கரிம வேதியியல்

[ORGANIC CHEMISTRY]

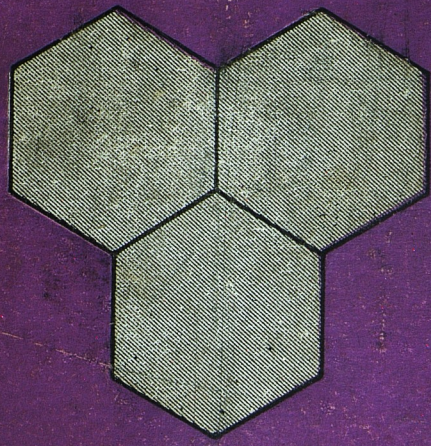
(முதல் புத்தகம்)

ஆசிரியர்:

பி. பாவ்லோவ், ஏ. டெரன்ட்யெவ்

தமிழாக்கம்:

T. V. கிருஷ்ணமூர்த்தி



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நி

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண் — 684

கரிம வேதியியல்

(முதல் புத்தகம்)

ஆசிரியர்கள் :
B. பாவ்லோவ்
A. டெரன்ட்யெவ்

தமிழாக்கம் :
T. V. கிருஷ்ணமூர்த்தி

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—March, 1976

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 684

© Government of Tamilnadu

ORGANIC CHEMISTRY (Book I)

B. PAVLOV and A. TERENTYEV

Translated into English from Russian Language by:

BORIS BELITSKY

Translated into Tamil by:

T. V. KRISHNAMURTHY

Price Rs. 14-40

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

Printed out of the Paper allotted by the Government of India.

Printed by

MEKALA ACHAGAM

13-B, Kandappa Gramani Street

Madras-600 007

பதிப்புரை

'கரிம வேதியியல்' (முதல் புத்தகம்) என்ற இந்த நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் **684**ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான **35** நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை **719** நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந்நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் 'மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்'தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

மேலாண்மை இயக்குநர்
தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்.

பொருளடக்கம்

பக்கம்

தோற்றுவாய்

I. கரிம வேதியியல் ... 1

1. கரிம வேதியியலின் பொருளும் அதன் சிறப்புத் தன்மைகளும் ... 1

2. கரிம வேதியியலும் தொகுப்புக் கரிமத் தொழில் துறையும் ... 7

II. கரிமச் சேர்மங்களின் பகுப்பாய்வு ... 9

3. கரிமச் சேர்மங்களைப் பிரித்துத் தூய்மைப்படுத்துதல் ... 9

4. பௌதிக மாறிலிகளைக் கணக்கிடும் முறைகள் ... 15

5. கரிமச் சேர்மங்களின் இயைபு - பண்பறிப் பகுப்பாய்வு ... 17

6. அளவறிப் பகுப்பாய்வு ... 21

7. முற்றுரு வாய்பாடுகளை நிறுவுதல் ... 24

8. மூலக்கூறு எடையினைக் கணக்கிடும் முறை ... 25

III. வேதியியல் அமைப்புப்பற்றிய கோட்பாடு ... 26

9. தொகுதிகள் அல்லது உறுப்புகள், அவற்றின் வகைகள்பற்றிய கோட்பாடு ... 26

10. பட்லராஃபின் வேதியியல் அமைப்புப்பற்றிய கோட்பாடு ... 32

11. கரிமச் சேர்மங்களின் வகையீடு ... 39

பக்கம்

முதல் பிரிவு

கார்பன் அணுக்களை உடைய திறந்த சங்கிலித்தொடர் சேர்மங்கள்

அத்தியாயம் 1. ஹைட்ரோகார்பன்கள்

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் ... 45

12. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் படி வரிசை ... 45

13. ஹைட்ரோகார்பன்களின் உறுப்புகள் (ஆல் கைல்கள்) ... 48

14. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் உள் அமைப்பு ... 49

15. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் இயற்கையில் கிடைக்கும் விதமும் அவற்றின் தயாரிக்கும் முறையும் ... 53

16. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பௌதீகப் பண்புகள் ... 55

17. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் வேதிப் பண்புகள் ... 57

18. மீத்தேன் ... 63

19. பதிலீட்டு வினைகளின் பொதுவான இயல்புகள் ... 64

20. கரிமச் சேர்மங்களைப் பெயரிடுவதற்குரிய ஜெனீவா முறை ... 64

21. கரிமச் சேர்மங்களின் அமைப்பினைப்பற்றிய எலெக்ட்ரான் கோட்பாடு ... 67

22. இருமூனைத் திருப்புத்திறன் ... 70

பெட்ரோலியம், இயற்கை வாயு ... 74

23. பெட்ரோலியத்தின் இயைபு மற்றும் இயற்கையில் கிடைக்கும் விதம் ... 74

24. பெட்ரோலியத்தின் தோற்றம் ... 74

25. பெட்ரோலியத்தின் சேர்மங்களும் அவற்றின் பயன்களும் ... 76

26. தொகுப்பு நீர்ம எரிபொருள் ... 80

27. இயற்கை வாயுக்கள்-புகைக் கில்கள் ... 81

பக்கம்

நிறைவுரு ஹைட்ரோகார்பன்கள் ... 82

ஓர் இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் (ஒலிஃபீன்கள்) ... 83

28. இரட்டைப் பிணைப்புகள் ... 83
29. ஒலிஃபீன்களைப் பெயரிடும் முறை ... 86
30. ஒலிஃபீன்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் அமைப்பும் ... 88
31. ஒலிஃபீன்களின் பௌதிக, வேதிப் பண்புகள் ... 89
32. மூலக்கூறு விலக்கம் – விலக்க எண் ... 100
33. எத்திலீன் ... 103
34. ஐசோப்யூட்டிலீன் ... 107

மும்பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் ... 108

35. அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் அமைப்பும் அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் ... 108
36. அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் பண்புகள் 109
37. அசிட்டிலீன் ... 112

இரு இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் ரப்பர் ... 115

38. இரு இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்களின் அமைப்பும் பண்புகளும் ... 115
39. ரப்பரும் அதன் பண்புகளும் ... 119
40. ரப்பரின் அமைப்பும், அதன் தொகுப்பு முறையும் ... 121

அத்தியாயம் 2. ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகள்

41. ஆல்கைல் ஹாலைடுகள் அவற்றின் ஐசோமெரிசமும் தயாரிக்கும் முறையும் ... 128
42. ஆல்கைல் ஹாலைடுகளின் பண்புகள் ... 131
43. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் டை ஹாலஜன் பெறுதிகள் ... 134
44. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பாலி ஹாலஜன் பெறுதிகள் ... 136
45. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஃப்ளூரோ சேர்மங்கள் ... 137

பக்கம்

46. நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகள் ... 138

47. அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய சேர்மங்கள் - பிளாஸ்டிக்குகள் ... 140

அத்தியாயம் 3. கரிமத் தனிமச் சேர்மங்கள்

48. கரிமத் தனிமச் சேர்மங்களும் அவற்றின் சிறப்பும் 147

49. கரிம சிங்க் சேர்மங்கள் ... 150

50. கரிம மக்னீசியச் சேர்மங்கள் ... 151

51. கரிம அலுமினியச் சேர்மங்கள் ... 152

52. கரிம சிலிக்கன் சேர்மங்கள் ... 153

53. கரிம பாஸ்ஃபரஸ் மற்றும் கரிம ஆர்சனிக் சேர்மங்கள் ... 156

அத்தியாயம் 4. ஆல்கஹால்களும் அவற்றின் பெறுதிகளும்

நிறைவுற்ற மோனோ ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் ... 161

54. ஆல்கஹால்களின் அமைப்பு ... 161

55. ஆல்கஹால்களின் தொடர்வரிசையும் ஐஸோமெரிசமும் ... 162

56. மோனோஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்களைத் தயாரிக்கும் முறைகள் ... 166

57. பௌதிகப் பண்புகள் ... 169

58. வேதிப் பண்புகள் ... 172

59. ஓரிணைய ஆல்கஹால்கள். மெத்தில் ஆல்கஹால் —மெத்தனால் ... 178

60. எத்தில் ஆல்கஹால்-எத்தனால் ... 182

61. புரொப்பைல், ப்யூட்டைல் மற்றும் அமைல் ஆல்கஹால்கள் ... 185

62. கரிமச் சேர்மங்களின் ஒளிச்சுழற்றும் தன்மை ... 189

63. ஸ்டீரியோ வேதியியல் கோட்பாடு ... 194

64. ஒற்றைப் பிணைப்புகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு (σ-பிணைப்புகள்) ... 201

பக்கம்

நிறைவுரு ஆல்கஹால்கள் ... 204

65. அல்லில் ஆல்கஹால் ... 205

66. வைனில் ஆல்கஹால் மற்றும் அதன் பெறுதி களின் பாலிமர்களிலிருந்து கிடைக்கும் பிளாஸ் டிக்குகள் ... 206

பாலிஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் ... 207

டைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் அல்லது கிளைக் கால்கள் ... 207

67. கிளைக்கால்களின் அமைப்பு, ஐசோமெரிசம், பெய ரிடும் முறை ... 208

68. கிளைக்கால்களின் பௌதிக வேதிப் பண்புகள் ... 209

டிரைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் அல்லது கிளிச ரால்கள் ... 212

69. கிளிசரால் ... 212

70. பாலிஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் ... 214

ஈத்தர்களும் எஸ்ட்டர்களும் ... 214

கனிம அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்கள் ... 215

71. கனிம அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் பண்புகளும் ... 215

72. நைட்ரோகிளிசரின் ... 218

73. ஆர்த்தோ சிலிசிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர்கள் ... 219

ஈத்தர்கள் ... 220

74. ஈத்தர்களைத் தயாரிக்கும் முறையும் அவற்றின் அமைப்பும் ... 220

75. ஈத்தர்களின் பண்புகள் ... 222

76. எத்தில் ஈத்தர் ... 223

77. கரிம பெராக்ஸைடு சேர்மங்கள் ... 224

அத்தியாயம் 5. மெர்காப்டன்கள், சல்ஃபானிக் அமிலங்கள், தயோ ஈத்தர்கள்

78. மெர்காப்டன்கள் ... 227

79. சல்ஃபானிக் அமிலங்கள் ... 228

80. தயோ ஈத்தர்கள் ... 229

பக்கம்

அத்தியாயம் 6. ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் (ஆக்ஸோ சேர்மங்கள்)

81. ஆக்ஸோ சேர்மங்களின் அமைப்பு, ஐசோமெரிசம் மற்றும் பெயரிடும் முறை ... 231
82. ஆல்டிஹைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் சில பண்புகளும் ... 234
83. கீட்டோன்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் சில பண்புகளும் ... 236

ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களின் வினைகள் ... 237

84. கூடுதல் வினைகள் ... 237
85. பதிலீட்டு வினைகள் ... 242
86. ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களின் ஆக்சிஜனேற்றம் ... 246
87. கார்பனைல் தொகுதிக்கு α-இடத்தில் உள்ள கார்பன் அணுவிலிருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுவின் வினைகள் ... 250
88. ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் இவற்றின் பண்புகளை ஒப்பிடுதல் ... 253

ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றின் சில மாதிரிச் சேர்மங்கள் ... 255

89. ஃபார்மால்டிஹைடு ... 255
90. அசிட்டால்டிஹைடு ... 258
91. குளோரால் ... 261
92. அக்ரொலீன் ... 263
93. சிட்ரால் ... 264
94. அசிட்டோன் (புரொப்பனோன்-2) ... 265
95. டைஆல்டிஹைடுகளும் டைகீட்டோன்களும் ... 269
96. கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்கள் ... 272

அத்தியாயம் 7. கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களும் அவற்றின் பெறுதிகளும்

நிறைவுற்ற மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் ... 274

97. கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைத் தயாரிக்கும் முறையும் அவற்றின் அமைப்பும் ... 274
98. பூரித மோனோ கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் ஐசோமெரிசம் மற்றும் பெயரிடும் முறை ... 277

பக்கம்

99. நிறைவுற்ற மோனோ கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் பௌதிகப் பண்புகள் ... 279

100. நிறைவுற்ற மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் வேதிப் பண்புகள் ... 282

101. ஃபார்மிக் அமிலம் ... 286

102. அசிட்டிக் அமிலம் ... 288

103. புரொப்பியோனிக் அமிலம் ... 290

104. ப்யூட்டிரிக் அமிலம் ... 291

105. பால்மிடிக் மற்றும் ஸ்டியரிக் அமிலங்கள் ... 292

106. சோப்புகளும் தூய்மையாக்கிகளும் ... 292

நிறைவுறுத மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் ... 296

107. நிறைவுறுத மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் தொடர்வரிசை ... 296

108. அக்ரிலிக், மெத்தாக்ரிலிக் மற்றும் குரோடானிக் அமிலங்கள் ... 297

109. சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிசம் ... 300

110. நிலை திரிபுக் கொள்கை ... 303

111. இரட்டைப் பிணைப்புகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு ... 304

112. ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகள் ... 308

113. ஒலீயிக், லினோலியிக், லினோலினிக் அமிலங்கள் ... 311

114. அக்ரிலிக் மற்றும் மெத்தாக்ரிலிக் அமிலப் பெறுதிகளின் பாலிமர்களைச் சார்ந்துள்ள பிளாஸ்டிக்குகள் ... 313

கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்கள் ... 314

115. எஸ்ட்டர்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் அமைப்பும் ... 314

116. எஸ்ட்டராகும் வினை ... 315

117. எஸ்ட்டர்களின் பண்புகள் ... 318

118. கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் சில மாதிரி எஸ்ட்டர்கள் ... 320

		பக்கம்
119.	மெழுகுகள் ...	321
120.	கொழுப்புகள் ...	322
121.	கொழுப்புகளின் சிதைவு வினை ...	323
122.	ஸ்டியரின் மற்றும் சோப்புத் தயாரிக்கும் முறை...	325
123.	தாவர எண்ணெய்கள் ...	326
124.	கொழுப்புகளின் ஹைட்ரஜனேற்றம் ...	329
125.	தொகுப்புக் கொழுப்பு அமிலங்கள் ...	330
அமிலக் குளோரைடுகள்	...	332
126.	அமிலக் குளோரைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அமைப்பும் ...	332
127.	அமிலக் குளோரைடுகளின் பண்புகள் ...	333
அமில நீரிலிகள்	...	334
128.	அமில அன்ஹைட்ரைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் அமைப்பும் ...	334
129.	அமில அன்ஹைட்ரைடுகளின் பண்புகள் ...	335
அமில அமைடுகள்	...	336
130.	அமில அமைடுகளின் தயாரிப்பு முறைகளும் அமைப்பும் ...	336
131.	அமில அமைடுகளின் பண்புகள் ...	337
132.	அமிலப் பெறுதிகளும் உறுப்பும் ...	337
நிறைவுற்ற டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்	...	339
133.	டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் அமைப்பு ...	339
134.	நிறைவுற்ற டை-கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் பௌதிக மற்றும் வேதிப் பண்புகள் ...	340
135.	ஆக்சாலிக் அமிலம் ...	342
136.	மெலானிக் அமிலம் ...	343
137.	மெலானிக் எஸ்ட்டரின் தொகுப்புப் பயன்கள்...	344
138.	சக்சினிக் அமிலம் ...	346

பக்கம்

நிறைவுறு டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் ... 347

139. ஃப்யூமரிக் மற்றும் மலீயிக் அமிலங்கள் ... 347

அத்தியாயம் 8. ஹாலஜனேற்றப்பட்ட அமிலங்கள்

140. ஹாலஜனேற்றப்பட்ட அமிலங்களைத் தயாரிக்கும் முறையும் அவற்றின் அமைப்பும் ... 350

141. ஹாலஜனேற்ற அமிலங்களின் பண்புகள் ... 351

அத்தியாயம் 9. ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள்

142. ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைத் தயாரிக்கும் முறையும் அவற்றின் அமைப்பும் ... 354

143. பாலிஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்களின் ஆக்சிஜனேற்றம் ... 355

144. ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் பண்புகள் ... 357

145. லாக்டிக் அமிலம் ... 359

146. மேலிக் அமிலம் ... 363

147. டார்ட்டாரிக் அமிலங்கள் ... 364

148. சுழிமாய் கலவைகளை ஒளியியல் எதிர்வடிவங்களாகப் பிரித்தல் ... 369

149. சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தல் ... 371

150. இரண்டு அல்லது பல சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களை உடைய மூலக்கூறில் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் - டயா ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் ... 373

151. சிட்ரிக் அமிலம் ... 376

152. α-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் ... 378

அத்தியாயம் 10. ஆல்டிஹைடோ மற்றும் கீட்டோ அமிலங்கள்

153. ஆல்டிஹைடோ மற்றும் கீட்டோ அமிலங்களின் அமைப்பு—சில மாதிரி அமிலங்கள் ... 381

154. அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் ... 383

பக்கம்

155. இயங்கு சமநிலை ... 387

156. அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரின் தொகுப்புப் பயன்கள் ... 388

அத்தியாயம் 11. கார்போஹைட்ரேட்டுகள்

157. கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் வகையீடு ... 391

மோனோசாக்கரைடுகள் ... 392

158. மோனோசாக்கரைடுகளின் அமைப்பு ... 392

159. ஆல்டோ ஹெக்சோஸ்களின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் பற்றிய சில கருத்துகள் ... 398

160. மோனோசாக்கரைடுகள் இயற்கையில் கிடைக்கும் விதமும் அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும்... 403

161. மோனோசாக்கரைடுகளின் பண்புகள் ... 406

162. டிரையோஸ்கள் ... 411

163. பென்டோஸ்கள் ... 411

164. ஹெக்ஸோஸ்கள் ... 414

165. குளுக்கோசைடுகள் ... 419

166. ஆல்கஹால் நொதித்தல் வினையின் வழிமுறை ... 420

குறைந்த மூலக்கூறெடையுடைய பாலிசாக்கரைடுகள் (ஆலிகோ சாக்கரைடுகள்) ... 423

167. டைசாக்கரைடுகளின் பண்புகளும் அமைப்பும்... 423

168. சுக்ரோஸ் ... 428

169. மால்ட்டோஸ், லாக்டோஸ், செல்லோபயோஸ்... 429

உயர் மூலக்கூறு எடையுடைய பாலிசாக்கரைடுகள் ... 430

170. ஸ்டார்ச்சு ... 430

171. டெக்ஸ்ட்ரின்கள் ... 432

172. கிளைக்கோஜன், இனுலின் ... 432

பக்கம்

173. செல்லுலோஸ் ... 433

174. செல்லுலோசின் எஸ்ட்டர்களும் ஈத்தர்களும் ... 437

175. ரேயான் ... 440

176. ஹெமிசெல்லுலோஸ்களும் பெக்டின்களும் ... 443

அத்தியாயம் 12. நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்

177. நைட்ரஜன் சேர்மங்களின் அமைப்பும் அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் ... 445

178. நைட்ரஜன் சேர்மங்களின் பண்புகள் ... 448

அத்தியாயம் 13. அம்மீன்கள்

179. அம்மீன்களின் அமைப்பு ... 451

180. அம்மீன்களின் பண்புகள் ... 452

181. அம்மோனியம் உப்புகளின் அமைப்பு ... 455

182. அம்மீன்களைத் தயாரிக்கும் முறைகள் ... 456

183. சில மாதிரி அம்மீன்கள் ... 458

அத்தியாயம் 14. அமினே ஆல்கஹால்களும் அமினே அமிலங்களும்

184. அமினே ஆல்கஹால்கள் ... 461

185. அமினே அமிலங்களின் அமைப்பும் அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் ... 464

186. சில மாதிரி அமினே அமிலங்கள் ... 470

187. அமினே மற்றும் ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கும் மூலக்கூறுகளின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெர் வகையீடு ... 479

அத்தியாயம் 15. புரோட்டீன்கள்

188. இயற்கையிலுள்ள புரோட்டீன்கள் ... 483

189. புரோட்டீன்களின் பண்புகள் ... 484

190. எளிய புரோட்டீன்கள் ... 487

191. கலப்புப் புரோட்டீன்கள் ... 489

192. புரோட்டீன்களின் வேதியிய அமைப்பினைப் பற்றிய சில கருத்துகள் ... 492

பக்கம்

193. புரோட்டீன்களைத் தொகுத்தல் ... 496

194. செயற்கை இழைகள் ... 497

195. முத்திரையிடப்பட்ட அணுநுட்பங்கள் தடம் அறி அணுக்கள் ... 498

அத்தியாயம் 16. சயனே சேர்மங்கள்

196. சயனே சேர்மங்களும் அவை கிடைக்கும் விதங்களும் ... 501

197. நைட்ரைல்கள்: அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் பண்புகளும் ... 503

198. ஐசோ நைட்ரைல்கள் ... 504

199. புரூசிக் அமிலம் ... 506

200. சயனேஜன் ... 507

201. சயனமைடு ... 508

202. சயனிக் அமிலம் ... 509

203. தயோசயனிக் அமிலம் ... 510

அத்தியாயம் 17. கார்பானிக் அமிலப் பெறுதிகள்

204. கார்பானிக் அமிலக் குளோரைடுகள் ... 512

205. கார்பானிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் ... 514

206. நைட்ரஜனைப் பெற்றுள்ள கார்பானிக் அமிலப் பெறுதிகள் ... 515

207. கார்பானிக் அமிலப் பெறுதிகளையொத்த சல்ஃபர் சேர்மங்கள் ... 521

208. யூரியா — ஃபார்மால்டிஹைடு (கார்பமைடு) ரெசின்களைச் சார்ந்த பிளாஸ்டிக்குகள் — அமினே பிளாஸ்டிக்குகள் ... 523

தோற்றுவாய்

1. கரிம வேதியியல்
(Organic Chemistry)

1. கரிம வேதியியலின் பொருளும் அதன் சிறப்புத் தன்மைகளும்

சென்ற நூற்றாண்டின் தொடக்கத்தில், தாவர மற்றும் பிராணி இனங்களைப்பற்றிக் குறிப்பிடும் வேதியியல் 'அங்கக வேதியியல்' (Organic Chemistry) என்று வழங்கப்பட்டது. A. லவாய்சியர் (A. Lavoisier, 1743–1794) கண்டறிந்த எளிதல் விளைகளைப் பற்றிய சில முடிவுகள், அங்ககச் சேர்மங்களை ஆய்ந்தறிவதற்குத் தேவையான சில நுட்பங்களை அளித்தன. இவற்றிலிருந்து பல அங்ககச் சேர்மங்கள் ஒரு சில தனிமங்களையே பெற்றிருக்கின்றன என்பது தெளிவாயிற்று. இச் சேர்மங்களில் பெருவாரியாகக் கார்பன், ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் மற்றும் நைட்ரஜன் ஆகிய தனிமங்கள் காணப்படுகின்றன.

