைச்சல் 95%)

$X{\cdot}CH_2\ (CH_2)n{\cdot}CH_2{\cdot}X$ இவ்வகை இரு ஹாலைடுகளில், $n{=}O$ (1 : 2 இரு ஹாலைடுகள்), $n{=}1$ (1 : 3 இரு ஹாலைடுகள்) மக்னீசியத்தோடு கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள் கொடுப்பதில்லை. மாறாக, 'உள்'

வர்ட்ஸ் வினை ('internal' Wurtz reaction) உண்டாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக

$$CH_2Br—CH_2Br + Mg \longrightarrow CH_2 = CH_2 + MgBr_2$$



n=2 அல்லது மேலாக இருப்பின் இரு மக்னீசிய சேர்மம் உண்டாகிறது. ஆனால் விளைச்சல் பலம் 30% அளவில் இருக்கும்.

எ-டு

$$Br\,CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot Br + 2Mg$$
$$\downarrow$$
$$Br\,Mg \cdot CH_2(CH_2)_3 \cdot CH_2Mg\,Br$$

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

சென்னை

1970 ஜனவரிவரை வெளியிட்டுள்ள நூல்கள்

பொருளாதாரம்

எண்	நூல்		ஆசிரியர்		ரூ.	பை.
*1.	பொருளாதாரம்—I	...	சி. வேலாயுதம்	...	6	50
*1-A	,, II	...	,,	...	9	00
*2.	சோவியத் பொருளாதார வளர்ச்சி	...	டாக்டர் எம். ஜே. கே. தவராஜ்	...	4	25
*3.	அமெரிக்கப் பொருளாதாரம்	...	,,	...	4	50
*4.	பொருளாதாரச் சிந்தனை வரலாறு	...	சோணசலம்	...	7	00
*5.	பன்னாட்டு வாணிபம்	...	மு. ஆரோக்கியசாமி	...	6	00
6.	புதுமைப் பொருளாதாரக் கூறுகள்	...	திருமதி ஆர். தாமரஜாட்சி	...	12	00
7.	பொருளாதாரம்-ஓர் அறிமுகம்-I	...	தி. சி. மோகன்	...	12	00
8.	,, II	...	எம். ஏ. அபூர்வசாமி, பி.வி.ஸ்ரீநிவாசன்	...	10	75
9.	பொருளாதாரக்கோட்பாடு வளர்ந்தவரலாறு	...	க. முத்தையன்	...	7	00
*10.	பணவியலும் பாங்கியலும்-I	...	சி. வேலாயுதம்	...	6	75
*11.	,, II	...	,,	...	11	50
*12.	நவீன பாங்கு இயல்	...	க. வெற்றிவேல்	...	7	50
*13.	இந்தியச் செலாவணியும் பாங்கு முறையும்	...	பி. வி. ஸ்ரீநிவாசன்	...	5	50
*14.	அரசாங்க நிதி இயல்	...	அர. சேஷாசலம்	...	4	75
15.	இந்தியப் பொருளியல்-I	...	எம். பாலசுப்பிரமணியன்	...	10	00
16.	,, II	...	எம். லூர்துநாதன்	...	4	25

* மூல நூல் (Original Book)

பொருளாதாரம்—(தொடர்ச்சி)