உயிரினங்கள் மிக எளிய அனங்ககச் சேர்மங்களிலிருந்து மிகச் சிக்கலான சேர்மங்களைத் தோற்றுவிக்கின்றன. சர்க்கரை, கொழுப்புச்சத்து, செல்லுலோஸ், ஸ்டார்ச்சு, புரோட்டீன் போன்ற பொருள்கள் இவ்வாறு உண்டாக்கப்படுகின்றன.

முற்காலத்தில் அங்ககச் சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதற்குரிய முறைகள் வேதியியலில் கண்டுபிடிக்கப்படவில்லை. இதனால், இயற்கையிலுள்ள உயிரினங்கள் சில தனிப்பட்ட விதிகளால் கட்டுப்படுத்தப்படுகின்றன என்ற கருத்து நிலவியது. இதற்குக் காரணம் உயிரினங்களிலுள்ள 'உயிர்ச்சக்தி' (vital force) என்ற ஆற்றல் என்று கருதப்பட்டது.

1827-ல் J. பெர்சீலியஸ் (J. Berzelius) என்ற ஸ்வீடன் நாட்டு வேதியியல் வல்லுநர், 'உயிரற்ற பொருள்களே இயக்கும் விதிகளிலிருந்து முற்றிலும் மாறுபட்ட விதிகளே உயிருள்ள பொருள்கள் பின்பற்றுகின்றன' என்ற கருத்தை வெளியிட்டார். இதன் காரணமாக அவர், அங்கக வேதியியலைத் 'தாவரம் மற்றும் பிராணி இனங்களின் வேதியியல்' என்றும், அங்கக்கச் சேர்மங்களை 'உயிர்ச் சக்தியின்மூலம் தோற்றுவிக்கப்பட்ட சேர்மங்கள்' என்றும் வரையறுத்துக் கூறினர்.

1811-ல் செயின்ட் பீட்டர்ஸ்பர்க் வேதியியல் அறிஞர் கான்ஸ்டன்டின் கிர்க்காஃப் (Konstantin Kirkhgof, 1764 – 1833) என்பவர், அதிக அளவு ஸ்டார்ச்சைச் சிறிதளவு நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் அது சர்க்கரையாக மாற்றப்படுகிறது என்று விளக்கினர். கிர்க்காஃப் (Kirkhgof) ஸ்டார்ச்சைச் சிறிதளவு மால்ட் (malt) என்ற மாவுப்பொருளுடன் சேர்த்து வினைப்படுத்தியபோது மால்டோஸ் (maltose) என்ற சேர்மம் உண்டாயிற்று. வினையில் பங்குபெறுமல், தான் எவ்வித மாற்றமும் அடையாமல் மிகச் சிறிய அளவு உள்ள பொருள்களின் முன்னிலையில் நிகழும் வினைகளை பெர்சீலியஸ் (Berzelius, 1830) 'வினைவேக மாற்றும் இயற்பாடுகள்' (catalysis) என்று வழங்கினர். ('catalysis' என்ற சொல் 'kata', 'lyo' என்ற இரண்டு கிரேக்கச் சொற்களிலிருந்து பெறப்பட்டது. 'kata' என்பது முழுமையாக என்றும், 'lyo' என்பது இலேசாக அல்லது நெருக்கமற்ற என்றும் பொருள்படுகின்றன).

உயிரினங்களில் வினைவேகத்தை மாற்றும் ஆற்றலின்மூலம் உயிர்ச்சக்தி (vital force) செயல்படுகிறது என்பது பெர்சீலியஸின் கருத்து ஆகும்.

உயிர்ச்சக்திக் கோட்பாட்டின்படி (vitalistic doctrine) புரிந்து கொள்ள முடியாத, விளங்காத சில குறிப்பிட்ட சக்திகளால் நிகழ்த்தப்படும் இயற்பாடுகளைப்பற்றிக் கூறும் கரிம வேதியியல், வேதியியலின் தனிப்பட்ட பிரிவு என்று கருதப்பட்டது. ஆனால், இயற்கையில் தோன்றும் பல கரிமச் சேர்மங்களின்மீது பல்வேறு இரசாயனக் காரணிகளை வினைப்படுத்தி, வேதியியல் வல்லுநர்கள் இயற்கையில் கிடைக்காத மிகப் பல சேர்மங்களை அடையத் தொடங்கினர். இவ்வாறு செயற்கை முறைகளில் தயாரிக்கப்பட்ட சேர்மங்கள் இயற்கையில் கிடைக்கும் சேர்மங்களுடன் இயைபு (composition), பண்பு (character) ஆகிய இரண்டிலும் பெரிதும் ஒத்திருந்தன. இதனால், இச் சேர்மங்களும் 'கரிமச் சேர்மங்கள்' என வழங்கப்பட்டன. தொகுப்பு முறையின் அடிப்படையிலமைந்த

அங்கக வேதியியல் இவ்வாறு தோன்றி வளர்ச்சியடையலாயிற்று. 1828-ல் ஜெர்மன் நாட்டு வேதியியல் அறிஞரான F. வோலர் (F. Wohler) (பெர்சீலியஸின் மாணவர்) யூரியாவைச் (urea) செயற்கை முறையில் தயாரிப்பதில் வெற்றி கண்டார். இச் சோதனைக்கு அவர் எடுத்துக்கொண்ட ஆரம்பச் சேர்மம், பொட்டாசியம் சயனேடு என்ற ஓர் அனங்கக உப்பாகும். இது ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து பொட்டாசியம் சயனேட்டைக் கொடுத்தது.

$$KCN + O \longrightarrow KOCN$$

KOCN மற்றும், அம்மோனியம் சல்ஃபேட் இவற்றுக்கிடையே நிகழும் பரிமாற்ற வினை அம்மோனியம் சயனேட்டைக் கொடுக்கிறது. பிறகு, இதனைச் சூடுபடுத்தினால் யூரியா கிடைக்கிறது.

$$2KOCN + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{அம்மோனியம் சயனேட்}}{2NH_4OCN} \longrightarrow \underset{\text{யூரியா}}{(NH_2)_2CO}$$

சென்ற நூற்றாண்டின் இடைப்பட்ட காலத்தில் தாவர மற்றும் உயிரினங்களிலிருந்து மிக அதிக அளவு புதிய பொருள்கள் தயாரிக்கப்பட்டு ஆராயப்பட்டன. செயற்கை முறையில் தயாரிக்கப்பட்ட, உயிரினங்களில் இல்லாத சேர்மங்களின் எண்ணிக்கை அதிகமாகவே இருந்தது. இத் தொகுப்பு முறைகளும், செயற்கை மாற்றங்களும் எளிய வேதியியல் முறைகளினால் செயலாக்கப்பட்டன.

தொகுப்பு முறை (synthetic) கரிம வேதியியலில் இவ்வாறு உண்டான வெற்றிகரமான முன்னேற்றங்களின் விளைவாக "உயிர்ச்சக்திக் கோட்பாடு' பொருத்தமற்றதாகி முழுவதும் கைவிடப்பட்டது. இருப்பினும், கரிம வேதியியலே வேதியியலின் ஒரு தனிப்பட்ட பிரிவாகக் கருதவேண்டியது அவசியமாயிற்று. ஆனால், இதற்குரிய காரணங்கள் இப்போது முற்றிலும் வேறுக உள்ளன.

18ஆம் நூற்றாண்டில் இரு கரிம வேதியியல் புத்தகங்கள் வெளியிடப்பட்டன. அவைகள், D. மெண்டலீஃப் (D. Mendeleyev) எழுதிய 'கரிம வேதியியல்' (Organic Chemistry, 1860) என்பதும், A. பட்லராஃப் (A. Butlerov) எழுதிய 'கரிம வேதியியலின் விரிவான ஆய்வுக்கு ஓர் அறிமுகம்' (An Introduction to a Comprehensive Study of Organic Chemistry, 1864–66) என்ற புத்தகமும் ஆகும். இவ் விரு புத்தகங்களிலும், அங்கக வேதியியலே வேதியியலின் ஒரு தனிப்பட்ட பிரிவாகக் கருதுவதை ஆதரிக்கும் வகையில் அநேகமாக ஒரே விதமான விவாதங்கள் அளிக்கப்பட்டுள்ளன.

இயற்கையில் கிடைக்கும் அல்லது தொகுப்பு முறைகளினால் தயாரிக்கப்படும் கார்பனின் சிக்கலான சேர்மங்கள் பல்வேறு குறிப்பிட்ட சிறப்பியல்புகளினால் வேறுபட்டு விளங்குகின்றன.

1. கரிமச் சேர்மங்கள், கனிமச் சேர்மங்களைக் (inorganic compounds) காட்டிலும் குறைவான நிலைப்புத் தன்மையுடையவை; வெப்பப்படுத்தும்போது இவைகள் எளிதில் மாற்றமுறுகின்றன. இவைகள் எளிதில் எரியும் தன்மை வாய்ந்தவை. எனினும், இப் பண்புகளை மட்டும் கொண்டு கரிம, மற்றும் கனிம வேதியியல் சேர்மங்களை வேறுபடுத்திக் காட்ட இயலவில்லை.

2. கார்பன், ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் மற்றும் நைட்ரஜன் ஆகிய தனிமங்களுடன் இணைந்து மிக அதிக அளவு சேர்மங்களைத் தோற்றுவிக்கிறது. கார்பன் சேர்மங்கள் 'ஐசோமெரிசம்' (isomerism) என்ற சிறப்புப் பண்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. இப் பண்பு கனிம வேதியியல் சேர்மங்களில் அதிகமாகக் காணப்படுவதில்லை.

3. கரிம வேதியியலில் ஒத்த வேதிய இயல்பையும் இயைபையும் (composition) பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களின் வரிசைகள் பல உள்ளன. இவற்றைப் 'படி வரிசைகள்' அல்லது 'தொடர் வரிசைகள்' (homologues) என்கிறோம்.

இவ்வாறு இச் சேர்மங்களில் உள்ள கார்பன் அணுக்கள், கார்பனைப் பெற்றிராத சேர்மங்களிலிருந்து இவற்றை வேறுபடுத்திக் காட்டுகின்றன. 'கரிமச் சேர்மங்களின் மேற்குறிப்பிட்ட பண்புகளும் சிறப்பியல்புகளும் அவற்றைக் கனிமச் சேர்மங்களிலிருந்து வேறுபடுத்துவதற்குரிய சில சாத்தியக் கூறுகளை அளிக்கின்றன' — இவ்வாறு மெண்டலீஃப் கூறினார். பட்லராஃப் (Butlerov) ஒரு பொருள் கரிமச் சேர்மமெனக் கருதப்பட வேண்டுமானால் அது கார்பன் அணுவைப் பெற்றிருந்தால் போதுமானது என்று கருதினார். அவருடைய கருத்து, கீழ்க்கண்டவாறு தொகுத்துக் கூறப்பட்டுள்ளது: 'கார்பனைப் பெற்றிருக்கும் பொருள்கள் யாவும் கரிம வேதியியலின் வரம்புக்குட்பட்டிருக்க வேண்டும். மேலும், பொருந்தக்கூறின் இவ் வரம்பு 'கரிமச் சேர்மங்களின் வேதியியல்' என்று வழங்கப்படவேண்டும். சிறிதும் ஐயமின்றி, இச் சேர்மங்கள் பொது வேதியியல் அமைப்பிலேயே விளக்கப்பட வேண்டும். ஆனால், கிடைத்துள்ள மிக அதிக அளவு புள்ளி விவரங்களும், குறிப்பிட்ட வேதியியல் பண்புகளும், இச் சேர்மங்களின் முக்கியத்துவமும், கரிமச் சேர்மங்களை, அறிவியலின்

ஒரு தனிப்பட்ட பிரிவை உண்டாக்கும் வகையில், பிரித்து விளக்குவதற்கு ஆதாரமான சான்றுகளை அளிக்கின்றன.'

மெண்டலீஃப் (Mendeleyev) கரிம வேதியியலின் பொருளுக்குரிய தகுதியைக் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுத்துக் கூறினார்: 'நிரந்தரமற்ற கார்பன் சேர்மங்களின் பண்புகளையும், அவற்றில் ஏற்படும் வினைகள், மாற்றங்கள் ஆகியவற்றைப்பற்றிக் கூறும் வேதியியலின் ஒரு பிரிவு கரிம வேதியியலாகும்'.

பட்லராஃப் (Butlerov) வேதியியல் அமைப்புக் கோட்பாட்டை உருவாக்கிய பிறகு, C. ஷாலமர் (C. Schorlemmer) 'கரிம வேதியியலை 'ஹைட்ரோகார்பன்கள் மற்றும் அவற்றின் பெறுதிகளைப் (derivatives) பற்றிய வேதியியல்' என்று வரையறுத்தார். இவ்வாறு விளக்குகையில், அவர் கீழ்க்கண்ட கருத்துகளை வலியுறுத்தினார்: (a) C – C அணு சங்கிலிப் பிணைப்புகளை ஏற்படுத்துவதற்குரிய கார்பனின் திறமை; (b) பல கரிம மூலக்கூறுகளில் ஹைட்ரஜன் இருத்தல்; (c) பல்வேறு அணுக்களினால் (ஹாலஜன்கள், O, S, N, P.....) ஹைட்ரஜன் பதிலீடு செய்யப்படும் சாத்தியக் கூறு.

இவ் வரையறை சந்தேகமறச் சரியாக இருப்பதுடன், 1880-ல் தொகுத்துப் பெறப்பட்ட, எளிய அமைப்பையுடைய, மிக அதிக அளவு அங்ககச் சேர்மங்களின் சிறப்புத் தன்மைகளை விளக்குவதாகவும் உள்ளது. கரிமச் சேர்மங்களைக் கீழ்க்கண்ட மூலகார்ணத்திற்கு ஏற்றவாறு வகைப்படுத்துவதற்கு அடிப்படையாக இவ் வரையறை அமைகிறது; சில ஹைட்ரோ கார்பன்களிலிருந்து ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பல்வகை அணுக்களாலும் பல்வேறு வினைபடு தொகுதிகளாலும் பதிலீடு செய்து ஒவ்வொரு சிக்கலான சேர்மமும் பெறப்படுகிறது. கார்பனல்லாத வேறு தனிமங்களைப் (சிலிக்கன், நைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன்) பெற்றிருக்கும் அதிக அளவு சிக்கலான சேர்மங்களை விளக்குவதற்கு ஷாலமரின் (Schorlemmer) வரையறை போதுமானதாயில்லை. பட்லராஃப் (Butlerov) மற்றும் மெண்டலீஃப் (Mendeleyev) ஆகியவர்களின் வரையறைகள் இவற்றுக்கு மிகவும் பொருத்தமாக உள்ளன.

எனவே, வேதியியலின் ஒரு தனிப்பட்ட பிரிவாகக் கரிம வேதியியல் அமைகிறது. கரிமச் சேர்மங்களின் பௌதிக வேதிப்பண்புகளும், அவற்றின் அமைப்பும் அவற்றிலுள்ள கார்பன் அணுக்களால் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

இக் காலத்தில் ஒரு தனிமத்துக்குரிய தனிப்பட்ட பண்புகளைக் கார்பன் பெற்றிருப்பதையும் கார்பன் சேர்மங்கள் மற்றத் தனிமங்

களின் சேர்மங்களிலிருந்து வேறுபட்டு விளங்குவதையும் சரியாக எடுத்துக்காட்ட முடிகிறது. இவ் வேறுபட்ட பண்புகளைக் கீழ்க் கண்டவாறு விளக்கலாம் :

1. தனிம வரிசை அட்டவணையில் உலோகங்கள், அலோகங்கள் இவற்றுக்கிடையில் கார்பன் அமைந்துள்ளது. ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் அலகுகளின் அடிப்படையில் உள்ள இதன் இணைதிறன் ஒரே மதிப்பான நான்கைப் பெற்றிருக்கிறது. எனவே, அதன் சேர்மங்கள் எல்லாவற்றிலும் கார்பன் நான்கு இணைதிறனையே பெற்றிருக்கிறது.

2. கார்பன் அநேகமாக எல்லாத் தனிமங்களுடனும் இணைகிறது. பல சிக்கலான, நிலையான மூலக்கூறுகளைத் தோற்றுவிக்கும் திறன் கார்பனின் சிறப்புப் பண்பாகும். இச் சேர்மங்களில் கார்பன் அணுக்கள், நீண்ட சங்கிலித்தொடர், கிளைச் சங்கிலித்தொடர், சிக்கலான வளைய அமைப்புப் போன்ற பல்வேறு விதங்களில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. இவ் வணுக்களுக் கிடையேயுள்ள பிணைப்புகள் சாதாரண ஒற்றைப் பிணைப்பு அல்லது இரட்டைப் பிணைப்பு அல்லது முப்பிணைப்பாக இருக்கலாம்.

3. சாதாரணச் சூழ்நிலைகளில் நிகழும் வேதிவினைகளில் மூலக்கூறின் 'கார்பன் உட்கூடு' (carbon skeleton) போன்று அமைந்துள்ள இக் கார்பன் பிணைப்புகள் பிளக்கப்படுவதில்லை. சிதைவு அல்லது தொகுப்பு வினைகளின்போது உண்டாகும் பிணைப்புப் பிளவு அல்லது புதிய பிணைப்புகளின் தோற்றம் ஆகிய விளைவுகளின்போது, வினையில் பங்கு பெறும் மூலக்கூறுகளின் மற்றப் பிணைப்புகள் பிளக்கப்படுவதில்லை (இதையே 'மிகக் குறைந்த அளவு மாற்றக் கோட்பாடு' என்கிறோம்).

4. இவ்வாறு, பல்வேறுகப் பிணைக்கப்பட்ட அணுக்களையுடைய சிக்கலான மூலக்கூறுகளை உண்டாக்கும் திறனைப் பெற்றிருப்பதால், ஒத்த இயைபுடைய மூலக்கூறுகள் அமைப்பிலும் பண்புகளிலும் வேறுபட்டு விளங்குகின்றன. ஐசோமெரிசம் (isomerism) என்னும் இவ் வியற்பாடு கார்பன் சேர்மங்களுக்கே உரித்தான ஒரு தனித்த பண்பாகும்.

5. உப்பு வகையைச் சேர்ந்த அயனிச் சேர்மங்களைக் கார்பன் உண்டாக்குவதில்லை. கரிமச் சேர்மங்களின் நீர்க்கரைசல்கள் மின்பகு பொருள்களல்ல. (அதாவது, இவை மின்சாரத்தைக் கடத்துவதில்லை). எனவே, கரிம மூலக்கூறுகளில் உள்ள பிணைப்புகள் சமவலுத் தன்மையுடையவை.

6. அதிக அளவு கரிமச் சேர்மங்கள் ஹைட்ரஜனைப் பெற்றிருக்கின்றன. C—H பிணைப்பு அயனித் தன்மையுடையது அன்று. கார்பனுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், ஆக்ஸிஜன் (O—H), நைட்ரஜன் (N—H) அல்லது வேறு தனிமங்களுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களைவிட வீரியம் குறைந்தவை. இம் மூலக்கூறுகளில் உள்ள பல்வகைத் தனிமங்களைப் (O, N, S, P.....) பெற்றிருக்கும் தொகுதிகளைவிட ஹைட்ரோ கார்பன் பகுதி அதிக அளவு செயலற்றிருக்கிறது. எனவே, சிக்கலான கரிமச் சேர்மங்களின் வேதிய இயல்பு அவற்றிலுள்ள பல்வகைத் தனிமங்களைப் பெற்றிருக்கும் செயல்படு தொகுதிகளால் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

2. கரிம வேதியியலும் தொகுப்புக் கரிமத் தொழில்துறையும் (Organic Chemistry and the Organic Synthesis Industry)

உயிர்வாழ் பொருள்களின் இயைபு, மற்றும் அவற்றின் உருமாற்றங்கள் ஆகியவற்றின் அறிவியல் பகுதியாகத் தோன்றிய கரிம வேதியியல், காலப்போக்கில் கார்பனைப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களைச் செயற்கையில் தயாரிப்பதற்கு உதவும் வகையில் வளரலாயிற்று. இவ் வகையாக அது கோட்பாட்டளவிலும் செயல்முறையிலும் அதிக முன்னேற்றங்களை ஏற்படுத்தியது.