			ரூ.	பை.
17.	நமது பொருளாதாரப் பிரச்சினை—I	சி. சுந்தரராஜன்	10	75
18.	,, II	எஸ். குழந்தைநாதன்	10	50
19.	இங்கிலாந்தின் பொருளாதார வரலாறு-I	கீ. சீ. இராமசாமி	6	00
20.	,, II	,,	6	00
21.	அமெரிக்காவின் நவீனபொருளாதார வளர்ச்சி	தி. சி. மோகன்	5	00
22.	அமெரிக்கப் பொருளாதார வரலாறு—I	மு. க. சுப்பிரமணியம்	11	00
23.	,, II	வி. வி. சீநிவாசன்	6	00
24.	,, III	,,	6	50
25.	அரசாங்க நிதியியலின் பொருளாதாரம்—I	மா. குமாரசாமி	10	00
26.	,, II	அர. சேஷாசலம்	9	50
27.	இந்தியாவின் பொருளாதார வளர்ச்சி—I	தே. வேலப்பன்	10	00
28.	,, II	ஜி. சிதம்பரம்	8	00
29.	பணம்—சிறு விளக்கம்	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	10	00
30.	வணிக இயலின் தத்துவங்கள்	கு. ஆளுடையபிள்ளை	9	50
31.	பத்தொன்பதாம் நூற்றுண்டில் கிரேட் பிரிட்டனில் தொழில்-வணிகப் புரட்சி	கு. ரா. கருப்பண்ணன்	11	00
32.	பென்ஹாம் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	11	00
33.	,, II	எஸ். குழந்தைநாதன்	7	00
34.	வரவு செலவுத் திட்டம்	ஆர். ரங்காச்சாரி	6	00
35.	பன்னாட்டுப் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	7	50
36.	,, II	கே. எஸ். இராமசாமி	9	00
37.	பொருளாதார ஆய்வு நூல்—I	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	7	75
38.	,, II	,,	7	00
39.	வளர்ச்சியுறாத நாடுகளின் அரசாங்க நிதியியல்	க. வெற்றிவேல்	4	25
40.	வளர்ச்சி குறைந்த நாடுகளின் முதலாக்கம் பற்றிய சிக்கல்கள்	மா. குமாரசாமி	5	50
41.	1939 முதல் இந்தியாவில் பணவீக்க விலைப் போக்குகள்	சி. சுந்தரராஜன்	7	50

42.	பொருளாதார வளர்ச்சிபற்றிய கட்டுரைகள்	எம். கே. சுப்பிரமணியம்	7	75
43.	இந்தியப் பொருளாதார வரலாறு (1857—1956)—I	ம. திருநாவுக்கரசு	7	00
44.	பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம்	பு. வி. சீனிவாசன்	6	25

வரலாறு

*45.	பிரிட்டன் வரலாறு—I	கி. ர. அனுமந்தன்	4	50
*46.	,, II	,,	3	50
*47.	,, III	,,	7	25
*48.	ஐரோப்பிய வரலாறு—I	டி. வி. சொக்கப்பா	4	50
49.	ஐரோப்பா—கடந்த ஐந்து நூற்றுண்டுகாலச் சரித்திரம்	வை. விருத்தகிரீசன்	15	00
50.	இங்கிலாந்து வரலாறு—I	இரா. அண்ணுமலை	13	00
51.	,, II	பா. மாணிக்கவேலு	13	00
52.	,, III	என். ஜே. ராஜகோபால்	8	00
53.	,, IV	,,	8	00
54.	இங்கிலாந்தின் வரலாறு—I	க. த. திருநாவுக்கரசு	15	00
55.	,, II	எம். எக்ஸ். மிராண்டா	8	00
56	,, III	,,	5	00
57.	இந்தியாவின் சிறப்பு வரலாறு—I	தி. வெ. குப்புசாமி	7	50
58.	,, II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	9	00
59.	,, III	அ. பாண்டுரங்கன்	11	00
60.	கிரேக்க நாட்டு வரலாறு—I	சைமன் ஐ. எஸ். பாக்கியநாதன்	7	50
61.	,, II	,,	7	00
62.	,, III	பி. இராமானுஜம் தேவதாஸ்	7	75
63.	ஆக்ஸ்ஃபோர்டின் இந்திய வரலாறு—I	தி. வெ. குப்புசாமி	8	25
64.	,, II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	7	50
65.	,, III	க. த. திருநாவுக்கரசு	10	50

* மூல நூல் (Original Book)

			ரூ.	பை.
வரலாறு—(தொடர்ச்சி)				
66.	முகலாயப் பேரரசு—I	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப், எம். எக்ஸ். மிராண்டா	7	50
67.	,, II	எம். எக்ஸ். மிராண்டா, பா. மாணிக்கவேலு	7	75
68.	ஆங்கில அரசியலமைப்பின் வரலாறு—I	வை. விருத்தகிரீசன்	7	50
69.	,, II	வை. விருத்தகிரீசன், இரா. அண்ணுமலை	6	75
70.	,, III	இரா. அண்ணுமலை, பா. மாணிக்கவேலு	6	50
71.	,, IV	பா. மாணிக்கவேலு	7	00
72.	ஆங்கிலேயரின் சமுதாய வரலாறு—I	சி. ஈ. இராமச்சந்திரன்	6	50
73.	,, II	சி. ஈ. இராமச்சந்திரன், இர. ஆலாலசுந்தரம்	6	75
74.	,, III	ஆர். ஆலாலசுந்தரம்	6	50
75.	இந்தியாவில் முகலாயரின் ஆட்சி—I	பா. மாணிக்கவேலு	5	00
76.	,, II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	6	00
அரசியல்				
77.	அரசியல் அமைப்புகள்	ஜே. இராமச்சந்திரன்	4	62
78.	அரசாங்கத்தின் வரலாறு	மோ. கிளாரன்சு, டி. டி. பெலிக்ஸ்	7	50
*79.	இந்திய அரசியலமைப்பு	வீ. கண்ணையா	4	75
80.	அரசியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	டி. செல்லப்பா	8	50
81.	தற்கால அரசியல் அமைப்புகள்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	8	50
82.	பன்னாட்டு அரசியல்—I	திருமதி நூர்ஜஹான் பாவா	16	00
83.	,, II	,,	13	25
84.	பொதுத்துறை ஆட்சி இயல்—I	வீ. கண்ணையா	9	00
85.	,, II	இ. ஜெகதீசன்	7	25

86.	பொதுத்துறை ஆட்சியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	வீ. கண்ணேயா	7	50
87.	,, II	டி. செல்லப்பா	7	50
88.	இந்திய அரசியலமைப்புத் திட்டம்	தி. வெ. குப்புசாமி, எஸ். சுப்பிரமணியன்	9	25
89.	இந்திய ஆட்சி அமைப்பு முறை வளர்ச்சி—I	வீ. கண்ணேயா	6	25
90.	,, II	வீ. கண்ணேயா, கி. ர. அனுமந்தன்	5	75
91.	,, III	கி. ர. அனுமந்தன்	7	25
*92.	மக்கள் ஆட்சி	க. சந்தானம்	4	25
93.	1919 முதல் சர்வதேச உறவுகளும் உலக அரசியலும்	என். ஜே. ராஜகோபால்	7	75
94.	சமூக அரசியல் கொள்கையின் அடிப்படைகள்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்ஸ்	7	00
95.	அரசியலமைப்புச் சட்ட ஆய்வுக்கு ஓர் அறிமுகம் —I	பா. சூரியநாராயணன்	5	75
96.	,, II	பா. சூரியநாராயணன், கி. ர. அனுமந்தன்	6	00
97.	,, III	கி. ர. அனுமந்தன்	5	75

உளவியல்

98.	குழந்தை உளவியல்—I	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	8	00
99.	,, II	,,	7	00
100.	உட்கவர் மனம்	சி. ந. வைத்தீஸ்வரன்	7	00
101.	இளேயோர் உளவியல்—I	தி. இரா. அரங்கராசன்	12	00
102.	,, II	,,	9	00
103.	சமூக உளவியல்	என். வேதமணி மானுவேல்	9	25
104.	பிறழ்நிலே உளவியல்	அ. பெசன்ட் கிரீப்பர்ராஜ்	11	00
105.	பித்தரின் உள்ளம்	,,	3	00
*106.	குமர உள்ளம்	டாக்டர் மு. அறம்	6	25

* மூல நூல் (Original Book)