பெருமளவு இயற்கையில் கிடைத்த கரிமச் சேர்மங்கள் சிக்கலாக இருந்தமையால், அவற்றின் ஆய்வு இளம் அறிவியலின் சக்திக்கு அப்பாற்பட்டதாயிருந்தது. உயிரினங்களில் காணப்படாத ஏராளமான புதிய சேர்மங்களைப் பெறுவதற்கு உதவும் எத்தில் ஆல்கஹால், அசிடிக் அமிலம், பென்சீன் போன்ற எளிய சேர்மங்களை ஆராய்ந்தறிவதே அதன் ஆரம்ப வெற்றிகளாக இருந்தன. உயிரியக்கவியலிலிருந்து தோன்றும் பொருள்களைப் பற்றிக் கூறும் அறிவியல் பகுதியிலிருந்து, அங்கக வேதியியல் தொகுப்பு முறையில் பெறப்படும் பொருள்களைப்பற்றி விளக்கும் அறிவியலாக மாறிற்று.

இவ் வறிவியல் பகுதியின் வளர்ச்சிக்கு வித்தாக இருந்த விசைகள் யாவை? ஏன், எவ்வாறு, எத் திசையில் கரிம வேதியியலின் பல்வேறு துறைகள் வளர்ச்சியடைந்திருக்கின்றன?

புதிய தொழில்களின் தொடக்கத்துடனும், புத்தம் புதிய தேவைகளின் தோற்றத்துடனும், வளரும் மனித இனத்தின் சரித்திரத்துடனும் அங்கக வேதியியலின் வளர்ச்சி நெருங்கிப் பிணைந்துள்ளது. ஆல்கஹால்களும் அசிடிக் அமிலமும் ஊண் தொழி

லின் விளைபொருள்களாகும். நொதித்தல் முறையினைப்பற்றிய அறிவும், அத் துறையில் கிடைத்த விளைபொருள்களின் பயன்களும், பல்வேறு பயனுள்ள சேர்மங்களைச் செயற்கை முறையில் தயாரிப்பதற்குத் தேவையான பல கருத்துகளை வேதியியல் வல்லுநர்களுக்கு அளித்தன. கொழுப்புச் சத்துகள், சோப்பு ஆகிய பொருள்களின் தொகுப்பு முறைகளில் ஏற்பட்ட வளர்ச்சி, கரிமச் சேர்மங்களின் ஒரு பகுதியாகிய கொழுப்புச்[1] சேர்மங்களைப் பற்றி அறியத் தூண்டுகோலாக அமைந்தது.

மரக்கரி மற்றும் எரிவாயு ஆகியவற்றைப் பெருமளவு தயாரிக்க உதவும் நிலக்கரியின் உலர்நிலை காய்ச்சி வடித்தல் முறை (dry distillation) அதிக அளவு தொழில்துறைகளில் பயனுள்ளதாக இருப்பதுடன், அத் தொழிலில் விளையும் முக்கியப் பொருள்களையும், கிளைப் பொருள்களையும் ஆராய்ந்தறிய உதவியது. 1825-ல் M. ஃபாரடே (M. Faraday) வாயுச் சுரங்கங்களில் சுருக்கப்பட்ட நீர்மத்திலிருந்து பிரித்தெடுத்து பென்சீனைக் கண்டுபிடித்தார். அதிக அளவு கரித்தாரைப் (coal-tar) பயன்படுத்தும் பிரச்சினையை வேதியியல் வல்லுநர்கள் தீர்க்கவேண்டியதாயிற்று. கரித்தாரைக் காய்ச்சி வடித்தபோது பென்சீனைத் தவிர வேறுபல அரோமாடிக் ஹைட்ரோகார்பன்கள் கிடைத்தன. அவைகள் டாலுவீன், நாஃப்தலீன், ஆந்த்ரசீன், பல்வகை ஃபீனால்கள் முதலியவைகளாகும். தாரை வேதி முறையில் செயற்படுத்தியபோது நைட்ரஜன் சேர்மங்கள், அமீன்கள், மற்றும் பல சேர்மங்களைக் கொடுத்தது. இச் சேர்மங்கள் செயற்கைச் சாயப் பொருள்கள் (' அனிலீன் ' சாயங்கள்), வெடி மருந்துகள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கப் பயனுகின்றன. கரியின் சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தும் பல்வகைத் தொழில் நிறுவனங்கள் தோன்றின.

தொழில்துறை முன்னேற்றங்களினால் ஏற்பட்ட அவசரச் செய்முறைப் பிரச்சினைகளைத் தீர்ப்பதற்குப் பெருமளவு அறிமுறை ஆய்வுத் தேவைப்பட்டது. 'ஒரு நல்ல கோட்பாட்டைவிடச் சிறந்த செய்முறை வேறொன்றுமில்லை' என்ற இக் கூற்று, கரிம வேதியியலுக்கு மிகவும் பொருந்தியது.

பல தலைமுறைகளாக வேதியியல் அறிஞர்கள், வேதிய அமைப்புப்பற்றிய கோட்பாடு ஒன்றினை உருவாக்கப் பெருமுயற்சிகள் செய்யவேண்டியதாயிற்று. சேர்மங்களைத் திட்டமிட்டுத் தொகுப்பதற்கும், இதுவரை தொகுத்துத் தயாரிக்கப்படாத

[1] எண்ணெய் அல்லது கொழுப்பு என்னும் பொருளுடைய 'aleiphar' என்னும் கிரேக்கச் சொல்லிலிருந்து அசைக்களிக் (acyclic) அமைப்புடைய சேர்மங்கள் அலிஃபாடிக் சேர்மங்கள் என்று பெயரிடப்படுகின்றன.

சேர்மங்களின் பண்புகளை முன்கூட்டிக் கூறுவதற்கும், செயல் முறையில் அவற்றின் பண்புகளை எதிர்நோக்குவதற்கும் ஏற்ற வேதியியல் இயற்பாடுகளைப்பற்றிய ஒரு நுண்ணறிவுத் திறனைப் பெறுவதற்கு இக் கோட்பாடு ஒரு சிறந்த அஸ்திவாரமாக அமைந்தது.

கரிம வேதியியலின் பல்வேறு துறைகளில் உண்டான கோட்பாட்டு வளர்ச்சி, செய்முறைத் தேவைகளுடன் மிக நெருங்கிப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. சான்றாக, ஹைட்ரோ கார்பன்களின், சிறப்பாகக் கரிமக் கிரியா ஊக்கிகளைப்பற்றிய ஆய்வுகள், ஊர்தி களின் எரிபொருள் தொழிலில் காணப்படும் சிக்கல்களை விளக்கும் வகையில் அவற்றுடன் தொடர்புகொண்டிருக்கின்றன. பயன் உள்ள புதிய சாயப் பொருள்கள், மருந்து வகைகள் ஆகியவற்றின் கண்டுபிடிப்பு ஹெட்ரோசைக்ளிக் (heterocyclic) சேர்மங்களின் வேதியியல் வளர்ச்சிக்கு ஒரு தூண்டுகோலாக அமைந்தது. செயற்கை நூலிழைகள், செயற்கை ரப்பர், பிளாஸ்டிக்குகள் ஆகியவற்றைப் பெருமளவு தயாரிக்கும் தொழில்துறைகள் தோன்றின; சென்ற 40–50 ஆண்டுகளில் இத் துறைகள் பெரும் வளர்ச்சியடைந்தன. இவற்றுடன் அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய கரிமச் சேர்மங்களும் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன.

கட்டட நிபுணர்களும், பொறியியல் வல்லுநர்களும், கட்டட வேலையைத் தொடங்குமுன், அதற்குத் தேவையான பொருள்களைப் பற்றியும், பொறிகளின் அடிப்படைத் தத்துவங்களையும் அறிந்து கொள்ள வேண்டியதைப்போல், கரிம வேதியியல் மூலக்கூறுகளை உருவாக்கும் வேதியியல் வல்லுநர்களும், முதலில், கரிமச் சேர்மங் களின் பண்புகளையும், அவற்றின் வேதியியல் உருமாற்றங்களைப் பற்றிய விதிகளையும் அறியவேண்டியது அவசியமாயிற்று.

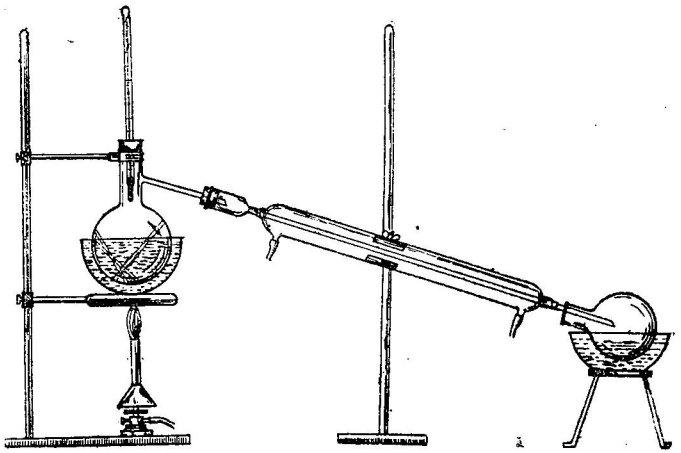
II. கரிமச் சேர்மங்களின் பகுப்பாய்வு

3. கரிமச் சேர்மங்களைப் பிரித்துத் தூய்மைப்படுத்துதல்

ஒரு கரிமச் சேர்மத்தை ஆய்ந்தறிவதற்கு அதனைத் தூயநிலையில் அடைவது அவசியமாகிறது. இயற்கையிலிருந்து கிடைக்கும் சேர் மங்களிலிருந்தும், பல விளைபொருள்களிலிருந்தும் கரிமச் சேர்மங் களைப் பிரித்தெடுப்பதற்குப் பல முறைகள் உள; அவை, காய்ச்சி வடித்தல், கரைப்பானில் கரைத்துப் பிரித்தல், படிகமாக்குதல், வடிகட்டுதல் ஆகிய முறைகளாகும்.

கரிமச் சேர்மங்களைத் தூய்மைபடுத்துவதற்குக் காய்ச்சி வடித்தல் பெருமளவு பயன்படுகிறது.

காய்ச்சி வடித்தல் (Distillation): காய்ச்சி வடிக்கவேண்டிய திரவம் ஒரு பக்கக் குழாயையுடைய, வட்ட வடிவ அடிப்பாகத்தை யுடைய ஒரு குடுவையினுள் ஊற்றப்படுகிறது. பக்கக் குழாயின்



படம் 1. காய்ச்சி வடிக்கும் உபகரணம்

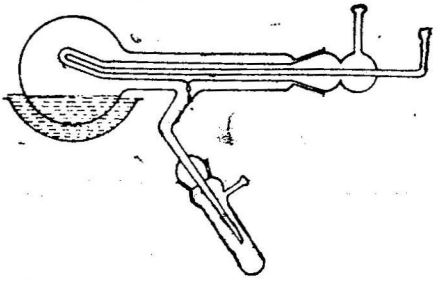
வாய்க்குச் சிறிது கீழே வெப்பமானியின் பல்பு இருக்கும்படி அமைக்கப்படுகிறது. குளிர்ந்த நீர் குளிர்கலத்தின் குழாய் வழியே கீழிருந்து மேலாகச் செலுத்தப்படுகிறது. மேற்புறம் மூடப்பட்ட சிறிய கண்ணுடித் தந்துகிக் குழாய்த் துண்டுகள், குடுவையிலுள்ள நீர்மத்துடன் வைக்கப்படுகின்றன. இக் குழாய்களின் நுண்துளைகளி லுள்ள காற்று, நீராவி உண்டாவதற்கும் சிதறுமல் நீர்மம் எளிதில் கொதிப்பதற்கும் வகை செய்கின்றது. பண்படாத களி மண் துண்டுகளையும், பீங்கான் துண்டுகளையும் தந்துகிக் குழாய் களுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்தலாம்.

வேறுபட்ட கொதிநிலைகளையுடைய திரவக் கலவைகள் காய்ச்சி வடித்தல்மூலம் பிரிக்கப்படுகின்றன. இம் முறையில் கலவையின் பகுதிப் பொருள்கள் தூய நிலையில் பெறப்படுகின்றன.

நெருங்கிய கொதிநிலைகளையுடைய நீர்மக் கலவைகளைக் காய்ச்சி வடிக்கும்போது பின்னப்பகுக்கும் கலன்களைப் பயன்படுத்து தல் நலம். மிக எளிய பின்னப்பகுக்கும் கலன்கள், சிறிய கண்ணுடி உருண்டைகள்அல்லது சிறிய உலோகக் கம்பித்துண்டுகள்

ஆகியவற்றுல் நிரப்பப்பட்ட கண்ணுடிக் குழாய்களாகும். தற்காலத்தில் 1–2 டிகிரி கொதிநிலே வேறுபாடுடைய திரவக்கலவைகளேப் பிரிப்பதற்குப் பின்னப்பகுக்கும் கலன்கள் உள்ளன.

சாதாரணச் சூழ்நிலேகளில் காய்ச்சி வடிக்கும்போது சில திரவங்கள் சிதைவடைகின்றன. இவ்வாறு சிதைவடையாமல் தடுப்பதற்கு இவை குறைந்த அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகின்றன. அழுத்தம் குறைந்தால் பொருளின் கொதிநிலே குறைகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அழுத்தத்தை 760 மி. மீட்டரிலிருந்து 10–15 மி. மீ. ஆகக் குறைத்தால் (இத்தகைய வெற்றிடத்தைக் காற்று உறிஞ்சும் பம்ப்பின்மூலம் பெறலாம்) கொதிநிலே சுமாராக 100°-க்குக் குறைகிறது; அழுத்தத்தை மில்லிமீட்டரில் பத்தில் ஒரு பங்காகவோ அல்லது நூறில் ஒரு பங்காகவோ குறைத்தால் (இத்தகைய அதிக வெற்றிடம் எண்ணெய் அல்லது பாதரசப் பம்புகளின்மூலம் பெறப்படுகின்றன), கொதிநிலே 200° ஆகக் குறைகிறது.

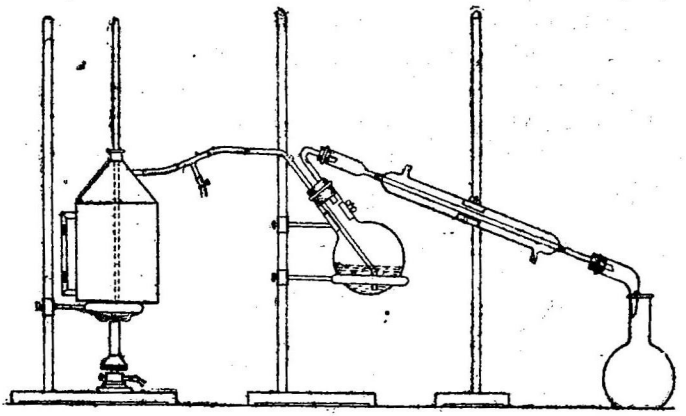


படம் 2. மூலக்கூறு காய்ச்சி வடித்தல் உபகரணம்

குறைந்த அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடிப்பதற்கு ஒரு குறிப்பான முறை 'மூலக்கூறு காய்ச்சி வடிக்கும் முறை' (molecular distillation) ஆகும். 0.001 மி.மீ. -க்கு மேற்படாத அழுத்தங்களில் இம் முறை செயலாற்றப்படுகிறது. இம் முறையில் பயன்படுத்தப்படும் உபகரணம், ஆவியாக்கப்பட்ட பொருளின் மூலக்கூறுகள் திரும்பக் குடுவையை வந்து அடையாதவாறும் காற்று மூலக்கூறுகளுடன் கலக்காதவாறும் அமைந்துள்ளது. வெப்பப்படுத்தப்பட்ட பரப்புக்கும் குளிர்விக்கப்பட்ட பகுதிக்கும் இடையே உள்ள தூரம் மிகக்குறைவாக இருப்பதால், காற்று மூலக்கூறுகளுடன் ஆவியாகிய பொருளின் மூலக்கூறுகள் கலப்பதில்லே. இதன் மூலம் நைட்ரோகிளிசரின் மற்றும் சில சர்க்கரைப் பொருள்கள் ஆகியவற்றைக் காய்ச்சி வடித்தல் எளிதாகிறது.

நீரில் குறைந்த அளவு கரைதிறனேயும், 100° வெப்பநிலேயில் போதிய அளவு ஆவி அழுத்தத்தையும் பெற்றிருக்கும்

பொருள்களை நீராவியுடன் காய்ச்சி வடித்துப் பிரிக்கலாம். இம் முறைக்குத் தேவையான நீராவிக் ஒரு நீராவிக் கொதிகலத்தி லிருந்து, பிரிக்கப்படவேண்டிய பொருளைப் பெற்றிருக்கும் வட்ட மான அடிப்பாகத்தையுடைய ஒரு குடுவையினுள் ஒரு குழாய் மூலம் செலுத்தப்படுகிறது. வெளிவரும் ஆவிகளின் கலவை குளிர் கலத்தில் குளிர்விக்கப்பட்டுக் கொள்கலத்தில் சேகரிக்கப்படுகிறது. நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கும் முறையில் பயன்படும் உபகரணம் படம் 3-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. நீராவியால் காய்ச்சி வடிப்பதன்

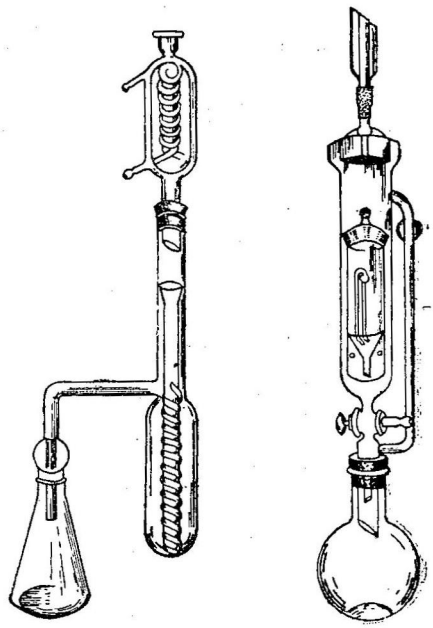


படம் 3. நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கும் கலம்

மூலம், பல பொருள்களைக் கலவைகளிலிருந்து பிரித்தெடுத்துத் தூய்மையாக்கலாம்.

பல வேதியியல் தொழில்களில் காய்ச்சி வடித்தல் செயல் முறையில் பெருமளவு பயன்படுகிறது. நொதித்தல் முறையில் ஆல்கஹால் தயாரிக்கும்பொழுது ஆல்கஹால்களின் கலவை ஒன்று கிடைக்கிறது. இக் கலவையிலிருந்து வடித்துப் பகுக்கும் கலன் களில் எதில் ஆல்கஹால் பிரிக்கப்படுகிறது. எஞ்சியுள்ள 'எரி எண்ணெய்'க் (fusel oil) கலவையை மேலும் பகுத்துக் காய்ச்சி வடித்து, ப்ரொப்பைல், ஐஸோப்யூட்டைல், ஐஸோஅமைல் ஆல்க ஹால்கள் பெறப்படுகின்றன. சுத்திகரிப்பு ஆலைகளில் பெட்ரோ லியத்தைக் காய்ச்சி வடித்தால் பல பெட்ரோல் பகுதிகளும், குறைந்த அளவு ஆவியாகும் தன்மையுடைய லிக்ராயின் (ligroin), பாரஃபின் எண்ணெய் (paraffin oil), டீசல் எண்ணெய் (diesel oil) ஆகிய பல எண்ணெய்களும் கிடைக்கின்றன.

நீர்க்கரைசலிலிருந்து, நீரில் கலக்காத எளிதில் ஆவியாகும் கரைப்பான்களின் (ஈத்தர், பெட்ரோலியம் ஈத்தர், குளோரோஃபார்ம், கார்பன்டைசல்ஃபைடு முதலியன) மூலம் பொருள்களைப் பிரித்தெடுக்கும் முறை ஆய்வுக்கூடங்களிலும் தொழிற்சாலைகளிலும் பெரிதும் பயனாகும் முறையாகும். இந்நுட்பம் முக்கிய எண்ணெய்களையும் ஆல்கலாய்டுகளையும், தாவரங்களிலிருந்தும் பல உயிர் எதிரிகளைக் (antibiotics) காளான்களிலிருந்தும் பிரித்தெடுப்பதற்குப் பயன்படுகிறது. சோதனைச்சாலையில் கீழ்க்கண்ட செய்முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. பொருளின் நீர்க்கரைசல் ஒரு பிரிக்கும் புனலில் ஊற்றப்படுகிறது; ஈத்தர் போன்ற ஒரு கரைப்பான் சேர்க்கப்படுகிறது; புனல் கண்ணாடி மூடியால் மூடப்பட்டு நன்கு குலுக்கப்படுகிறது. இம்முறையில் பொருள் நீரிலிருந்து, ஈத்தரினுல் சிறிதளவு பிரிக்கப்படுகிறது. புனலிலுள்ள கலவை பிறகு படியவைக்கப்பட்டு இரு படிவங்களாகப் பிரிக்கப்படுகின்றது. மூடியை எடுத்து விட்டு, அடியிலுள்ள (நீர்) படிவத்தைக் கீழேயுள்ள குழாய்மூலம் ஒரு கொள்கலத்தினுள் ஊற்றவேண்டும்; மேலேயுள்ள படிவம் (ஈத்தர் சாறு) புனலின் மேற்பகுதியின் வழியாக ஊற்றப்படுகிறது. நீர்க் கரைசல் திரும்பவும் ஈத்தருடன் சேர்க்கப்படுகிறது. பொருள் ஈத்தரில் எளிதில் கரைவதாகவும், நீரில் குறைந்த அளவு கரைவதாகவும் இருந்தால் இம்முறையைப் பலமுறை தொடர்ந்து செய்வதன்மூலம் கரைசலிலிருந்து பொருளை அநேகமாக முழுமையாகப் பிரித்துவிடலாம். பல முறைகளில் பெறப்பட்ட ஈத்தர் சாறுகளை ஒன்றுசேர்த்து, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, உருக்கப்பட்ட கால்சியம் குளோரைடு, நீர் நீக்கப்பட்ட சோடியம் சல்ஃபேட் அல்லது மக்னீசியம் சல்ஃபேட் இவற்றில் ஒன்றைச் சேர்த்து அஃது உலர்த்தப்படுகிறது. உலர்த்தம்

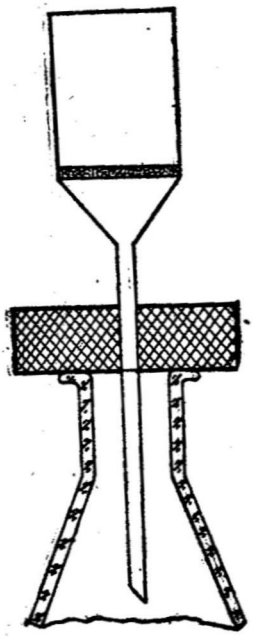


படம் 4. கரைப்பானின் கொதிநிலையில் திண்மச் சேர்மங்களைத் தொடர்ந்து பகுத்துப் பிரிக்கும் சாதனங்கள்

பட்ட கரைசல் வடிகட்டப்பட்டு, கொதிக்கும் நீர்த்தொட்டியின் மீது வைக்கப்பட்டால் ஈத்தர் நீக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு கிடைக்கும் திண்ம வீழ்படிவை மேலும் காய்ச்சி வடித்து அல்லது படிகமாக்கித் தூய்மைப்படுத்தலாம்.

திண்மப் பொருள்கள் ஸாக்ஸ்லட் (soxhlet) உபகரணத்தைப் பயன்படுத்திப் பிரிக்கப்படுகின்றன.

இரு கரைப்பான்களைக்கொண்டு பொருள்களைப் பிரித்தெடுக்கும் முறை தற்காலத்தில் பெருமளவில் பயன்படும் ஒரு நுட்பமாகும். இம் முறையில் ஒத்த பண்புகளையுடைய கரிமப் பொருள்களின் சிக்கலான கலவைகளைப் பிரித்தல் சாத்தியமாகிறது. இதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் உபகரணம் தானாக இயங்கும் ஒன்றாகும்.



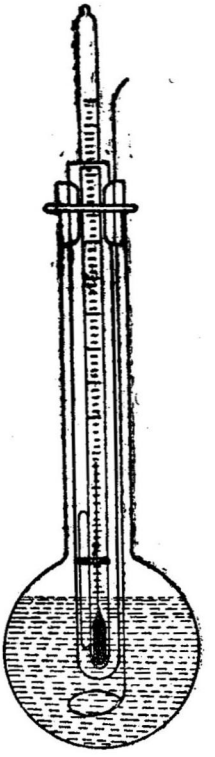
படம் 5. ஓர் உறிஞ்சும் குடுவையுடன் ஒரு புனல் இணைந்திருக்கும் அமைப்பு

படிகமாக்குதலும் வடிகட்டுதலும் : இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட திண்மக் கலவையைப் பெற்றிருக்கும் ஒரு சூடான கரைசலைக் குளிரச் செய்தால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் அக் கரைசல் எத் திண்மத்தின் மிகத் தெவிட்டிய கரைசலோ, அத் திண்மம் அவ் வெப்பநிலையில் படிகமாக ஆரம்பிக்கிறது. உண்டாகும் படிகங்கள் வடிகட்டப்படலாம். சோதனைச்சாலைகளில் வடிகட்டுதலுக்கு, நுண்துளைகளுடன் கூடிய தட்டையானதொரு தடுப்பை அடியில் கொண்ட ஒரு பீங்கான் அல்லது கண்ணாடிப் புனல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. நுண்துளைகளையுடைய தடையின்மீது ஒரு வட்டமான வடிதாள் பொருத்தப்படுகிறது. புனல் ஒரு கார்க்கில் நுழைக்கப்பட்டு ஒரு வடிக்கும் குடுவையுடன் இணைக்கப்படுகிறது. குடுவை ஒரு காற்று வெளியேற்றும் பம்புடன் இணைக்கப்படுகிறது. இது குடுவையிலுள்ள அழுத்தத்தைக் குறைத்து வடிகட்டுதலைத் துரிதமாக்குகிறது. நுண்ணிய வீழ்படிவுகளையும் கூழ்மங்களையும் பிரிப்பதற்கு, தற்காலத்தில் நுண்ணிய அல்லது மைய விலக்குப்பொறி மற்றும் மீமைய விலக்குப்பொறி மற்றும் மிக நுண்ணிய வடிகட்டிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

பௌதிக மாறிலிகளைக் கணக்கிடுதல்: ஒரு தூயபொருளும் ஒரு குறிப்பிட்ட பௌதிக மாறிலியைப் பெற்றிருக்கிறது. பொருளைக் கண்டறிவதற்கு இவை பெரிதும் பயன்படுகின்றன. மேலும், ஒரு பொருளைப் பல படிகளில் திரும்பத் திரும்ப தூய்மைப் படுத்தும்போது இப் பௌதிக மாறிலி நிலையாக இருப்பது பொருள் தூய நிலையிலுள்ளதைக் குறிக்கிறது.

கரிமச் சேர்மங்களில் அடிக்கடி கணக்கிடப்படும் பௌதிக மாறிலிகள், உருகுநிலை, கொதிநிலை, ஒப்பு அடர்த்தி, ஒளி விலகல் எண் ஆகியவையாகும்.

உருகுநிலை: ஒரு பொருளின் உருகுநிலையைக் கணக்கிடுவதற்கு அதனை நுண்துகள்களாக்கி, 1–1·5 மி.மீ. விட்டமுடைய, ஒருபக்கம் மூடப் பட்ட ஒரு தந்துகிக் குழாயினுள் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். பொருளின் துகள்கள் 2 மி.மீ. உயரத்திற்கு இருக்கவேண்டும். ஒரு துளி சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைக்கொண்டு தந்துகிக் குழாயை, ஒரு வெப்பமானியின் பல்புடன் சேர்ந்திருக்கும்படி இணைக்கவேண்டும். காற்றுத் திறப்புடன்கூடிய ஒரு மூடியின் வழியாக வெப்பமானியை ஒரு குடுவையினுள் வைக்க வேண்டும். இக் குடுவையின் முக்கால் பாகம் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் நிரப்பப்பட்டிருக்கிறது. உபகரணம் மெதுவாகச் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. பொருள் உருகும் வெப்ப நிலை குறித்துக்கொள்ளப்படுகிறது. பொருளில் மாசுகள் எதுவும் இல்லாவிடில், 0·5–1° வெப்பநிலை நெடுக்கத்திற்குள்ளேயே உருகுதல் நிகழ்கிறது. சிறிதளவு மாசுகள் இருந்தாலும் பொருளின் உருகுநிலை வெகுவாகக் குறைகிறது. இந்நிலைகளில் உருகுதல் உடனடியாக நிகழ்வதில்லை. அதிக அளவு வெப்பநிலை நெடுக்கத்திற்குப் பிறகே உண்டாகிறது. வளி மண்டல அழுத்தத்தில் ஏற்படும் மாற்றங்கள் உருகுநிலையைக் குறிப்பிடத்தக்க அளவு மாற்றுவதில்லை.



படம் 6. கொதி நிலையைக் காண உதவும் அமைப்பு

கொதிநிலை: ஒரு பொருளைக் காய்ச்சி வடித்தலின்மூலம் தூய்மைப்படுத்தும்போது அதன் கொதிநிலையும் கணக்கிடப்படுகிறது. பல திரவங்களையுடைய ஒரு கலவையைக் காய்ச்சி வடிக்

கும்போது கொதிநிலை தொடர்ந்து உயருகிறது. ஒரு தூய திரவத்தை மட்டும் காய்ச்சி வடிக்கும்போது வெப்பமானி ஒரே வெப்பநிலையையே காட்டுகிறது. வளிமண்டல அழுத்தத்தில் ஏற்படும் மாற்றம் பொருளின் கொதிநிலையைப் பெரிதும் பாதிக்கிறது (சில சமயங்களில் 2–3° அளவுக்குக்கூட மாற்றமேற்படும்). இதனால் காய்ச்சி வடித்தலின்போது உள்ள அழுத்தத்தைக் குறிப்பிட வேண்டும். அவ்வாறு குறிக்கப்படாவிடில் கொதிநிலை திட்ட வளிமண்டல அழுத்தத்தில் (760 மி.மீ.) கணக்கிடப்படுகிறதென்பது பொருள்.

படம் 7. குழாய், தந்துகியுடன் இணைந்துள்ள வெப்பமானி

சிவோலோபோவ் (Sivolobov) முறையில் ஒரு பொருளின் கொதிநிலையைக் கண்டுபிடிப்பதற்கு ஒரு சொட்டு நீர்மம் இருந்தால் போதுமானது. நீர்மம், அடிப்பக்கம் மூடப்பட்ட 2 மி.மீ. விட்டமுடைய ஒரு மிகக் குறுகிய குழாயில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. மேல்பக்கம் மூடப்பட்ட ஒரு மெல்லிய தந்துகிக் குழாய் இதனுள் இறக்கப்படுகிறது. நீர்மத்துடன் கூடிய குழாய், உருகுநிலையைக் கணக்கிட உதவும் ஓர் உபகரணத்தின் வெப்பமானியுடன் இணைக்கப்படுகிறது (படம்–7). பிறகு குடுவை மெதுவாகச் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. தந்துகிக் குழாயிலிருந்து தொடர்ந்து வெளிவரும் சிறிய நீர்மக் குமிழிகள், திரவம் கொதிக்க ஆரம்பித்துவிட்டதைக் காட்டுகின்றன. சூடுபடுத்துவதை நிறுத்திவிட்டு, குமிழ்கள் திடீரென நின்றுவிடும் வெப்பநிலை குறிக்கப்படுகிறது. இதுவே திரவத்தின் கொதிநிலையாகும்.

அடர்த்தியும் ஒப்பு அடர்த்தியும்: திரவங்கள் அவற்றின் அடர்த்தியின்மூலம் வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. இவைகள் ஆய்வுக்கூடங்களிலும், தொழிற் சாலைகளிலும் ஏரோமானி (aerometer) மற்றும் ஆல்கஹால்மானி (alcoholimeter) ஆகியவைமூலம் கணக்கிடப்படுகின்றன. ஒப்பு அடர்த்தி 1·5 மி.மீ. அளவுள்ள பைக்னுமீட்டரின் (pycnometer) (படம்–8) மூலம் கணக்கிடப்படுகிறது. முதலில் பைக்னுமீட்டரில் கொள்ளும் நீரின் எடை கணக்கிடப்படுகிறது. இதற்கு, வெற்றுப் பைக்னுமீட்டரின் எடையைக் கண்டுபிடித்த பிறகு அதனை வாலை வடிநீரால் நிரப்பி, 20° வெப்பநிலையிலுள்ள நீருள்ள ஒரு கலத்தில் 20–30 நிமிடங்கள் வைத்திருக்க வேண்டும். பைக்னுமீட்டரை

படம் 8. பைக்னுமீட்டர்

வடி தாளினுல் துடைத்து, பிறகு அதன் எடையைக் காண வேண்டும். பைக்னு மீட்டரிலுள்ள திரவத்தின் எடையையும் இதைப் போலவே கணக்கிடவேண்டும்.

20°-ல் திரவத்தின் ஒப்பு அடர்த்தி (d_{20}^{20}), நீர்மத்தின் கண்டறியப்பட்ட எடைக்கும் அதே கன அளவுள்ள நீரின் எடைக்குமுள்ள விகிதமாகும். 4° வெப்பநிலையில் நீரின் அடர்த்தியான 1 கிராம்/க.செ.மீ. உடன் இவ் வொப்பிடுதலைச் செய்தல் வழக்கமாகும். 20°-ல் நீரின் அடர்த்தி 0·9983 ஆதலால், நீர்மத்தின் ஒப்பு அடர்த்தியை (d_4^{20}°)கீழ்க்காணும் வாய்ப்பாட்டின்மூலம் பெறலாம்.

$$d_4^{20} = \frac{m}{w} \times 0{\cdot}9983,$$

இங்கு m = 20°-ல் பைக்னு மீட்டரின் கன அளவை அடைத்துக் கொண்டிருக்கும் பொருளின் எடை.

w = அதே வெப்ப நிலையில் அதே கன அளவுள்ள நீரின் எடை.

0·9983 = 20° வெப்ப நிலையில் நீரின் ஒப்பு அடர்த்தி.

5. கரிமச் சேர்மங்களின் இயைபு-பண்பறிப் பகுப்பாய்வு

பெருவாரியான கரிமச் சேர்மங்கள் கார்பனைத் தவிர, ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் ஆகிய தனிமங்களையும் பெற்றிருக்கின்றன. இந் நான்கு தனிமங்களும் 'ஆர்காஜெஜென்கள்' (organogens) என்றழைக்கப்படுகின்றன. இவற்றைத் தவிர, ஒரு கரிமச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறு மற்ற தனிமங்களையும் பெற்றிருக்கலாம்.

பல புரோட்டீன் சேர்மங்கள் சல்ஃபரைப் பெற்றிருக்கின்றன. பாலிலுள்ள கேசீன் (casein) பாஸ்பரசைப் பெற்றிருக்கிறது. இரத்தத்திலுள்ள ஹீமோகுளோபினில் அயர்ன் உள்ளது. குளோரோஃபில் என்ற பச்சையத்தில் மக்னீசியம் இருக்கிறது. ஹாலஜன்களைப் பெற்றிருக்கும் கரிமச் சேர்மங்கள் பல தொகுப்பு வினைகளில் மிகவும் பயன்படுகின்றன.

கரிமச் சேர்மங்களில் மிக முக்கியமான ஒரு வகை, கரிமத் தனிமச் சேர்மங்கள் (organo-element compounds) என்பனவாகும். இவற்றின் மூலக்கூறுகளில் உலோகங்கள்போன்ற பல்வகைத் தனிமங்களின் அணுக்கள் நேரடியாகக் கார்பனுடன் இணைக்கப் பட்டிருக்கின்றன.

கார்பன் மற்றும் ஹைட்ரஜனைக் கண்டறியும் முறை : பல கரிமச் சேர்மங்களைக் கவனமாக சூடுபடுத்தும்போது அவை கருகு வதிலிருந்து அச் சேர்மங்களில் கார்பன் இருப்பதை அறியலாம். கார்பன், ஹைட்ரஜன் இரண்டையும் ஒரே சமயத்தில் கண்டறி யும் ஒரு பொதுவான சோதனையில், ஒரு ஆக்ஸிஜனேற்றியுடன் கலக்கப்பட்டு, கரிமச் சேர்மம் ஒரு சோதனைக் குழாயில் சூடுபடுத் தப்படுகிறது. இதில் பயன்படுத்தப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றி நுண்ணிய காப்பர் ஆக்ஸைடாகும். கரிமச் சேர்மத்திலுள்ள கார்பன், கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடாகவும் ஹைட்ரஜன், நீராகவும் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகின்றன.

(உ-ம்) $\underset{\text{க்ளிசரால்}}{C_3H_8O_3} + 7CuO = 3CO_2 + 4H_2O + 7Cu$

வெளிவரும் வாயு, புதிதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட சுண்ணும்பு நீர்க் கரைசலுடைய ஒரு குழாயின் வழியாகச் செலுத்தப்படு கிறது. இக் கரைசலில் கரையாத வெண்ணிற வீழ்ப்படிவாகிய கால்சியம் கார்பனேட் உண்டாவதிலிருந்து வெளிவரும் வாயுவில் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு இருப்பது உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது. நீரற்ற காப்பர்சல்ஃபேட் தூள் வைக்கப்பட்டிருக்கும் ஒரு உலர்ந்த சோதனைக் குழாய் வழியாக வாயுவை செலுத்தி நீர் இருப்பதைக் கண்டறியலாம். (நீலவிட்ரியால் படிகங்களைச் சூடு படுத்தி நீர் நீக்கி நீரற்ற காப்பர்சல்ஃபேட் பெறப்படுகிறது). நீரற்ற காப்பர்சல்ஃபேட் உடன் நீரை உறிஞ்சி, படிக வடிவ நீல விட்ரியால் (vitriol) நிலைக்குத் திரும்புகிறது.

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

நைட்ரஜனைக் கண்டறிதல் : நைட்ரஜனைக் கண்டறிவதற்கு, சிறிதளவு கரிமச் சேர்மத்தை உலோகப் பொட்டாசியம் அல்லது சோடியத்துடன் நன்கு சூடுபடுத்த வேண்டும். பொட்டாசியம் (அல்லது சோடியம்) கரிமச் சேர்மத்திலுள்ள கார்பன், நைட்ரஜன் இவற்றின் ஒரு பகுதியுடன் இணைந்து பொட்டாசியம் சயனைடு KCN (அல்லது சோடியம் சயனைடைக் NaCN) கொடுக்கிறது. கிடைக்கும் சாரம் நீரில் கரைக்கப்பட்டு, 'அயர்ன்விட்ரியால்' (iron vitriol) அல்லது ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட் $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ கரை சலுடனும் மூன்றிணைத்திறன் அயர்னைப் பெற்றிருக்கும் ஃபெர்ரிக் குளோரைடுடனும் $FeCl_3$ சேர்க்கப்படுகிறது. இக் கரைசலுடன் சிறிதளவு அமிலத்தைச் சேர்த்தால் ஆழ்ந்த நீல நிற வீழ்ப்படிவு (Prussian blue) உண்டாகிறது.

ஆழ்ந்த நீல நிற (Prussian blue) வீழ்ப்படிவு கீழ்க்கண்ட வினைகளின்மூலம் உண்டாகிறது.

முதலில் பொட்டாசியம் சயனைடு, அயர்ன் விட்ரியால் இவற்றுக்கிடையே இரசாயன இரட்டைச் சிதைவு வினை நிகழ்ந்து ஃபெர்ரோ சயனைடும் $Fe(CN)_2$, பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டும் K_2SO_4 உண்டாகின்றன:

$$2KCN + FeSO_4 = Fe(CN)_2 + K_2SO_4$$

ஃபெர்ரோசயனைடு எஞ்சியுள்ள பொட்டாசியம் சயனைடுடன் வினைப்பட்டு பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோ சயனைடைக் கொடுக்கிறது. $(K_4Fe(CN)_6)$. இது ஃபெர்ரிக்குளோரைடுடன் வினைப்பட்டு ஃபெர்ரஸோ ஃபெர்ரிக் குளோரைடு என்ற (Prussian blue நீல நிற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$4FeCl_3 + 3K_4Fe(CN)_6 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$
(Prussian blue)

சேர்மத்தில் அதிக அளவு நைட்ரஜன் இருப்பின் 'ப்ரூசியன் ப்ளூ' (Prussian blue) ஒரு வீழ்ப்படிவை உண்டாக்குகிறது. குறைந்த அளவு நைட்ரஜன் இருந்தால் கரைசல் பசுமையான நீல நிறத்தைப் பெறுகிறது.

சல்ஃபரைக் கண்டறியும் முறை: நைட்ரஜனைக் கண்டறிவதற்குறிய சோதனையில் செய்ததுபோல், சல்ஃபரைக் கண்டறிவதற்கும் கரிமச் சேர்மத்தை சோடியம் உலோகத்துடன் சூடுபடுத்த வேண்டும். சோடியம் சல்ஃபருடன் இணைந்து சோடியம் சல்ஃபைடு உண்டாகிறது. உருகிக்கிடைத்த திண்மம் நீரில் கரைக்கப்படுகிறது. பிறகு, லெட்நைட்ரேட் கரைசல், $Pb(NO_3)_2$, அல்லது சோடியம் நைட்ரோபுரூசைடு (sodium nitroprusside) $Na_2][Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O]$ இதனுடன் சேர்க்கப்படுகிறது.

லெட்நைட்ரேட் சோடியம் சல்ஃபைடுடன் வினைப்பட்டு லெட்சல்ஃபைடு (PbS) என்ற கருமை நிற வீழ்ப்படிவைக் கொடுக்கிறது.

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S = 2NaNO_3 + PbS$$

சோடியம் நைட்ரோபுரூசைடு, சோடியம் சல்ஃபைடுடன் வினைப்பட்டு ஆழ்ந்த ஊதா நிறத்தைத் தோற்றுவிக்கிறது.