				ரூ.	பை.
தத்துவம்					
107.	இந்து சமயத் தத்துவம்	...	ஞா. ராஜாபகதூர்	... 5	50
*108.	அறிவு ஆராய்ச்சி இயல்	...	ஆர். ராமானுஜாச்சாரி	... 3	50
*109.	மேலை நாட்டுத் தத்துவம்	...	ஆர். எஸ். தேசிகன்	... 3	50
110.	அத்துவித தத்துவம்	...	கோ. மோ. காந்தி	... 6	50
111.	ஆங்கிலேயப் பயன்வழிக் கொள்கையினர்	...	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	... 5	50
112.	இந்தியத் தத்துவம்—I	...	வ. அ. தேவசேனுபதி, பா. நா. சண்முக சுந்தரம்	... 3	50
113.	,, II	...	,,	... 6	00
114.	மெய்ப்பொருளியல்-ஓர் அறிமுகம்—I	...	சி. இராமலிங்கம்	... 6	00
அறவியல்					
115.	அறவியல்–ஓர் அறிமுகம்	...	கோ. மோ. காந்தி	... 8	50
அளவையியல்					
116.	அளவையியல் தொடக்க நூல்	...	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	... 2	50
மானிடவியல்					
*117.	மானிடவியல்	...	ம. சு. கோபாலகிருஷ்ணன்	... 4	75
118.	பண்பாட்டுக் கோலங்கள்	...	கி. பூ. சுப்பிரமணியம்	... 5	50
119.	இந்தியாவில் குடியானவர் வாழ்க்கை	...	எஸ். இலட்சுமி	... 3	50
சமூகவியல்					
120.	சமூகவியலின் அடிப்படைக் கோட்பாடுகள்	...	ஜே. நாராயணன்	... 10	50

* மூல நூல் (Original Book)

புவியியல்

எண்	நூல்	ஆசிரியர்	ரூ.	பை.
121.	ஆசியா—I	கொ. சேஷ. நரசிம்மன்	9	50
122.	,, II	,,	8	75
123.	ஐரோப்பாக் கண்டத்தின் புவியியல்	ஏ. எஸ். நாராயணன்	8	50
*124.	தென்கிழக்கு ஆசியா	ஜி. கிருஷ்ணமூர்த்தி	8	50
*125.	வட அமெரிக்கா	குமாரி இரா. அலமேலு	8	25
*126.	தென் அமெரிக்கா	எம். என். பத்மநாபன்	9	00
*127.	தென் கண்டங்கள்—ஆஸ்திரேலியா	திருமதி எச். நியூமன்	4	00
*128.	,, —ஆப்பிரிக்கா	எஸ். முத்துக்கிருஷ்ணக் கரையாளர்	3	25
*129.	புவிப்புறவியல்—II	நா. அனந்தபத்மநாபன்	6	00
*130.	செய்முறைப் புவியியல்	சு. ஜெயச்சந்திரன்	9	00
*131.	மக்கட்பரப்பியல்	வி. எஸ். அனந்தபத்மநாபன்	6	25
*132.	சமுத்திரவியல்	கோ. இராமசாமி	6	50
133.	காலநிலை இயல்—I	கொ. சேஷ நரசிம்மன்	10	00
134.	,, II	,,	5	00
*135.	காலநிலை இயல்	திருமதி இராதா	10	00
136.	வளியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	கோ. இராமசாமி	11	00
137.	புவி அமைப்பு இயல்	சி. விஸ்வநாதன்	4	75
138.	பௌதிகப் புவியியலும் புவியமைப்பியலும்	கோ. இராமசாமி	6	00
139.	சிஷோமின் வாணிகப் புவியியல்—I	எஸ். மாணிக்கம்	9	50
140.	,, II	எம். கார்த்திகேயன்	12	00
141.	,, III	சி. எஸ். நரசிம்மன்	5	75

* மூல நூல் (Original Book)

			ரூ.	பை.
புள்ளியியல்				
*142.	புள்ளியியல்—அறிமுகம்	சு. வைத்தியநாதன்	10	00
143.	புள்ளியியல் முறைகள்—I	கோ. சண்முகசுந்தரம்	10	00
144.	,, II	இராஜகோபாலன்	14	00
145.	நம்மைச் சுற்றியுள்ள பேரண்டம்	தி. வி. லட்சுமிநரசிம்மன்	6	50
உயர் கணிதம்				
*146.	ஆயத்தொலை வடிவகணிதம்	டி. கே. மாணிக்கவாசகம் பிள்ளை	12	50
*147.	வகை நுண்கணிதம்	,,	8	00
*148.	தொகை நுண்கணிதம்	தி. கோவிந்தராசன்	9	00
விலங்கியல்				
*149.	விலங்கியல்	பெ. மா. அண்ணாமலை, இரா. முருகேசன்	12	00
பௌதிகவியல்				
150.	ஒளி நூல்	ச. சம்பத்து	10	00
விஞ்ஞானம்				
*151.	வானவெளி வெற்றி	டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	6	00
*152.	ரேடியோ	டாக்டர் பி. திருஞானசம்பந்தம்	4	75
*153.	எக்ஸ்—கதிர்கள்	பெ. நா அப்புசாமி, ஜே. பி. மாணிக்கம்	4	50
*154.	பாம்புகள்	பெ. மா. அண்ணாமலை	3	50
*155.	தாவரம்-வாழ்வும் வரலாறும்	டாக்டர் கு. சீனிவாசன்	8	00
*156.	கரும்பு	கு பெரியசாமி	4	00
*157.	தாவரங்களின் வாழ்வியல்	எஸ். சுந்தரம்	6	50

* மூல நூல் (Original Book)

மருத்துவம்		ரூ.	பை.
*158. நீரிழிவு—க்ஷயரோகம்	... டாக்டர் ஜி. வேங்கடசாமி, டாக்டர் ஏ. கதிரேசன்	... 2	50
159. மகப்பேறும் மாதர் நோயும்	... டாக்டர் (குமாரி) மணிமேகலை	... 8	25
*160. பாக்டீரியா	... சு. சுந்தரம்	... 2	50
161. புற்றுநோய்	... அ. கதிரேசன்	... 3	50
162. உடலியங்கியல்—I	... டாக்டர்கள் ஜி. வேங்கடசாமி, டி. சரோஜினி, எஸ். கே. துரைராஜ், ஆர் சேது	... 6	75
163. ,, II	... ,,	... 5	50
164. என்புருக்கி நோய்	... டாக்டர் அ. கதிரேசன்	... 7	25
பொறியியல்			
165. நீங்களே உங்கள் வீட்டைக் கட்டலாம்	... கே. வி. கிருஷ்ணராஜ், சி. ஆர். சுப்பிரமணியம், ஆர். இராமசாமி, கே. வேணுகோபால்	... 8	50
கூட்டுறவு			
166. உலகக் கூட்டுறவு இயக்கம்	... அ. வேல்மணி	... 5	50
சட்டம்			
*167. குற்றவியல் சட்டம்	... எம். சண்முகசுப்பிரமணியம்	... 10	00

* மூல நூல் (Original Book)

பொது நூல்கள்

			ரூ.	பை.
168.	மகாத்மா காந்தி	சரஸ்வதி தங்கையன்	3	25
169.	விவசாயப் புரட்சி	வி. கார்த்திகேயன்	8	00
*170.	சேமக் கை-நூல்	ஆ. சுப்பிரமணியம்	2	50
*171.	முற்காலச் சோழர் கலையும் சிற்பமும்	எஸ். ஆர். பாலசுப்பிரமணியம்	9	00
*172.	உணவும் ஊட்டமும்	தி. வேங்கட கிருஷ்ணய்யங்கார்	4	50