ஹாலஜன்களைக் கண்டறிதல்: ஹாலஜன்களுக்கு பீல்ஸ்டீன் சோதனை (Beilstein test) மிகவும் எளிது. கரிமச் சேர்மம்

காப்பர் ஆக்ஸைடுடன் சேர்த்து ஒரு சுடரில் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. காப்பர் ஆக்ஸைடில் உள்ள ஆக்ஸிஜன், கரிமச் சேர்மத்தில் உள்ள கார்பன், ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றை முறையே கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடாகவும், நீராகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்கிறது. காப்பர் ஹாலஜனுடன் இணைகிறது. குளோரோஃபார்த்துடன் $CHCl_3$ நடக்கும் வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு எடுத்துக் காட்டலாம் :

$$2CHCl_3 + 5CuO = CuCl_2 + 4CuCl + 2CO_2 + H_2O$$

இவ்வாறு உண்டாகும் காப்பர் ஹாலைடு சுடரில் ஆவியாகி ஒரு பச்சை நிறத்தைத் தோற்றுவிக்கிறது. இம் மாற்றம் கரிமச் சேர்மத்தில் ஹாலஜன் இருப்பதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

ஸ்டெபனோஃப் (Stepanov) முறையில், ஹாலஜனைக் கண்டறிவதற்கு, சேர்மத்தின் ஆல்கஹால் கரைசல் உலோக சோடியத்துடன் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. சோடியம் ஆல்கஹாலில் உள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதியிலிருந்து ஹைட்ரஜனை இடப் பெயர்ச்சி செய்கிறது. இவ்வாறு வெளிவரும் பிறவி நிலை (nascent) ஹைட்ரஜன் ஹாலஜன் அணுவை கரிமச் சேர்மத்திலிருந்து பிரித்து அயனி நிலைக்கு மாற்றுகிறது.

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H$$
$$CHCl_3 + 6\,H = 3HCl + CH_4$$
$$C_2H_5ONa + HCl = C_2H_5OH + NaCl, \text{ etc.}$$

வினைமுடிந்தவுடன், கரைசல் நீரிஞல் விளாவப்பட்டு, அதனுடன் சிறிதளவு நைட்ரிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. இதன் பிறகு கரைசலுடன், சில்வர் நைட்ரேட்கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. சில்வர்ஹாலைடுக்கு உரித்தான தனிப்பட்ட வீழ்ப்படிவு உண்டாகிறது.

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

ஆக்ஸிஜன் இருப்பதைக் கண்டறியும் முறை: கார்பன், ஹைட்ரஜன், நைட்ரஜன், சல்ஃபர் மற்றும் ஹாலஜன்கள் ஆகியவற்றைக் கண்டறியும் முறையில் எவ்வித இடையூறும் இடைப்படுவதில்லை. ஆயினும், ஆக்ஸிஜனைக் கண்டறிவது கடினமாக உள்ளது. ஒரு கரிமச் சேர்மத்தில் ஆக்சிஜன் இருப்பதை அளவறி பகுப்பாய்வு களில் கிடைக்கும் அளவுகளைக் கொண்டு கண்டறியலாம்.

சான்றாக, அளவறி பகுப்பாய்வின்மூலம் ஒரு பொருளில் 58·5% கார்பன், 4·1% ஹைட்ரஜன் மற்றும் 11·4% நைட்ரஜன்

ஆகியவை இருப்பதாகவும் அச் சேர்மத்தில் வேறு தனிமங்கள் இல்லையென்றும் கொண்டால் எஞ்சியுள்ள சதவீதம் ஆக்ஸிஜனைக் குறிப்பதாகும்.

இச் சேர்மத்தில் $58{\cdot}5 + 4{\cdot}1 + 11{\cdot}4 = 74\%$, $100 - 74 = 26\%$ ஆக்ஸிஜன் உள்ளது.

கரிமச் சேர்மத்திலுள்ள தனிமங்களைத் தனித்தனியாக கண்டறிவதற்கு முதலில் அதனை முழுவதும் எரித்தோ அல்லது ஆக்ஸிஜனேற்றியோ அல்லது உலோக சோடியத்துடன் உருகச் செய்தோ சிதைக்க வேண்டும். இவ்வாறு செய்தால் சேர்மத்திலுள்ள கார்பன், ஹைட்ரஜன், நைட்ரஜன் மேலும் மற்ற தனிமங்கள் பண்பறிப்பகுப்பாய்வில் எளிதில் கண்டறியும் வகையில் எளிய சேர்மங்களாக மாற்றப்படுகின்றன.

6. அளவறிப் பகுப்பாய்வு

கரிமச் சேர்மங்களில் உள்ள தனித்த தனிமங்களின் அளவுகளின் வீதத்தைக் கணக்கிடும் முறைக்கு தனிமங்களின் பகுப்பாய்வு (Elementary analysis) என்று பெயர். அடிப்படை ஆர்கேனைஜன்களான **C, H, N** மற்றும் **O** இவற்றின் எடைகளைக் கணக்கிடுவதற்கு எடை தெரிந்த கரிமச் சேர்மத்தை குவார்ட்ஸ் அல்லது கெட்டிக் கண்ணாடியாலான ஒரு குழாயில் சூடுபடுத்த வேண்டும். பேரளவுப் பகுப்பு முறையில் **(macro-analysis)** $0{\cdot}15$–2 கிராம் அளவுள்ள கரிமச் சேர்மத்தை எரிப்பது வழக்கம். நுண்ணளவு பகுப்பு முறையில் **(micro-analysis)**, 2—5 மி.கி. பொருள் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. நுண்ணளவு பகுப்பு முறையில் குறைந்த அளவு சேர்மத்தை எடுத்துக் கொண்டு மிகவேகமாக ஆய்வை நடத்த முடிகிறது. தனிமப் பகுப்பாய்வுக்குப் பயன்படும் உபகரணம் மற்றும் அச் செய்முறையின் விளக்கங்கள் கரிம வேதியியல் செய்முறை புத்தகங்களில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன; எனவே, இங்கு நாம் பல்வேறு தனிமங்களின் எடைகளைக் கணக்கிடும் முறைகளில் பயன்படும் தத்துவங்களைக் கவனிப்போம்.

கார்பன் மற்றும் ஹைட்ரஜனைக் கணக்கிடும் முறை: துல்லியமாக நிறுக்கப்பட்ட கரிமச் சேர்மம் காப்பர் ஆக்ஸைடுடன் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. இக் கலவையின் வழியாக தூய, உலர்ந்த ஆக்ஸிஜன் செலுத்தப்படுகிறது. இப்போது கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடும், நீரும் உண்டாகின்றன. கால்சியம் குளோரைடு அல்லது அன்ஹைட்ரோன் (anhydrone) எனப்படும் மக்னீசியம்-பர்-குளோரேட் $Mg(ClO_4)_2$ ஆகியவற்றால் நிரப்பப்பட்ட ஒரு 'U'-குழாயில் நீர்

உறிஞ்சப்படுகிறது. மக்னீசியம்-பர்-குளோரேட் நீருடன் இணைகிறது. வெளிவரும் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு அடர் கரைசல் உள்ள ஒரு குழாயில் உறிஞ்சப்படுகிறது. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடுடன் கீழ்க்கண்டவாறு வினைப்படுகிறது.

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

U-குழாயைச் சோதனையின் ஆரம்பத்திலும் முடிவிலும் நிறுப்பதன்மூலம் உண்டான நீரின் எடையைக் கணக்கிட முடியும்; இதேபோல் பொட்டாஷ் பல்பின் அதிகரித்த எடை உண்டான கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் எடையை காட்டுகிறது. இவ் வளவுகள் கார்பன் மற்றும் ஹைட்ரஜனின் சதவீதங்களைக் கணக்கிட உதவுகின்றன.

நைட்ரஜனைக் கணக்கிடும் முறை: ஒரு கரிமச் சேர்மத்திலுள்ள நைட்ரஜனைப் பல முறைகளில் கணக்கிடலாம். டூமா முறையில் (Dumas method) எடை தெரிந்த கரிமச் சேர்மம் ஒரு குழாயில் காப்பர் ஆக்ஸைடுடன் எரிக்கப்படுகிறது. இதன் வழியே கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு செலுத்தப்படுகிறது. தனிம நைட்ரஜன் (N_2) வெளியிடப்பட்டு, மற்ற ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட வினைபொருள்களான நீர், கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு ஆகியவற்றுடன் (H_2O, CO_2), அடர் பொட்டாஷியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல் நிரப்பப்பட்டுள்ள ஒரு நைட்ரோமானியினுள் (nitrometer) செலுத்தப்படுகிறது. நைட்ரோமானியிலுள்ள பொட்டாஷியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல் குளிர்ந்து சுருக்கப்பட்ட நீரையும் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடையும் உறிஞ்சுகின்றது. சேகரிக்கப்பட்ட நைட்ரஜனின் கனஅளவு கணக்கிடப்படுகிறது.

கெல்டா முறை (Kjeldahl) அடிக்கடிப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதில் எடை தெரிந்த கரிமச் சேர்மம் அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் கொதிக்கவைக்கப்படுகிறது; அமிலம், சேர்மத்தைக் கருகச் செய்து பிறகு அதனை எரியச் செய்கிறது. அமிலத்தின் ஒரு பகுதி SO_2 ஆக மாற்றப்படுகிறது. நைட்ரஜன் அமோனியம் சல்ஃபேட்டாக மாற்றப்படுகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றம் முடிந்தபிறகு கரைசலை ஒரு காரத்துடன் சேர்த்து அதனைக் காரத்தன்மை உள்ளதாகச் செய்தல் வேண்டும். வெளிவரும் அம்மோனியா திறன் தெரிந்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அல்லது சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கரைசலினுல் உறிஞ்சப்படுகிறது.

ஆக்ஸிஜனின் எடை அறியும் முறை: முன் கூறியவாறு ஆக்ஸிஜன் வேறுபாட்டு முறையிலேயே கணக்கிடப்படுகிறது.

நேரடி கணக்கிடும் முறைகளும் அளிக்கப்பட்டுள்ளன. M. கோர்ஷன் (M. Korshun) முறையில் எடை தெரிந்த சேர்மம் ஒரு குவார்ட்ஸ் குழாயில் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. இப் போது இதன் வழியாக தூய உலர்ந்த நைட்ரஜன் வாயு செலுத்தப்படுகிறது. கிடைக்கும் சிதைவு விளைபொருள்கள் மிகவும் சூடான கல்கரியின் வழியாக செலுத்தப்படுகிறது. இப்போது ஆக்ஸிஜன் முழுவதும் கார்பன் மானாக்ஸைடாக மாற்றப்படுகிறது. இதன் அளவு அயோடின் பென்டாக்ஸை டைப் பயன்படுத்தி கணக்கிடப்படுகிறது. இவ் அளவிடும் முறை 150° க்குச் சூடுபடுத்தப்பட்ட அயோடின் பென்டாக்ஸைடு கார்பன் மானாக்ஸைடால் ஒடுக்கப்படும் வினையினை அடிப்படை யாகக் கொண்டது.

$$I_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + I_2$$

அயோடினை, தயோசல்ஃபேட்டுக்கு எதிராக தரம் பார்த்து அதன் எடையைக் கணக்கிடலாம்.

ஹாலஜன்கள் மற்றும் சல்ஃபரின் எடைகளைக் கணக்கிடும் முறை : ஒரு குறிப்பிட்ட எடையுள்ள பொருள் மூடப்பட்ட கெட்டிக் கண்ணாடி குழாயொன்றில் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் (ஒப்பு அடர்த்தி = 1·5) சில்வர் நைட்ரேட்டின் முன்னிலையில் சூடு படுத்தப்படுகிறது. நைட்ரிக் அமிலம் கரிமச் சேர்மத்தில் உள்ள கார்பனை, கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடாகவும், ஹைட்ரஜனை நீரா கவும் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்கிறது. சேர்மத்தில் உள்ள ஹாலஜன் குறைந்த கரைதிறனுடைய சில்வர் ஹாலைடுகளை வீழ்ப்படிவாக்குகிறது. (AgCl, AgBr, AgI), இவ் வீழ்ப்படிவு வடிக்கட்டப்பட்டு, நீரால் கழுவப்பட்டு, உலர்த்தப்பட்ட பிறகு அதன் எடை கணக்கிடப்படுகிறது.

சல்ஃபரும் இதே முறையில் அளவிடப்படுகிறது. ஆயினும் ஹாலஜன்களின் எடையறியும் முறைக்கும், சல்ஃபரின் எடை யறியும் முறைக்குமுள்ள ஒரே வேறுபாடு, சல்ஃபரைக் கணக் கிடும் முறையில் சில்வர் நைட்ரேட் சேர்க்கப்படாததுதான். சல்ஃபரின் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தை புரோமின்மூலம் தூண்டுவதால், அது எளிதில் நிகழ்வதற்காக, எடையறியப்பட்ட கரிமச் சேர்மத் துடன் தூய பொட்டாசியம் புரோமைடு படிகங்கள் சேர்க்கப்படு கின்றன. நைட்ரிக் அமிலம் சேர்மத்திலுள்ள சல்ஃபரைக் சல்ஃபூயூரிக் அமிலமாக ஆக்ஸிஜனேற்றுகிறது. இதனுடன் பேரியம் குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்தால் பேரியம் சல்ஃபேட் வீழ்ப்படி வாகிறது. இவ் வீழ்ப்படிவை வடிக்கட்டி, கழுவி, 500° வெப்ப

நிலையில் சூடுபடுத்தி அதன் எடையைக் கணக்கிட வேண்டும். ஹாலஜன், சல்ஃபர் ஆகியவற்றின் எடைகளைக் கணக்கிடும் இவ் விரு முறைகளையும் கரியஸ் (Carius) கண்டறிந்து வெளியிட்டார்.

7. முற்றுரு வாய்ப்பாடுகளை நிறுவுதல்

அளவறிப் பகுப்பாய்வின்மூலம் ஒரு சேர்மத்தின் சதவீத இயைபினை அறியலாம். ஒரு பொருளில் உள்ள ஒவ்வொரு தனிமத்தின் சதவீதத்தை அறிந்திருந்தால், அச் சேர்மத்தின் இயைபினை சதவீதத்தில் கூறுமல், அணு அலகுகளில் எவ்வாறு கணக்கிடுவது? அதாவது அதன் வேதிய வாய்ப்பாட்டினை நாம் எவ்வாறு நிறுவமுடியும்?

சான்றாக, நாம் ஒரு சேர்மம் கீழ்க்கண்ட சதவீத இயைபுகளைப் பெற்றிருப்பதாக, ஆய்வின்மூலம் அறிந்ததாகக் கொள்வோம்: கார்பன் 79·20%, ஆக்ஸிஜன் 15·07%, மற்றும் ஹைட்ரஜன் 5·73%, அதாவது, கார்பன், ஆக்ஸிஜன், ஹைட்ரஜன், ஆகிய மூன்றுதனிமங்களும் இச்சேர்மத்தில் 79·20 : 15·07 : 5·73 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன.

சேர்மத்தின் முற்றுரு வாய்ப்பாட்டைக் கணக்கிடுவதற்கு, அச்சேர்மத்தின் ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள பல்வேறு தனிமங்களின் அணுக்களின் எண்ணிக்கையின் விகிதம் நமக்குத் தெரிந்திருக்க வேண்டும். இவ்விகிதத்தைப் பெறுவதற்கு, தனிமங்களின் சதவீதங்களைக் குறிப்பிடும் எண்களை அவற்றின் அணு எடைகளால் வகுக்க வேண்டும். ஏனெனில் ஒரு தனிமத்தின் அணுஎடை அதிகரிப்புக்கேற்ப ஒருசிலதனிமங்களே கண்டறியப்பட்ட சதவீதத்தினை ஒத்திருக்கின்றன. கார்பன், ஆக்ஸிஜன், ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றின் அணுஎடை எண்கள் முறையே 12, 16, 1·01 (தோராயமாக) ஆகும். இத் தனிமங்களின் சதவீதத்தைக் குறிப்பிடும் எண்களை அவை ஒவ்வொன்றின் அணுஎடை எண்களால் வகுக்க :

$$\underset{\text{கார்பன்}}{\frac{79\cdot20}{12}} = 6\cdot6 \qquad \underset{\text{ஆக்ஸிஜன்}}{\frac{15\cdot07}{16}} = 0\cdot942 \qquad \underset{\text{ஹைட்ரஜன்}}{\frac{5\cdot73}{1\cdot01}} = 5\cdot67$$

அதாவது, 0.942 ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுக்கு சமானமாக, 5·67 ஹைட்ரஜன் அணுக்களும், 6·6 கார்பன் அணுக்களும் இச் சேர்மத்தில் உள்ளன. ஆனால் ஒரு பொருளின் ஒரு மூலக்கூறில் தனிம அணுக்கள் பின்னங்களாக இருக்க முடியாது. எனவே, நாம் இச் சேர்மத்தில் 0·942 ஆக்ஸிஜன் அணுக்களல்லாமல், 1 அணு ஆக்ஸிஜனுக்குச் சமானமாக உள்ள கார்பன், ஹைட்ரஜன் ஆகிய

வற்றின் அணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிட வேண்டும். இதற்கு தனிமங்களின் சதவீதங்களே அவற்றின் அணுஎடைகளால் வகுத்து வந்த ஈவுகளே 0·942 ஆல்[1] வகுக்க வேண்டும்.

		கார்பன்	ஹைட்ரஜன்	ஆக்ஸிஜன்
∴ அணுக்களின் முழு எண் விகிதம் =		$\frac{6\cdot6}{0\cdot942}$	$\frac{5\cdot67}{0\cdot942}$	$\frac{0\cdot942}{0\cdot942}$
		7	6	1

எனவே, கரிமச் சேர்மத்தின் ஒரு மூலக்கூறில் ஒரு அணு ஆக்ஸிஜனுக்கு, 7 கார்பன் அணுக்களும், 6 ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் உள்ளன. இச் சேர்மத்தின் இயைபை C_7H_6O என்ற வாய்ப் பாட்டின்மூலம் காட்டலாம்.

8. மூலக்கூறு எடையினைக் கணக்கிடும் முறை

மேற்கூறிய உதாரணத்தில், கரிமச் சேர்மத்தின் ஒரு மூலக் கூறில் ஒவ்வொரு அணு ஆக்ஸிஜனுக்கும் 7 கார்பன் அணுக்களும், 6 ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் இருப்பது காட்டப்பட்டது. இச் சேர்மத்தின் இயைபை C_7H_6O என்ற வாய்ப்பாடு விளக்குகிறது. ஆனால் $C_{14}H_{12}O_2$, $C_{21}H_{18}O_3$, $C_{28}H_{24}O_4$ ஆகிய மூலக்கூறுகள் ஒவ் வொன்றிலும், ஒவ்வொரு அணு ஆக்ஸிஜனுக்கு சமானமாக 6 ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் 7 கார்பன் அணுக்களும் இருக் கின்றன. இச் சேர்மங்களின் இயைபை ஒரே சதவீதத்தின் மூலம் விளக்கலாம். எனவே, C_7H_6O என்ற வாய்ப்பாடு நாம் எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்திற்குரிய ஒரே வாய்ப்பாடு அல்ல. அது அச் சேர்மத்தின் மிக எளிய வாய்ப்பாடாகும். இவ் வாய்ப் பாடுகளில் எது சரியான, மெய்யான வாய்ப்பாடு என்று திட்ட வட்டமாகக் கூறுவதற்கு சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடையினைக் கண்க்கிட வேண்டும். கார்பனின் அணுஎடை = 12, ஆக்ஸிஜன் = 16, ஹைட்ரஜன் = 1 ஆனதால் C_7H_6O என்ற வாய்ப்பாடுடைய சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடை $(12 \times 7 + 6 + 16) = 106$ ஆகும் $C_{14}H_{12}O_2$ என்ற வாய்ப்பாடுடைய சேர்மத்தின் மூல்க்கூறு எடை 212 ஆகும்.

அவகாட்ரோகருது கோளின்படி வாயுவின் மூலக்கூறு ஏடை, ஹைட்ரஜனைக்கொண்டு கணக்கிடப்பட்டு, அதன் ஆவி அடர்த்தி யின் இரு மடங்காகும் என்று அறியப்பட்டுள்ளது. $M = 2d$.

[1] (தனிமங்களின் சதவீதங்களைக் குறிக்கும் எண்களை, அத் தனிமங்கள் ஒவ் வொன்றின் அணு எடைகளால் வகுத்து வரும் ஈவுகளில் மிகச்சிறிய எண்ணால் மற்ற எண்களை வகுத்தால் அணுக்களின் முழு எண் விகிதம் கிடைக்கும். இங்குக் கொடுக்கப்பட்ட உதாரணத்தில் ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும் எண் (0·942) அத்தகைய மிகச்சிறிய எண்ணாகும்.

நாம் எடுத்துக்கொண்ட உதாரணத்தில் ஹைட்ரஜனுடன் ஒப்பிட்டுக் கணக்கிடப்பட்ட ஆவி அடர்த்தி 53 எனில் பொருளின் மூலக்கூறு எடை 106 ஆகும். அதன் வாய்ப்பாடு C_7H_6O என்பதாகும்; ஆவி அடர்த்தி 106 ஆனால், சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடை 212 ஆகும். அதன் வாய்ப்பாடு $C_{14}H_{12}O_2$ என்றாகிறது.

பொருள் ஆவியாகும் தன்மையற்றதாயிருந்தால், அதன் மூலக்கூறு எடையை, பொருளை ஒரு கரைப்பானில் கரைத்து, அக் கரைசலின் கொதிநிலை உயர்வு அல்லது உறைநிலைத் தாழ்வு முறையின்மூலம் கணக்கிடலாம்.