புகுமுக (P.U.C.) வகுப்புகளுக்குரியவை

*173.	உலக வரலாறு	டி. ஆர். இராமச்சந்திரன்	4	00
*174.	பொருளாதாரம்	ஜி. சிதம்பரம்	2	75
*175.	வணிகவியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	கு. ஆளுடைய பிள்ளை	2	50
*176.	,, II	,,	2	25
*177.	பௌதிகம்	டாக்டர் பி. திருஞானசம்பந்தம், ஆர். நாகராஜன்	7	50
*178.	புகுமுக பௌதிகம்	டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	5	75
*179.	புகுமுக வகுப்புக் கணிதம்—I	கே. ராஜகோபாலன்	7	00
*180.	,, II	,,	3	00
*181.	புகுமுக வகுப்புக் கணித நூல்—I	டி. கோவிந்தராஜன், முத்துசாமி	7	00
*182.	,, II	,,	4	50
*183.	கணிதம்—ஓர் அறிமுகம்—I	ஆர். மகாதேவன்	4	75
*184.	,, II	,,	3	25
*185.	வேதியியல்	பி. டி. முனியப்பா, ஆர். முத்துலட்சுமி	7	00
*186.	புகுமுக வேதியியல்	சி. ஏ. பத்பநாபன்	5	50
*187.	விலங்கியல்	எஸ். ஆப்ரகாம்	4	00
*188.	புகுமுக விலங்கியல்	பெ. மா. அண்ணுமலை	7	25
*189.	புகுமுக வகுப்புத் தாவரவியல்	எஸ். சுந்தரம்	4	50

* மூல நூல் (Original Book)

பட்டப்படிப்பிற்குரிய (B.Sc.) நூல்கள்

பௌதிகம் (Physics)

				ரூ.	பை.
*190.	எந்திரவியல்—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	...	ஆர். நாகராசன்	... 6	25
*191.	வெப்பவியல்—சிறப்புப்பாடம்	...	கே. நாச்சிமுத்து	... 5	25
*192.	செய்முறை பௌதிகம்—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	...	டி. கமலக்கண்ணன், எஸ். கிருட்டிணசாமி	... 4	50
*193.	பௌதிகம்—துணைப்பாடம்—I (Book I)	...	பி. தங்கராஜன்	... 4	00
*194.	,, (Book II)	...	,,	... 3	00
*195.	செய்முறை பௌதிகம்—துணைப்பாடம்	...	கே. பாசுகரன், இரா. செயராம்	... 4	50
*196.	மின்னியல்-காந்தவியல் (Book I)	...	டி. ஏ. கருப்பண்ணன்	... 4	75
*197.	ஒளியியல்—சிறப்புப்பாடம்	...	டாக்டர் வி. சண்முகசுந்தரம், டாக்டர் ஆர். சபேசன்	... 7	75

வேதியியல் (Chemistry)

*198.	செய்முறைக் கனிமவேதியல்—சிறப்புப்பாடம்	...	டி. இராமலிங்கம்	... 2	25
*199.	பௌதிக வேதியியல் (Book I)	...	டி. சக்திவேலு	... 4	00
*200.	கனிம வேதியியல்—துணைப்பாடம்	...	சி. ஏ. பத்மநாபன்	... 6	50
*201.	கனிம வேதியியல் (Book I)	...	பி. டி. முனியப்பா	... 4	00
*202.	பொது பௌதிக வேதியியல்—துணைப்பாடம்	...	ஆர். துளசிதாஸ்	... 4	75

கணிதம் (Mathematics)

*203.	இயற்கணிதம்—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	...	டி. கோவிந்தராஜன், கே. முத்துசாமி	... 4	25
*204.	தொகுமுறை வரைகணிதம்—சிறப்புப்பாடம்	...	ஆர். மகாதேவன்	... 2	00

* மூல நூல் (Original Book)

கணிதம்—(தொடர்ச்சி)

			ரூ.	பை.
*205.	எண்சார் கணிதம்—சிறப்புப்பாடம்	எம். எம். இராமசாமி	5	50
*206.	திரிகோண கணிதம்—சிறப்புப்பாடம்	வி. அரங்கநாதன்	3	25
*207.	கணிதம்—துணைப்பாடம்	ஆர். அனுமந்தராவ்	5	00
*208.	நிலையியல்—சிறப்புப்பாடம்	கே. இராஜகோபாலன்	5	00

புள்ளியியல் (Statistics)

*209.	புள்ளியல்—துணைப்பாடம்	எஸ். கருப்பையா	3	50

விலங்கியல் (Zoology)