தனிமப் பகுப்பாய்வு மற்றும் மூலக்கூறு எடையைக்கணக்கிடும் முறைகளின்மூலம் பொருளின் பொதுவான மூலக்கூறு வாய்ப் பாட்டினைமட்டுமே கண்டறிய முடியும். பல கனிமச் சேர்மங்களின் வேதியியல் பகுப்பாய்வு அத்துடன் முடிந்து விடுகிறது. ஆயினும், கரிம வேதியியலில் ஒரே மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு பௌதிக வேதிப் பண்புகளில் வேறுபட்டு விளங்கும் பல சேர்மங்களுக்கு உரியதாக இருக்கிறது. இச் சேர்மங்களை ஐசோமர்கள் என்கிறோம். இச் சேர் மங்களின் மூலக்கூறுகள் அவற்றின் அணுப்பிணைப்புகளில் வேறுபடு கின்றன. அவைகள் வேறுபட்ட வேதியியல் அமைப்பைப் பெற் றிருக்கின்றன. வேதியியல் அமைப்பு என்றால் என்ன, அதனைக் கண்டறியும் முறைகள் யாவை என்பதைப்பற்றி அடுத்த தலைப்பில் அறியலாம்.

III. வேதியியல் அமைப்புப்பற்றிய கோட்பாடு

9. தொகுதிகள் அல்லது உறுப்புகள் (radicals), அவற்றின் வகைகள்பற்றிய கோட்பாடு

1861-ல் கசான் (Kazan) பல்கலைக்கழகத்தைச் சேர்ந்த பேரா சிரியர் அலெக்ஸாண்டர் பட்லராஃப் என்பவர் முதன் முறையாகக் கரிமச் சேர்மங்களின் வேதியியல் அமைப்புப்பற்றிய கோட்பாட் டின் அடிப்படைக் கருத்துகளை வெளியிட்டார். A. பட்லராஃப் தோற்றுவித்த வேதியியல் அமைப்புப்பற்றிய கோட்பாட்டின் முக்கியத்துவத்தை அறிவதற்கு, அவருடைய கோட்பாடு தோன்றும் காலம்வரை கரிம வேதியியலில் இருந்த அறிமுறைக் கருத்துகளை நாம் நன்கு அறிதல்வேண்டும்.

கரிம வேதியியலின் கோட்பாடுகளுள் முதன்மையானது பெர்சீலியஸின் (Berzelius) (182—40) மின் வேதியியல்

இரட்டைப் பண்பு' (electro-chemical dualism) கொள்கையாகும். பெர்சீலியஸ் 'வேதியியல் நாட்டத்திற்கு'க் (chemical affinity) காரணம் எதிரெதிர் மின்னேற்றமுடைய துகள்களுக்கிடையே உள்ள கவர்ச்சியேயாகும் என்ற கருத்தை வெளியிட்டார். அவர் சிக்கலான பொருள்களின் மூலக்கூறுகள் எதிரெதிர் மின்னேற்ற முடைய இரு பகுதிகளால் ஆனவை எனக் கருதினர். இக் கருத்து, உப்புகள், அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றின் மின் பகுப்பு ஆய்வுகளிலிருந்து எழுந்தது. ஆக்ஸிஜன் மிக அதிக எலெக்ட்ரான்கவர் ஆற்றலுடைய தனிமம் எனக் கருதப்பட்டது; ஆல்கலி அல்லது கார உலோகங்களின் அணுக்கள் மிகவும் நேர் மின்னேற்றமுடையவை என்றும் அறியப்பட்டன. சல்பர்ஃ ஆக்ஸிஜனுடன் இணைந்து சல்ஃபர்-ட்ரை-ஆக்ஸைடு SO_3 என்ற வெகுவான எதிர் மின்னேற்றமுடைய மூலக்கூறைக் கொடுக்கிறது. சோடியம், பொட்டாசியம் ஆகிய உலோகங்களின் ஆக்ஸைடுகள் கூடுதலான நேர்மின்னேற்றத்தைப் பெற்றிருக்கின்றன. எனவே, சோடியம் சல்ஃபேட் மூலக்கூறு கீழ்க்கண்டவாறு காட்டப்படலாம் எனஅறியப்பட்டது. $\overset{(+)}{(Na_2O)} . \overset{(-)}{(SO_3)}$. மேலும், இவ் வுப்புக் கரைசலின் வழியாக மின்சாரத்தை நேராக செலுத்தினால் பொருள் முதலில் எடுத்துக்கொண்ட காரமாகவும், சல்ஃபூரிக் அமிலமாகவும் சிதைவடைகிறது என்று கண்டறியப்பட்டது. $\overset{(+)}{(Na_2O)} . \overset{(-)}{(SO_3)}$ அயனி அமைப்பில் Na_2O பகுதி நேர்மின் தன்மை பெற்றிருப்பதால் அது எதிர்மின்முனையை நோக்கியும் $\overset{(-)}{SO_3}$ நேர்மின்முனையை நோக்கியும் கவரப்படுகின்றன.

பல கரிமச் சேர்மங்கள் கரைசல்களில் மின்சாரத்தைக் கடத்து வதில்லை. எனவே, மின் வேதியியல் இரட்டைப்பண்பு கோட் பாட்டின் அடிப்படையில் இச் சேர்மங்களின் அமைப்புகளை விளக்குவதற்கான முயற்சிகள் யாவும் பயனற்றுப்போயின. இருப்பினும், பெர்சீலியஸ், ஒவ்வொரு கரிமச் சேர்மமும், கனிம உப்புகளைப்போலவே வேறுபட்ட மின்னேற்றமுடைய இரு சேர்ம உறுப்புகளைப் (compound radicals) பெற்றிருக்கின்றன என்று திட்டவட்டமாகக் கூறினர். கால்சியம் ஆக்ஸைடு CaO, சல்ஃபர்-ட்ரை-ஆக்ஸைடு SO_3 ஆகிய மூலக்கூறுகளைப்போல் கரிமச் சேர்ம உறுப்புகளும் தனித்த நிலையில் இருக்க முடியும்.

இச் சேர்ம உறுப்புகளைக் கண்டறிதல், அவற்றை ஆய்தல் மற்றும் அவற்றைப் பிரித்தெடுத்தல் ஆகியவை கரிம வேதியியலை நோக்கியிருக்கும் பெரும் அறிவியல் பிரச்சினைகளில் ஒன்றாகத் திகழ்ந்தது.

ஆயினும் கரிமச் சேர்மங்களின் ஆய்வு முன்னேறும்போது கண்டறியப்பட்ட சில கருத்துகள் இக் கோட்பாட்டிற்கு முரணுக அமைந்தன. இறுதியாக, உறுப்புகளைப் பற்றிய இக்கோட்பாடு ஜெர்ஹாட் [1] (Gerhardt), லாரன்ட் (Laurent) இவர்களின் ஒருமைக் கோட்பாட்டிற்கு (unitary theory) வழி வகுத்தது. இதனை, வகைகளைப்பற்றிய கோட்பாடு (theory of types, 1840–60) என்றும் கூறலாம். இக் கோட்பாட்டின்படி ஒரு கரிமச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறு வேறுபட்ட எதிரெதிர் மின்னேற்றங்களைப் பெற்றிராமல், முழுவதும் ஒற்றை மூலக்கூறுகவே உள்ளது. கரிமச் சேர்மங்களுக்கு மிகவும் உரித்தான இரசாயன இரட்டைச்சிதைவு வினைகளில் மூலக்கூறுகள் எளிய பகுதிகளாகச் சிதைகின்றன.

இரசாயன இரட்டைச்சிதைவின்போது முடிவில் கிடைக்கும் பொருள்கள் வினையின்போது இடையில் தோன்றுகின்றன. ஆரம்ப மூலக்கூறுகளில் இவை இல்லை; மேலும் இவை தனித்த நிலையில் இருப்பதற்குச் சக்தியற்றவை. அவற்றிற்கே உரித்தான வினைகளுக் கேற்ப கரிமச் சேர்மங்கள் யாவும் பல வகைகளாகப் பிரிக்கப் பட்டன. கரிமச் சேர்மங்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகளுடன் அம்மோனியா வினைப்பட்டுக் கிடைக்கும் அமீன்கள் (Amines) யாவும் கீழ்க்கண்ட அம்மோனியாவின் சேர்ம வகையைச் சேர்ந்தவை :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$$

ஹைட்ரோ கார்பன்களுக்கும் குளோரினுக்கும் இடையே நிகழும் வினைகள், ஹைட்ரஜன், குளோரின் ஆகியவற்றுக்கிடையே நிகழும் வினைவழி முறையையே ஒத்திருக்கிறது.

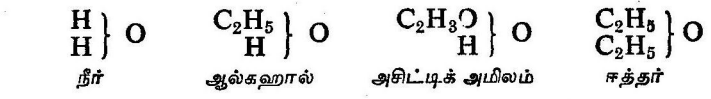
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$$

எனவே, ஹைட்ரோ கார்பன்கள் ஹைட்ரஜன் வகையைச் சார்ந்தவை என்றும், ஹாலஜன் பெறுதிகள் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வகையைச் சார்ந்தவை என்றும் கருதப்பட்டன.

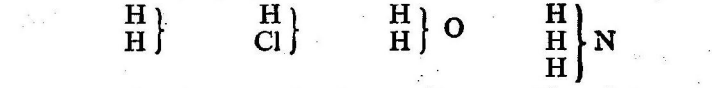
[1] சார்லஸ் ஜெர்ஹாட் (Charles Gerhardt) (1816–56) ஒரு ஃபிரென்சு விஞ்ஞானியாவார். ஸ்ட்ராஸ்பர்க்கில் பிறந்து வேலை செய்தவர். அகஸ்தா லாரென்ட்டுடன் (Auguste Laurent) ஒருமைக் கோட்பாடு, வேதியியல் வகைகளைப் பற்றிய கோட்பாடு மற்றும் கரிமச் சேர்மங்களின் மூல வகையீடு ஆகியவற்றைத் தோற்றுவித்தார். அவருடைய ஆய்வுகள் அமிலங்களின் கலப்பு நீரிலிகள், பிரதியிடப்பட்ட அமைடுகள் ஆகியவற்றைப்பற்றி அமைந்தது. இவர்கள் ஆய்ந்தறிந்த சேர்மங்கள் ஃபார்மனிலிடு, அசிட்டனிலிடு, பென்சனிலிடு, சல்ஃபனமைடுகள் ஆகியவையாகும்.

ஆல்கஹால்கள், அமிலங்கள் மற்றும் ஈத்தர்கள் நீரின் பெறு திகளாகக் கருதப்பட்டன. இவற்றிலுள்ள ஒன்று அல்லது இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் கரிம உறுப்புகளால் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன.



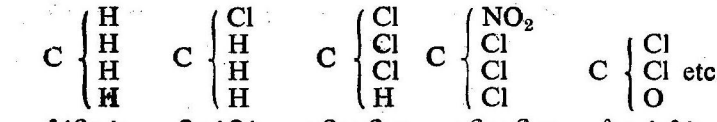
நீர் ஆல்கஹால் அசிட்டிக் அமிலம் ஈத்தர்

கீழ்க்கண்ட மூலக்கூறுகள் கரிமச் சேர்மங்களின் அடிப்படை வகைகளாகத் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டுள்ளன.



ஹைட்ரஜன் வகை ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வகை நீர் வகை அம்மோனியர் வகை

1858-ல் A. கெகுலே (Kekule) மீத்தேன் வகை என்ற மற்றொரு வகையினை வெளியிட்டார்.



மீத்தேன் மெத்தில் குளோரைடு குளோரோ ஃபார்ம் குளோரோ பிக்ரின் ஃபாஸ்ஜீன்

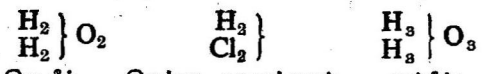
ஹைட்ரோ கார்பன்களை மீதேன் வகையைச் சார்ந்தவை என்றும் கருதலாம். 60ஆம் வருடங்களின் தொடக்கத்தில் C_2H_6 என்னும் சேர்மம் கீழ்க்கண்ட இரண்டு ஐசோமர்களாக விளங்கின என்ற கருத்து நிலவியது.

ஈதல் ஹைட்ரைடு டைமீதைல்

இவ் வாறுக கரிமச் சேர்மங்கள் கனிமச் சேர்மங்களுடன் அவற்றின் பண்புகளில் ஒத்திருக்கின்றன என்று முதலில் கருதப் பட்டது. கனிமச் சேர்மங்கள் இயற்கையில் தானுகக் கிடைக்கும் சேர்மங்கள் ஆகும். ஆயினும் விரைவில் வேதியியல் வல்லுநர்கள் கரிமச் சேர்மங்களின் பண்புகள் அவை எளிய வகைகளைச் சார்ந் திருப்பதாக இல்லை எனக் கண்டறிந்தனர். இத்தகைய ஒரு சேர்மம் கிளசராலாகும். இதன் மூலக்கூறு மூன்று OH தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதைப் போலவே ஒரு மூலக்கூறு கிளைக்கா லும் இரண்டு OH தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. டை

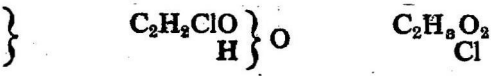
அமீன்கள் இரண்டு அமோனியா மூலக்கூறுகள் இணைந்தவையாகக் காணப்படுகின்றன.

எனவே, கரிமச் சேர்மங்களில் பலவகைப்பட்ட அமைப்புகள் உள்ளன. என்று கருதவேண்டியதாயிற்று.

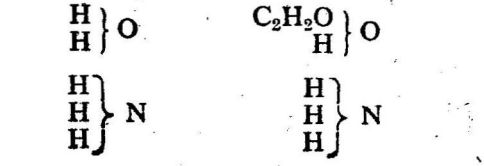


இத்தகைய வகையீடு இருநீர், இரட்டை ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஆகிய வகைகளைச் சார்ந்த கரிமச் சேர்மங்கள் உண்மையில் உள்ளதை நிரூபித்தது. அதாவது இச் சேர்மங்கள் உண்மையில் இல்லாத கனிமச் சேர்மங்களைச் சார்ந்திருக்கின்றன.

புதிய, மற்றும் அதிக சிக்கலான கரிமச் சேர்மங்கள் கண்டு பிடிக்கப்பட்டன. இவற்றை இரு பிரிவுகளாக வகைப்படுத்த வேண்டியதாயிற்று. சான்றாக, குளோரோ அசிடிக் அமிலம் நீர் வகை, மற்றும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வகை ஆகியவற்றிற்கு ஏற்ப விளக்கப்படுகின்றது. இது 'கலப்பு வகையைப்பற்றிய' கோட்பாட்டினைத் தோற்றுவித்தது.



குளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் அமோனியாவுடன் வினைப்பட்டு அமினோ அசிடிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இவ் வமிலம், நீர் அமோனியா கலப்பு வகையைச் சார்ந்தது.



மேற்கூறிய இக் கரிமச் சேர்மங்களின் முன்னோடி மாதிரியாக கனிமச் சேர்மங்கள் எதுவும் இருக்கவில்லை. நீர், ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கலப்பு வகை, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீர்க் கரைசல் அல்ல. (சாதாரண ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம்). அமோனியாவின் நீர்க்கரைசலைப் போலவும் அமினோ அசிட்டிக் அமிலத்தின் பண்புகள் இல்லை. ஆனால், முதலாவதான் அடிப்

படை வகைகள் உண்மையில் இல்லாவிடில், கரிமச் சேர்மங்களின் குறிப்பிட்ட வாய்ப்பாடுகள் அவற்றின் மூலக்கூறுகளின் உண்மையான அமைப்பினைப் பிரதிபலிக்கும் வகையில் உள்ளனவா ? என்ற ஐயம் எழுகிறது.

ஜெர்ஹாட் (Gerhardt) மற்றும் அவரைப் பின்பற்றுபவர்களும் இவ் விஞவிற்கு எதிர்மறையான விடையை அளித்தனர். கரிமச் சேர்மங்களின் குறிப்பிட்ட சில வாய்ப்பாடுகள் அவற்றிற்கு இடையே நிகழும் வேதியியல் மாற்றங்களுக்கு இடையேயுள்ள ஒரு சில பொதுவான ஒற்றுமைகளை விளக்குவதாக உள்ளன. இத்தகைய உருமாற்றங்கள் பல நிகழ்வதால் ஒரே சேர்மம் பல வாய்ப்பாடுகளைப் பெற்றிருக்க முடியும். ஜெர்ஹாட், மற்றும் அவரைச் சார்ந்தவர்களின் கருத்துப்படி ஒரு பொருளின் வேதிப் பண்புகளை அறிந்திருந்தால்மட்டும் அம் மூலக்கூறின் உண்மையான அமைப்பினைக் கண்டறிய முடியாது.

தர்க்க வாதத்திற்கு வழிவகுக்கும் இம் முடிவு மேலும் வலுப் பட்டது. ஏனெனில், வேதியியல் வகைப்பற்றிய கோட்பாடு அதன் வளர்ச்சியின்போது, வேதியியலைக் கருத்துகளின் களஞ்சியமாக ஆக்குவதற்குப் பெரிதும் உதவியது.

அறுபதாம் ஆண்டுகளில் சரியானதொரு கோட்பாட்டின் அடிப்படை அறியப்பட்டது. முதலில் பயன்படுத்திய சமான எடைகளுக்குப் பதிலாக வேதியியல் அறிஞர்கள் உண்மையான அணு எடைகளைப் பயன்படுத்தத் தொடங்கினர். சமான எடைகளுக்குப் பதிலாக தனிமங்களின் இணைத்திறன் கோட்பாடு பயன்படுத்தப்பட்டது. மேலும், 1858—60ஆம் வருடத்தில் ஜெர்மன் நாட்டு தலை சிறந்த விஞ்ஞானி அகஸ்தா கெக்குலே (Auguste Kekule) என்பவரும், ஸ்காட்லாந்து நாட்டு விஞ்ஞானி ஆர்ச்சிபால்டு ஸ்காட் கூப்பர் (Archibald Scott Couper) என்பவரும் கரிம வேதியியலின் ஒரு புதிய கோட்பாட்டினை அடிகோலினர். அவர்கள் கார்பன் அதன் எல்லா சேர்மங்களிலும் நிலையான இணைத்திறனைப் பெற்றிருப்பதை நிரூபித்தனர். ஒரு புதிய வகை, மீத்தேன் வகை என்ற கரிமச் சேர்மங்களின் ஒரு புதிய பிரிவைப் பற்றிக் கூறினர். (கெக்குலே, 1858) மேலும் இவர்கள் சங்கிலிப் பிணைப்புகளை ஏற்படுத்தும் கார்பனின் திறனையும் விளக்கினர். இருப்பினும் ஒன்றோடொன்று தொடர்பற்ற இக் கருத்துகளும் கண்ட விபரங்களும் ஒரு சீரான அறிமுறை அமைப்பினை உருவாக்குவ

தாக அமையவில்லை. அலெக்ஸாண்டர் பட்லராஃப்[1] இப் புதிய கோட்பாட்டினை ஆராய்ந்து வெளியிட்டார்.

10. பட்லராஃபின் வேதியியல் அமைப்புப்பற்றிய கோட்பாடு

இப் புதிய கோட்பாட்டின் அடிப்படைக் கருத்துகளைப் பட்ல ராஃப் 1861ஆம் வருடம் செப்டம்பர் 19ஆம் நாள் ஸ்பேயரில் (Speyer) ஜெர்மானிய நாட்டு இயற்கை அறிவியல் வல்லுநர்கள் மற்றும் இயற்பியல் அறிஞர்கள் ஆகியோர் நிரம்பிய ஒரு கூட்டத் தில் வெளியிட்டார்.

பட்லராஃபின் கருத்தின் அடிப்படைக் கோட்பாட்டினைக் கீழ்க்கண்டவாறு வழங்லாம். 'ஒரு சிக்கலான பொருளின் வேதியி யல் பண்பு அப் பொருளில் உள்ள தனிமப் பகுதிப்பொருளின் தன்மை, அவற்றின் எண்ணிக்கை, வேதியியல் அமைப்பு ஆகிய

[1] அலெக்ஸாண்டர் பட்லராஃப் (Alexander Butlerov) (1828—1886) கசான் பிரதேசத்தில் சிஸ்டோபூல் என்னும் நகரத்தில் பிறந்தார். பள்ளிச் சிறு வனாய் இருந்த காலம் முதற்கொண்டே வேதியியலில் அவருக்கு ஆர்வம் வளர்ந்தது. கல்லூரியில் இந்த ஆர்வம் மேலும் வலுப்பட்டது. கசான் பல்கலைக் கழகத்தில் பேராசிரியர் N ஜினின் (N. Zenin) அவர்களின் மாணவனாயிருந்தபொழுது முதல் ஆராய்ச்சியைத் தொடங்கினார். 1847-ல் ஜினின் செயின்ட் பீட்டர்ஸ்பர்க் கிற்குச் சென்றுவிட்டார். பட்லராஃப் K. கிளாசுக்குக் கீழ் (K. Klaus) பணி புரிந்து ஆராய்ச்சியைத் தொடர்ந்தார். கிளாசின் ஆர்வம் வேதியியலில் மட்டும் முடங்கிக் கிடக்கவில்லை. (ருத்தீனியம் தனிமத்தைக் கண்டறிந்தார்.) ஆனால், பொது வாக அவர் திறமைபெற்றிருந்த இயற்கை அறிவியல் பகுதிகளுக்கும் இக் கோட் பாட்டினை விரிவாக்கினார். பட்லராஃபின் முதல் அறிவியல் புத்தகம் வேதியியலுக்குத் தொடர்பு அற்றதாயிருந்தது. ஆங்கிலத்தில் கீழ்க்கண்டவாறு பெயரிடப்பட்டது: 'Day - Flying Moths of the Volga Don Fauna' அவருக்கு M. Sc., பட்டம் கீழ்க் கண்ட ஒரு வேதியியல் கண்டுபிடிப்புக்காக அளிக்கப்பட்டது. 'கரிமச் சேர்மங் களின்மீது ஆல்மிக் அமிலத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்றவினை' (1851).

1852-ல் கிளாஸ் ஓய்வுபெற்ற பிறகு பட்லராஃப் கசான் பல்கலைக்கழகத்தின் பேராசிரியராகப் பணியேற்றார், அவருக்கு 'இன்றியமையாத எண்ணெய்கள்' (Essential oils) என்ற கண்டுபிடிப்புக்காக D. Sc., பட்டம் மாஸ்கோ சர்வகலாசாலையில் வழங்கப்பட்டது 1857—58-ல் ஜெர்மனி, ஃபிரான்சு ஆகிய நாடுகளில் உள்ள வேதியியல் ஆய்வுக்கூடங்களைப் பார்த்து அறிந்து வருவதற்காக பட்லராஃப் வெளி நாட்டிற்கு அனுப்பப்பட்டார். உர்ட்ஸின் (Wurtz) சோதனைச்சாலையில், அவர் மெத்திலீன் அயோடைடு CH_2I_2 தயாரிக்கும் முறையினையும் அதன் வேதிப் பண்புகளைப்பற்றியும் ஆராய்ந்தார். இந்த ஆய்வினை அவர் மேலும் கசான் சர்வ கலாசாலையில் தொடர்ந்து நிகழ்த்தினார். பட்லராஃப் மெத்திலீன் அயோடைடு காப்பருடன் வினைப்பட்டுக் கிடைப்பது தனித்த மெத்திலீன் உறுப்பு அல்லவென்றும் அது எத்திலீன் ஹைட்ரோ கார்பன் C_2H_4 என்றும் நிரூபித்தார். மெத்திலீன் அயோடைடிலிருந்து ஃபார்மால்டிஹைடின் ஒரு பாலிமரையும் (டையாக்ஸிமெத்தி லீன்) தயாரித்தார். இப் பாலிமரை நீற்றிய சுண்ணாம்புடன் வினைப்படுத்தினால் செயற்கை சேக்கரைப் (சர்க்கரை) பொருளான மெத்திலினிடன் (Methylenitan —1861) என்ற பொருள் உண்டாயிற்று.

பட்லராஃப் கரிம வேதியியலில் அவருடைய விரிவுரைகளுடன் அறிவியலின் கோட்பாட்டுக் கருத்துகளையும் சேர்த்துக் கொண்டார்.

1868-ல் D. மெண்டலீஃப் (D. Mendeleyev) முன்மொழிந்தவாறு பட்லராஃப் செயின்ட் பீட்டர்ஸ்பர்க்கில் உள்ள சர்வகலாசாலையின் பேராசிரிய ராகத் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டார். 1874-ல் ரஷ்யாவின் அறிவியல் அகாடமியின் அங்கத்தினரானார்.

வற்றினுல் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.' ஒரு சிக்கலான பொருளின் ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள எல்லா அணுக்களும் ஒன்றோடொன்று வினைப்படுகின்றன. இவ் வினைப்படும் தன்மை நேராக இணைக்கப் பட்டிருக்கும் அணுக்களுக்கிடையே அதிகமாகவும் மற்ற அணுக் களின்மூலம் இணைக்கப்பட்டுள்ள தனிம அணுக்களுக்கிடையே குறைவாகவும் உள்ளன. ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கள் இணைந்திருக்கும் விதத்திலிருந்து அறியப்படும், இவ் வினையின் பங்கீடு பட்லராஃபினுல் வேதிய அமைப்பு என்றழைக்கப்படுகிறது.

வேதியிய அமைப்பைக் கண்டறிய முடியுமா? இதற்கு முடியும் என்று பட்லராஃப் பதிலளித்தார்:

'வேதியியல் அமைப்பை நிர்ணயிக்கும் திறமை நம்முடைய தற்கால அறிவினுல் உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது'.

கார்பன் சேர்மங்களின் ஐசோமெரிசம்: கரிம வேதியியலில், கனிம வேதியியலைப் போலல்லாமல் ஐசோமெரிசம் அதிக பங்குடையது.

கார்பன் சேர்மங்களில், மேற்கூறியவாறு ஒரே மூலக்கூறு வாய்ப் பாடு ஒரு சேர்மத்தை மட்டும் குறிப்பிடாமல், பௌதிக வேதிப் பண்புகளில் வேறுபட்டுள்ள பல சேர்மங்களுக்குரியதாக இருக் கிறது. இவ் வியற்பாடு வெகு காலத்திற்கு முன்பே கண்டறியப் பட்டுவிட்டது. 1830-ல் பெர்சீலியஸ் (Berzelius) அதற்கு ஐசோ மெரிசம் (Isomerism)[1] என்ப் பெயரிட்டார். கார்பனின் எளிய சேர்மங்களிலும் ஏராளமான ஐசோமர்கள் உள்ளன. சான்றாக $C_4H_8O_2$ என்ற மூலக்கூறு வாய்ப்பாட்டை உடைய, பௌதீக, வேதிப்பண்புகளில் மாறுபட்டு, சில சமயங்களில் பல்வேறு வகை களைச் சார்ந்த இருபது வெவ்வேறு பொருள்கள் கண்டறியப் பட்டன. அவற்றில் சில அமிலங்களாகவும் (ப்யூட்டிரிக் மற்றும் ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலங்கள்), மற்றும் சில நடுநிலைச் சேர்மங் களாகவும் (டைஆக்சேன்) உள்ளன. $C_6H_{12}O_2$ என்னும் வாய்ப் பாடு எண்பது பொருள்களைக் குறிப்பதாக உள்ளது. இம் மாதிரி எண்ணற்ற உதாரணங்கள் உள.

வேதியியல் அமைப்பைப்பற்றிய பட்லராஃபின் கோட்பாடு ஐசோமெரிசத்திற்கு ஒரு சிறந்த விளக்கத்தை அளித்தது.

[1] கிரேக்க சொல் மீரோஸ் (பகுதி) என்பதுடன் ஐசோ என்னும் சொல் சேர்க்கப்படுகிறது. ஐசோ என்னும் சொல் சில பகுதிகள் என்பதைக் காட்டுகிறது. ஐசோமெரிசம் என்பது இதன்மூலம் பெறப்பட்டது.

ஐசோமெரிசம் இயற்பாட்டினை ஆராயும்போது பட்லராஃப் ஒரே இயைபினை உடைய ஐசோமர் மூலக்கூறுகளின் அணுக்கள் மாறுபட்ட விதத்தில் இணைந்திருக்கின்றன என்று காட்டினார். 'இத் தொடர்பின் சில வேறுபாடுகள் (பிணைப்பின் வேறுபாடு) மட்டுமே ஐசோமெரிச இயற்பாடுகளை விளக்க முடியும்.' அதாவது மூலக்கூறிலுள்ள பிணைப்பின் வேறுபாடே ஐசோமெரிசத் திற்குக் காரணமாகும்.

வேதியிய அமைப்பை நிர்ணயிக்கும் அடிப்படை முறைகள் : வகைக்களைப்பற்றிய கோட்பாட்டுக்கு மாறுக பட்லராஃப் ஒரு சேர்மம் அதன் எல்லாப் பண்புகளையும் பெற்றிருக்கும் ஒரே அமைப்பு வாய்ப்பாட்டினைப் பெற்றிருக்கிறது எனக் கூறினார்.

'பொருள்களின் வேதிய அமைப்புகள் அவற்றை தொகுத்து பெறப்படும் முறைகள்மூலம் உறுதிப்படுத்தப்படுகின்றன. இத் தொகுப்பு முறைகள் உயர் வெப்பநிலைகளிலும் நாம் பின்பற்றும் வகையில் சில சூழ்நிலைகளிலும் நிகழ்கின்றன. இவ் வினைகளின் போது வேதிச் சேர்மம் மிக்க சிக்கலானதாக ஆகிறது.' இத் தத்துவம் வேதியியலில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. இச் சூழ்நிலை களில் ஒன்று அல்லது பல பிணைப்புகள் பிளக்கப்படுகின்றன. உறுப்புகளும் தொகுதிகளும் மாற்றியமைக்கப்படுகின்றன. ஆயி னும் அவற்றின் உள்ளமைப்பு அப்படியே இருக்கிறது.

சில குறிப்பிட்ட உதாரணங்கள் : உட்ஸ் வினையின்மூலம் ஹைட்ரோகார்பன்களைத் தயாரித்தல், ஈதரின் வினைகள், எஸ்டர் உண்டாதல் கரிம உலோகச் சேர்மங்களின்மூலம் நிகழும் தொகுப்பு வினைகள், மெலானிக் எஸ்டர்மூலம் நிகழும் தொகுப்பு வினைகள் ஆகியவையாகும்.

'பகுப்பு ஆய்வு வினைகளும் வேதியியல் அமைப்பினைக் கண்டறி வதற்குப் பயன்படுகின்றன. சான்றாக, ஒரு பொருள் திட்ட வட்டமாக சிதைவடையும்போது, அதிலிருந்து பெறப்படும் எளிய பொருட்கள் அல்லது தொகுதிகள் (உறுப்புகள்) சிதை வடைந்த பொருளில் உள்ளன.

இயற்கையில் கிடைக்கும் சேர்மங்களின் அமைப்பினை அறிவ தற்கு முதல்படியாக அச் சிக்கலான சேர்மத்தை முறைப்படி சிதைத்து ஆராயும் வினை பயன்படுத்தப்படுகிறது. இந் நுட்பம் கொழுப்புச் சத்துக்கள், சர்க்கரைப் பொருள்கள், புரோட்டீன் கள், இயற்கை ரப்பர் வைட்டமின்கள், உயிர் எதிரிச் சேர்மங்கள்

(Antibiotics) மற்றும் பல சேர்மங்களின் அமைப்பினை ஆராய்வதற்குப் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

இத் தத்துவங்கள் நிறுவப்பட்டு ஒரு நூற்றாண்டு காலம் ஆகிவிட்ட போதிலும் கரிம வேதியியலின் வளர்ச்சி இவற்றை உறுதிப்படுத்தி மேலும் வளரச் செய்திருக்கிறது. 'மிகக் குறைந்த அளவு மாற்றம்' என்ற தத்துவத்தின் அடிப்படையில் நிகழும் வினைகளுடன் உறுப்புகளின் உள்ளமைப்பில் மாற்றம் ஏற்படுத்தும் சில வினைகளும் நிகழ்கின்றன. இவ்வாறு நிகழும் சில பிறழ்வுகளும் சில விதிகளுக்கு உட்பட்டே இருக்கின்றன.

பட்லராஃப், அவர் காலத்தில் பௌதீக முறைகளே வேதியியல் அமைப்பினை ஆராய்வதற்குப் பயன்படுத்த முடியும் என்று கூற முடியவில்லை. ஏனெனில், இதற்குத் தேவையான அளவீடுகள் பௌதீகத்தில் இல்லை. மேலும் இக் காலத்திலுள்ள நுட்ப முறைகள் பௌதீகத்தில் அப்பொழுது இல்லை. இருப்பினும், பொருள்களின் பௌதீகப் பண்புகளே அவற்றின் அமைப்பினை ஆராய்வதற்குப் பயன்படுத்த முடியும் என்று அவர் முன் கூட்டியே அறிவித்தார். இக் கருத்துகள் அவருடைய 'கரிம வேதியியலுக்கு ஒரு விரிவான அறிமுகம்' (An Introduction to a Comprehensive Study of Organic Chemistry) என்ற அவருடைய புத்தகத்தில் விரிவாகக் கூறப்பட்டுள்ளன.

கரிமச் சேர்மங்களின் ஒளி மற்றும் மின்சாரப் பண்புகள் ஒரு மூலக்கூறில் அணுக்கள் அமைந்திருக்கும் தன்மையை விளக்குவதுடன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்புகளின் வலிவை அளவிட்டுக் கூறி, அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள தூரங்களைத் தனி அலகுகளில் கணக்கிடுவதற்கும் ஏற்ற பல அளவீடுகளைத் தற்கால அறிவியலுக்கு அளித்தது.

நம் ஆய்வின் தொடக்கத்தில் கரிம வேதியியலில் பௌதீக முறைகள் பயன்படும் முறையினைச் சுருக்கமாகத்தான் காண முடியும். இதனை இருமுனைத் திருப்புத்திறன் (Di-pole moment), மூலக்கூறின் ஒளி விலக்கம் (Molecular refraction), தள விளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றுதல் (Rotation of the plane of polarization) ஆகியவற்றைப்பற்றிக் கூறும் பகுதிகளில் விளக்கியுள்ளோம்.

இப் புதிய கோட்பாட்டினைப் பரப்புவதற்கு 'கரிம வேதியியலுக்கு ஒரு விரிவான அறிமுகம்' என்ற புத்தகம் பெரிதும் உதவியது. இதில் பட்லராஃப் கரிமச் சேர்மங்களின் வகைகள் எல்லாவற்றிற்கும் பயன்படும் அவருடைய கோட்பாட்டின் தத்து

வங்களின் சரியான தன்மையை விளக்கும் வகையில் வகையான கருத்துகளை வெளியிட்டார். சில குறிப்பிட்ட வகைகளுக்குப் பயன்படுத்தியபோது பொருளின் உள்ளமைப்பினைக் கண்டறிவத்திற்கு ஒரு திறவுகோலாக அவர் கோட்பாடு விளங்குவதை எடுத்துக்காட்டினார்.

பட்லராஃப் பல புதிய சேர்மங்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளை முன்கூட்டி அறிவித்தார்.

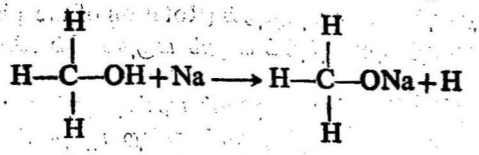
மேலும் அவர் நிகழ்த்திய ஆய்வுகளின்போது அவர் முன்கூட்டி அறிவித்த சில சேர்மங்களைத் தயாரிக்க முடிந்தது. இரு வகை ப்யூட்டேன்களில் இரண்டாவதான ஐசோ ப்யூட்டேன் (1867) மூவிணைய ஆல்க்ஹால்களின் முதல் சேர்மமான ட்ரை மீத்தைல் கார்பினால் (1864) மற்றும் ட்ரை மீதைல் அசிட்டிக் அமிலம் (1872) ஆகியவை இவ்வாறு தயாரிக்கப்பட்ட சில சேர்மங்களாகும்.

V. மார்க்கோனிகாஃப் **(V. Markounikov), A.** சைட்செஃப் **(A. Zaitsev), Y.** வேக்னர் **(Y. Wagnar), A.** பாப்பாஃப் **(A. Popov)** மற்றும் பல அவருடைய சீடர்கள், பட்லராஃப் கோட்பாட்டின்படி கூறப்பட்ட மேலும் பல புதிய சேர்மங்களைத் தயாரித்தனர்.

வேதியியல் சேர்மங்களில் அணுக்களின் முக்கியத்துவம்: அணுக்களின் வேதிப்பண்பு அவற்றின் சிறப்புத்தன்மை ஆகியவை மூலக்கூறுகளில் அவை இணைந்திருக்கும் விதத்தினையும், அவற்றின் தன்மைகளையும் பெரிதும் பொருத்திருக்கின்றன.

மீத்தைல் ஆல்கஹாலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அவற்றின் வீரியத்தன்மையில் பெரிதும் வேறுபடுகின்றன.

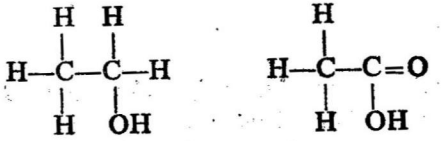
நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணு மட்டுமே உலோக சோடியத்தினால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படுகிறது.



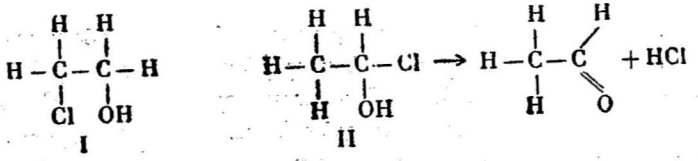
ஹைட்ரஜன் அணுவுடன் நேரடியாகப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் தனிம அணுக்கள் மட்டுமின்றி அதன் பக்கத்திலிருக்கும் அணுக்

ளும் ('மறைமுகமாக பிணைந்திருக்கும் அணுக்கள்') வினையில் பங்கு பெறுகின்றன.

எத்தில் ஆல்கஹாலும், அசிட்டிக் அமிலமும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன; ஆனால், இத் தொகுதிகளி லுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் பண்புகள் வேறுபடுகின்றன. இதற்குக் காரணம் அசிட்டிக் அமிலத்தில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை அடுத்து ஓர் ஆக்ஸிஜன் அணு உள்ளதேயாகும்.



இரண்டு அணுக்கள் ஒன்றோடொன்று மிக நெருக்கமாக இருந் தால் ஒன்றின்மீது மற்றொன்றின் செயல் அதிக அளவு உள்ளது. சான்றாக, அமைப்பு (I) - ஐப் பெற்றுள்ள எத்திலின் குளோரோ ஹைட்ரின் மிக்க நிலையானது. அமைப்பு (II) ஐப் பெற்றுள்ள ஐசோமர் நிலையற்றது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடைத் தானாக விடுவிக்கிறது.



வேதியியலில் மூலக்கூறுகளிலுள்ள அணுக்களுக்கிடையே இவ் வினைவை விளக்குவதற்குப் பல உதாரணங்கள் உள்ளன. அவற்றை நாம் அடிக்கடிக் காண்கிறோம். அணுக்கள் ஒன்றின்மீது மற்றொன் றின் செயல் பட்லராஃப் கோட்பாட்டின் மிக முக்கிய கருத் தாகும்.

இக் கருத்து பட்லராஃப் மற்றும் அவருடைய மாணவர்களால் அவர்கள் அளித்த பல தலைப்புகளில் விளக்கப்பட்டுள்ளது. எனவே, V. மார்க்கோனிகாஃப், D. Sc., (V. Markovnikov) பெற்ற D. Sc., பட்டத்தின் (1869) விளக்க உறைக்கு கீழ்க் கண்டவாறு தலைப்புக் கொடுக்கப்பட்டிருந்தது. 'வேதிச் சேர்மங் களில் அணுக்களுக்கிடையே வினையைக் குறிக்கும் கருத்தினுக்குரிய அளவீடுகள்'. ஹைட்ரோ கார்பனின் இரட்டை பிணைப்பிலுள்ள அணுக்களின் இணைப்பிலுள்ள ஒரு சீரான தன்மை இப் புத்த கத்தில் பிறகு விளக்கப்படுகிறது.

எனவே, பட்லராஃபின் வேதிய அமைப்புப் பற்றிய கோட் பாட்டினைக் கூறும்போது கீழ்க்கண்ட சில கருத்துகளை நாம் நன்கு அறிந்து கொள்ள வேண்டும்.

ஆரம்ப மெய்க்கோள்கள்: 1. அணுக்கள், அவற்றிலிருந் பெறப்படும் மூலக்கூறுகள் ஆகியவை உண்மையில் உளதாயிருக் கின்றன.

2. ஒரு பொருளின் மூலக்கூறுகளின் உள்ளமைப்பினைச் சோதனையின்மூலம் நிறுவலாம்.

கோட்பாட்டின் அடிப்படைக் கருத்துகள்: 3. பொருள்களின் பண்புகள், அவற்றின் இயல்பு மற்றும் அளவியல் இயைபுகள், அவற்றின் மூலக்கூறுகளின் வேதியியல் அமைப்பு ஆகியவற்றின் மூலம் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

4. வேதியியல் உள்ளமைப்பு ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கள் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் விதத்தினைக் காட்டுகிறது. ஒவ்வொரு பொருளுக்கும் அதன் வேதியிய உள்ளமைப்பினை விளக்கும் வகையில் ஒரே ஒரு வாய்ப்பாடு மட்டுமே இருக்கமுடியும்.

5. ஒரு மூலக்கூறின் அணுக்கள் ஒன்றையொன்று பாதிக் கின்றன. நேராக இணைக்கப்பட்டிருக்கும் அணுக்களுக்கிடை யேயுள்ள இடையீடு மிக்க வலிவுள்ளதாகவும் அவ்வாறு நேரிடை யாக இணைக்கப்படாத அணுக்களிடையேயுள்ள இடையீடு (interaction) வலிவற்றதாகவும் உள்ளன.

வேதியிய உள்ளமைப்பினை நிர்ணயிக்கும் முறைகள்: 6. ஒரு பொருளின் வேதியிய உருமாற்றங்களை ஆராய்வதின்மூலம் அதன் வேதியிய உள்ளமைப்பு அறியப்படுகிறது. சாதாரண மென்மை யான சூழ்நிலைகளில் நிகழும் வேதியிய உருமாற்றங்களின்போது தொகுதிகளின் அமைப்பு மாறுவதில்லை. (மிகக் குறைந்த அளவு மாற்றத் தத்துவம்).

7. தனிமங்களின் நிலையான இணைத்திறன், மற்றும் ஒத்த அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்பு (சிறப்பாக C – C) ஆகிய வற்றைப் பற்றிய கோட்பாடுகள் வேதியிய உள்ளமைப்பினை நிறுவுவதற்குப் பெரிதும் உதவுகின்றன.