*210.	முதுகெலும்பற்றவை I—சிறப்புப்பாடம்	ஆர். முருகேசன்	11	50
*211.	,, II—சிறப்புப்பாடம்	திருமதி எஸ். கே. வள்ளி	11	25
*212.	முதுகுநாணுள்ளவை-I—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	திருமதி ராணி கந்தசுவாமி	8	00
*213.	,, (Book II)	,,	9	75
*214.	முதுகுதண்டுள்ளவை-II—சிறப்புப்பாடம்	திருமதி கிருஷ்ணவேணி நாராயணன்	11	75
*215.	முதுகெலும்பற்றவை—துணைப்பாடம்	என். இராமலிங்கம்	9	00
*216.	முதுகுநாணுள்ளவை—துணைப்பாடம்	வி. சேது	10	00

தாவரவியல் (Botany)

*217.	தாவர வெளி உள்ளமைப்பியல்களும் வகைப்பாட்டியலும்—சிறப்புப்பாடம்	கே. ராஜசேகரன்	11	00
*218.	தாவரப் புற அமைப்பியல்	கே. பாலசந்திரகணேசன்	9	25
*219.	தாவர உள்ளமைப்பியல்	டாக்டர் ஏ. கோவிந்தராஜுலு	7	25

* மூல நூல் (Original)

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

பட்டப்படிப்பு அறிவியல் பாட நூல்கள் - 1970

1. சூழ்நிலையியல், உடற்செயலியல் —திரு. டி. ஆர். கிருஷ்ணன்
2. அறிமுறை வேதியியல் —திரு. ஓ. ஆர். சூரியநாராயணன்
3. பொது பௌதிகம் —திரு. க. ப. கந்தசாமி, திரு. மு. தியாகசுந்தரம்
4. வெக்டர் கணிதமும் அதன் பயன்பாடுகளும் —திரு. ஆர். மகாதேவன்
5. தாவரச் சூழ்நிலையியல், மரபியல், உயிர்மருஉ இயல், இயங்கியல்—துணைப்பாடம் —டாக்டர் கு. பெரியசாமி
6. பௌதிகம்—துணைப்பாடம்—பகுதி—2 —திரு. கா. வே. சுப்பிரமணியன்
7. இன்றைய பௌதிகம் —டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்
8. ஒலி நூல் —திரு. டி. முருகையன்
9. கணிதம்—துணைப்பாடம்—பகுதி—2 —திரு. ஆர். அய்யாசுவாமி
10. முப்பரிமாணப் பகுமுறை வடிவ கணிதம் —திரு. க. சிவசுப்ரமணியம்
11. தாவரவியல்—துணைப்பாடம் —திரு. பா. இராசாராம்
12. செல்லியல் —திரு. என். இராமலிங்கம்
13. மரபியல் —திரு. பெ. மா. அண்ணாமலை
14. தாவரங்களின் வாழ்க்கை —திரு எஸ். சுந்தரம்
15. அங்கக வேதியியல்—துணைப் பாடம் —திரு. பிஎல். இராமசாமி
16. செய்முறைக் கரிம வேதியியல் —டாக்டர் என். ஆறுமுகம்
17. முதுகெலும்பிகளது கருவியல் —திரு. எஸ். ஆபிரகாம்
18. சூழ்நிலையியல், பரிணாமம், மரபியல் —திரு. கே. ஆர். பாலச்சந்திர கணேசன்
19. டெரிடோஃபைட்டா—ஜிம்னோஸ் பெர்மி —திரு. கே. இராசசேகரன்
20. கரிம வேதியியல்—பகுதி—1 —திரு. கி. கண்ணபிரான்
21. கரிம வேதியியல்—பகுதி—2 —திரு. கி. கண்ணபிரான்
22. வானியல் —திரு. தி. கோவிந்தராசன், திரு கொ. முத்துசாமி.
23. தாலோபைட்டா—பாசிகளும் பூஞ்சைகளும் —டாக்டர் வே. சோ. சுந்தரலிங்கம்

இவை அடக்கவிலை வெளியீடுகள்—கழிவு இல்லை