இக் கோட்பாட்டின்மூலம் தோன்றிய புதிய சாத்தியக் கூறுகள்: 8. படிவரிசை, ஐசோமெரிசம் (homology and isomerism)

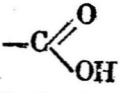
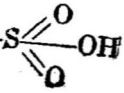
இவற்றைப் பற்றிய சரியான விளக்கம்; புதிய கரிமச் சேர்மங்களைப் பற்றியும் அவற்றின் பண்புகளையும் முன்கூட்டித் தெரிவித்தல்.

9. கரிமச் சேர்மங்களின் பொதுவான அறிவியல் வகையீடு.

வேதியிய பிணைப்புகளின் தன்மையைப்பற்றி நாம் இன்று பெற்றிருக்கும் நுண்ணறிவுத்திறன் அவற்றிலுள்ள ஒரு ஒழுங்கான தன்மை, அவற்றிலிருந்து பெறப்பட்ட பொதுவான முடிவுகள் ஆகியவற்றை ஆதரிக்கும் வகையில் உள்ளது.

11. கரிமச் சேர்மங்களின் வகையீடு

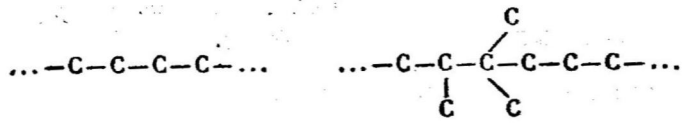
'சில பொருள்களைச் சேர்ப்பதற்கும், வேறு சில பொருள்களைப் பிரிப்பதற்கும் உள்ள அடிப்படைத்தத்துவம் அவற்றின் ஒத்த அல்லது வேறுபட்ட வேதியிய உள்ளமைப்பாக இருந்து, அவற்றின் தன்மை, அவற்றிலுள்ள கூறுகளின் தன்மை, அவற்றின் அளவு, அவற்றிலுள்ள துகள்களின் வேதியிய உள்ளமைப்பு ஆகியவற்றின்மூலம் நிர்ணயிக்கப்படுவதாகவும் இருந்து, இவ்வாறு பெறப்படும் வேதியிய வகையீடு இயல்பானதாக இருக்கும்'. கரிமச் சேர்மங்களை அறிவியல் ரீதியாக வகைப்படுத்துவதற்குப் பட்டராஃபிற்குத் தேவையான கருத்து இதுவேயாகும், எனவே, ஒத்த உள்ளமைப்பிணைப் பெற்ற சேர்மங்களை ஒரே வகையைச் சார்ந்ததாகக் கருதவேண்டும்.

சில வகை எடுத்துக்காட்டான வினைகளில் மிகக் குறைந்த அளவே விணைப்படும் C — C, C — H பிணைப்புகள் மிகவும் வலுக்குன்றியதாக உள்ளன.! இதனால் கரிமச் சேர்மங்களின் வேதியிய பண்பு அவற்றின் மூலக்கூறில், ஹாலஜன், ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் மற்றும் வேறு அணுக்கள் இருப்பதைக் கொண்டு அறியப்படுகிறது. இவ்விதமாக,  மற்றும்  தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்கள் அமிலங்களாகும். — NH_2 தொகுதி ஒரு பொருளுக்குக் காரத் தன்மையை அளிக்கிறது.

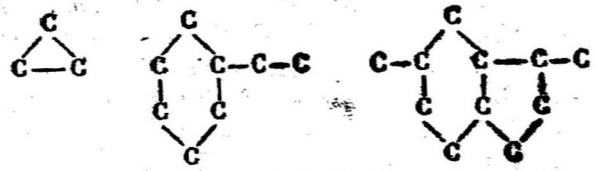
இத்தகைய தொகுதிகள் செயல்படுத் தொகுதிகள் என்று வழங்கப்படுகின்றன. ஒரு சிக்கலான கரிமச் சேர்மத்தில் அதிக நிலையானதும், மிகக்குறைந்த அளவே மாற்றத்திற்கு உள்படுவதுமான பகுதி அதன் ஹைட்ரோகார்பன் (hydrocarbon) பகுதியாகும். அதாவது, சிறப்பாகக் கார்பன் பிணைப்பு அல்லது கார்பனின் கூடமைப்பாகும்.

கார்பன் சங்கிலிப்பிணைப்பு அல்லது கார்பனின் கூடமைப்பின் மூலம், கரிம வேதியியலில் உள்ள மூன்று முக்கியப் பிரிவுகள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

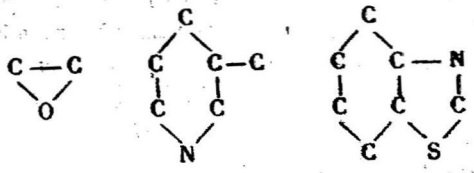
அ. அசைக்ளிக் (அலிஃபாடிக்) சேர்மங்கள்: இச் சேர்மங்கள் இறந்த — நேரான அல்லது கிளைச் சங்கிலித் தொடரில், நேராகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ள கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கின்றன.



ஆ. கார்போ சைக்ளிக் சேர்மங்கள் (Carbo-cyclic Compounds): இவற்றின் மூலக்கூறுகள் வளைய கார்பன் சங்கிலிப் பிணைப்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன:



இ. ஹெட்ரோ சைக்ளிக் சேர்மங்கள் அல்லது பலதரப்பட்ட அணுக்களின் வளைய சேர்மங்கள் (Hetero-cyclic compounds): இவற்றில் கார்பனைத்தவிர வேறு தனிம அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும் வளைய அமைப்புகள் உள்ளன.



மேற்குறிப்பிட்ட மூன்று பிரிவுகளிலும், ஒவ்வொரு பிரிவிலும் உள்ள சேர்மங்கள் தனிப்பட்ட இயல்புகளை உடையன.

ஒவ்வொரு பிரிவிலும் சேர்மங்கள் அவற்றின் செயல்படு தொகுதிகளுக்கேற்ப பல வகைகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

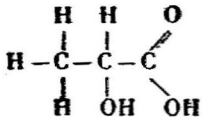
இச் சேர்மங்கள் எல்லாவற்றிலும் மிக எளிய சேர்மங்கள் நிறைவுற்ற (saturated) மற்றும் நிறைவுறுத (unsaturated) வகையைச் சேர்ந்த ஹைட்ரோ கார்பன்களாகும்.

ஹைட்ரோகார்பன்களில் உள்ள ஒன்று அல்லது பல ஹைட்ரஜன் அணுக்களை, வேறு சில அணுக்கள் அல்லது சில அணுத்

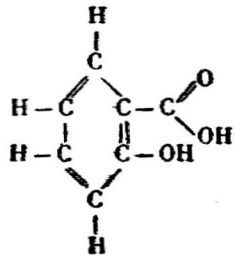
தொகுதிகள்மூலம் பதிலீடு செய்து அதிக சிக்கலான கரிமச் சேர்மங்கள் பெறப்படுகின்றன. இவ்வாறு, பல்வகை ஹைட்ராக்சி சேர்மங்கள் (ஒன்று அல்லது பல OH தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கும் மோனோ அல்லது பாலி ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள்) ஆக்ஸோ சேர்மங்கள் (oxo - compounds) ஆகியவை உண்டாகின்றன. ஆக்ஸோ சேர்மங்கள் C=O தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கும் ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள், — COOH அல்லது கார்பாக்சில் தொகுதியினைப் பெற்றிருக்கும். கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் ஆகியவற்றைக் குறிக்கின்றன.

ஒரு கரிமச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறு பல்வேறு செயல்படு தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கலாம்.

எடுத்துக்காட்டாக ஹைட்ராக்சி அமிலங்களை எடுத்துக் கொள்வோம்.



ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலம் அல்லது லாக்டிக் அமிலம்



ஹைட்ராக்சி பென்சோயிக் அமிலம் அல்லது சாலிசிலிக் அமிலம்

இச் செயல்படு தொகுதிகள் ஒவ்வொன்றும் தங்களுடைய சிறப்பான வேதித் தன்மைகளை நிலைநிறுத்திக் கொள்வதுடன் மற்ற தொகுதிகளையும் பாதிக்கின்றன. இவற்றின் அடுத்துள்ள அணுக்களாலும் பாதிக்கப்படுகின்றன.

உள்ளமைப்பு வாய்ப்பாடுகளால் காட்டப்படும் கரிமச் சேர்மங்களின் அமைப்பிலுள்ள ஒற்றுமை, வேற்றுமைகளின் அடிப்படையில் இச் சேர்மங்களின் வகையீடு நிறுவப்பட்டுள்ளது. ஒரு எளிய ஹைட்ரோகார்பன் சேர்மத்திலிருந்து ஒரு குறிப்பிட்ட சிக்கலான கரிமச் சேர்மம் உண்டாவதையே இவற்றின் வகையீடு குறிக்கிறது.

இச் சிறப்புத்தன்மையைத்தான் ஷாலமரின் (Schorlemmer) கரிம வேதியியலைப் பற்றிய வரையறை விளக்குகிறது. அவர் கரிம வேதியியலை ஹைட்ரோகார்பன்கள் மற்றும் அவற்றின் பெறுதிகளைப்பற்றிய வேதியியல் எனக் குறிப்பிட்டுள்ளார்.

முதல் பிரிவு

கார்பன் அணுக்களை உடைய திறந்த சங்கிலித்தொடர் சேர்மங்கள்

அத்தியாயம் 1

ஹைட்ரோகார்பன்கள்

(Hydrocarbons)

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள்

(Saturated Hydrocarbons)

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் அல்லது பாராஃபின்கள் என்னும் சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகளில் கார்பன் அணுக்கள் ஒற்றைப் பிணைப்புகளால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. கார்பன் அணுக்களை இணைப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படாத இணைத்திறன்கள் ஹைட்ரஜன் அணுக்களால் பூரிதமாக்கப்படுகின்றன.

12. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் படி வரிசை (Homologous Series of Saturated Hydrocarbons)

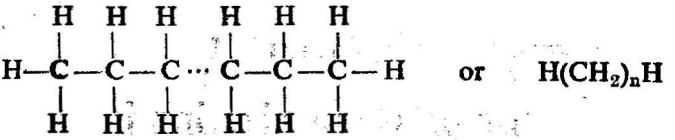
கீழ்க்கண்ட சேர்மங்கள் மிக எளிய, நிறைவுற்ற ஹைட்ரோ கார்பன்களாகும்.

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
மீத்தேன்	ஈத்தேன்	புரோப்பேன்	பியூட்டேன்	பென்டேன்

இவ் வரிசையில் அடுத்து C_6H_{14} (ஹெக்சேன்) C_7H_{16} (ஹெப்டேன்) C_8H_{18} (ஆக்டேன்), C_9H_{20} (நோநென்) முதலிய சேர்மங்களும், அவற்றைத் தொடர்ந்து இன்னும் அதிகச் சிக்கலான சேர்மங்களாகிய $C_{60}H_{122}$ (ஹெக்ஸாகொண்டேன்) மற்றும் $C_{70}H_{142}$ (ஹெப்டா கொண்டேன்) ஆகியவை வருகின்றன. இவ் வரிசையில் வரும் அடுத்தடுத்த சேர்மம் தனக்கு முதலிலுள்ள சேர்மத்திலிருந்து ஒரு CH_2 — தொகுதி அளவு வேறுபடுகிறது.

ஒத்த உள்ளமைப்பினையும் ஒன்று அல்லது பல CH_2 தொகுதிகள் அளவுக்கு வேறுபட்ட இயைபினை உடைய சேர்மங்

கள் படிவரிசைச் சேர்மங்கள் (homologues) என்று அழைக்கப் படுகின்றன. இச் சேர்மங்களே உடைய வரிசைக்குப் படிவரிசை எனப்பெயர். மேற்குறிப்பிட்ட உதாரணம் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் அல்லது பாராஃபின்களின் படி வரிசையைக் குறிப்பதாகும். M—கார்பன் அணுக்களே உடைய ஒரு நேரான சங்கிலித் தொடரைப்பெற்றிருக்கும் ஒரு பூரித ஹைட்ரோகார்பனே எடுத்துக்கொள்வோம்.



இக் கார்பன் அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ளன; இதைத்தவிர, இரண்டு மூனை களிலும் உள்ள கார்பன் அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் மற்றும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இதனால் மொத்த ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை $2n+2$ என்று ஆகிறது. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பொதுவான இயைபினை C_nH_{2n+2} என்ற பொதுவான வாய்ப்பாட்டின்மூலம் குறிப்பிடலாம். அடுத்து வரும் பக்கங்களிலிருந்து கிளை கார்பன் சங்கிலி தொடரைப்பெற்ற நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன் களுக்கும் இவ் வாய்ப்பாடு பொருந்துகிறது என்பது தெளி வாகிறது.

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் மற்றெல்லா ஹைட்ரோ கார்பன்களையும்விட ஹைட்ரஜன் அணுக்களே மிகுதியாகப் பெற்றுள்ளது: ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறிலுள்ள ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் மிக அதிக அளவு சாத்தியமான ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. இதனால், கார்பனின் ஹைட்ரஜனுடன் மிக அதிக அளவு பூரித நிலை எட்டப்படுகிறது. எனவேதான் இச் சேர்மங்கள் நிறைவுற்ற அல்லது பூரித ஹைட் ரோகார்பன்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன.

இவ் வரிசையிலுள்ள ஹைட்ரோகார்பன்களின் பெயர்கள் யாவும் '-ஏன் (-ane)' என்ற ஒரே முடிவுச் சொல்லையே பெற்றி ருக்கின்றன. C_5 சேர்மத்திலிருந்து தொடங்கும் ஹைட்ரோ கார்பன்களின் பெயர்களின் முதல் பகுதி, கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும் கிரேக்க எண்களிலிருந்து பெறப்படு கின்றது. சான்றாக, C_5H_{12} என்னும் ஹைட்ரோகார்பன் பென் டேன் எனவும், C_6H_{14} – ஹெக்ஸேன் எனவும், C_7H_{16} –

ஹெப்டேன், C_8H_{18} – ஆக்டேன், C_9H_{20} – நோநென் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

படிவரிசையிலுள்ள முதலில் வரும் சேர்மத்துடன் ஒரு CH_2 – தொகுதியை சேர்ப்பதின்மூலம் வினையும், மூலக்கூறின் இயைபின் அளவில் ஏற்படும் மாற்றம் வேறுபட்டதொரு பொருளை தோற்றுவிக்கிறது. அளவு பண்பாக மாறும் இயற்பாட்டினைக் குறிக்கும் இயற்கையின் நியதியை விளக்கும் பல சிறந்த விளக்கங்களுள் இதுவும் ஒன்றாகும்.

இவ் விதியினை வேதியியல் முழுவதும் காணலாம். F. ஏன்ஜெல்ஸ் (F. Engels) கீழ்க்கண்டவாறு எழுதினார். 'இயைபின் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்தினால் பொருள்களின் பண்பில் ஏற்படும் மாற்றங்களை விளக்குவதே அறிவியல் பகுதியான வேதியியல் ஆகும்'.

பாராஃபின்களின் படிவரிசையினைப்பற்றி ஆய்ந்து அறிவியல் பெரும் பங்கு C. ஷாலமரை[1] (C. Schorlemmer) சார்ந்ததாகும். பாராஃபின் ஹைட்ரோகார்பன்களின் வரிசையைப்பற்றிய ஷாலமரின் கண்டுபிடிப்பின் முக்கியத்துவத்தைக் குறிப்பிட்டு ஏன்ஜெல்ஸ் கீழ்க்கண்டவாறு கருத்து தெரிவித்தார்; 'பாராஃபின்களைப்பற்றி தற்காலத்தில் நாம் அடைந்திருக்கும் அறிவுக்கு ஷாலமருக்குப் பெரிதும் கடமைப்பட்டிருக்கிறோம். அவர், அவர் காலத்தில் அப்பொழுது தெரிந்திருந்த பாராபின் வரிசையைச் சார்ந்த சேர்மங்களைக் கண்டறிந்து, அவற்றின் ஒரு வகையிலிருந்து மற்றொன்றைப் பிரித்தெடுத்து, அவற்றில் பல சேர்மங்களை முதன் முறையாகத் தூயமுறையில் தயாரித்தார். கோட்பாட்டின்படி இருந்திருக்க வேண்டிய, ஆனால் உண்மையில் அப்பொழுது கண்டு பிடிக்கப்படாத இவ் வரிசையின் பல சேர்மங்கள் அவரால் கண்டு பிடிக்கப்பட்டுத் தயாரிக்கப்பட்டன. எனவே, அவர் தற்கால கரிம வேதியியலை நிறுவியவர்களில் ஒருவராவார்.

[1] காரல் ஷாலமர் (Carl Schorlemmer, 1834—92) ஜெர்மனியில் பிறந்தார். 1858-ல் இங்கிலாந்திற்குச் சென்றார். 1874லிருந்து மான்செஸ்டரில் கரிம வேதியியலின் பேராசிரியராக இருந்தார். ஷாலமர் முதல் சர்வதேச மகாநாட்டில் ஒரு பிரதிநிதியாக இருந்தார். அவர் ஒரு கம்யூனிஸ்ட். F. ஏன்ஜெல்ஸ் (F. Engels) மற்றும் K. மார்க்ஸ் (K. Marx) ஆகியவர்களின் நண்பர்களாக இருந்தார். அவருடைய முக்கியமான ஆராய்ச்சி நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பண்புகள் அவற்றின் தொகுப்பு முறைகள் ஆகியவற்றைப் பற்றியதாகும். அவருடைய ஆய்வுகள் ஈத்தேன் இரு ஐசோமர் வகைகளில் உள்ளது என்ற கருத்தினை முறியடித்தன. இரு ஈத்தேன் ஐசோமர்களும் ஒன்றுதான் என்றும் அவை ஒரே டை மீதைல் CH_3 CH_3 என்றும் ஐயம் திரிபுர விளக்கினார். இக் கோட்பாடு மிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. அவர் கரிம வேதியியலின் சரித்திரத்தில் ஒரு சிறப்பான பங்கையும் பெற்று விளங்குகிறது. ரோஸ்கோவுடன் (Roscoe) சேர்ந்து எழுதப்பட்ட ஷாலமரின் வேதியியல் பாடப் புத்தகங்கள் பிரசித்திபெற்றவை.

13. ஹைட்ரோகார்பன்களின் உறுப்புகள் (ஆல்கைல்கள்) (Hydrocarbon radicals – Alkyls)

ஒரு நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறு ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை இழந்துவிட்டால் எஞ்சியிருப்பது ஓரிணைத்திறனுள்ள உறுப்பு எனப்படுகிறது. இவ் வுறுப்புக்களைத் [1]தனித்த நிலையில் பிரிக்க இயலாது.

ஆனால், உறுப்புகளைப்பற்றிய கருத்து சிக்கலான ஹைட்ரோகார்பன்கள் மற்றும் பல கரிமச் சேர்மங்களின் பெயர்களைக் குறிப்பதற்குப் பயன்படுகிறது. உறுப்புகளின் பெயர்கள் அவை சார்ந்துள்ள நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பெயர்களிலிருந்து ஏன் (ane) என்ற முடிவுச் சொல்லை ஐல் (yl) என்று பதிலீடு செய்து பெறப்படுகிறது.

ஹைட்ரோகார்பன்		உறுப்பு	
CH_4	மீத்தேன்	$-CH_3$	மீத்தைல்
C_2H_6	ஈத்தேன்	$-C_2H_5$	ஈத்தைல்
C_3H_8	புரோப்பேன்	$-C_3H_7$	புரோப்பைல்
C_4H_{10}	ப்யூட்டேன்	$-C_4H_9$	ப்யூட்டைல்
C_5H_{12}	பென்டேன்	$-C_5H_{11}$	அமைல்
C_6H_{14}	ஹெக்ஸேன்	$-C_6H_{13}$	ஹெக்ஸைல்
C_7H_{16}	ஹெப்டேன்	$-C_7H_{15}$	ஹெப்டைல்

இவ் விதிக்கு விலக்காக உள்ள C_5H_{11} உறுப்பின் அமைல் என்ற பெயருக்குக் காரணம் (amyl) எளிய உறுப்புகளின் பெயர்கள் ஹைட்ரோகார்பன்களின் பெயர்களுக்குமுன் அமைந்திருப்பதே ஆகும். இவைகள் ஆல்கஹால்களின் பெயர்களிலிருந்து (மீத்தைல், ஈத்தைல், அமைல்) பெறப்படுகின்றன. இதனால்தான் ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புகள் ஆல்கைல்கள் (alkyls) எனப் பெயரிடப்படுகின்றன.

உறுப்புகளின் பெயர்கள் பல கரிமச் சேர்மங்களின் பெயர்களை அடைவதற்கு அடிப்படையாக உதவுகின்றன.

CH_3I மீத்தைல் அயோடைடு

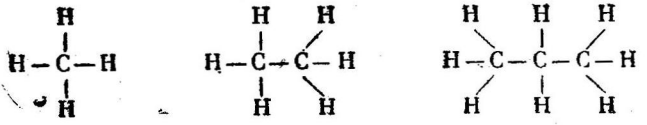
$C_5H_{11}Br$ அமைல் புரோமைடு

$C(CH_3)_4$ டெட்ராமெதில் மீத்தேன் முதலியன

[1] மிகக் குறைந்த ஆயுட் காலமுடைய தனி உறுப்புகளைப் (Free radicals) பற்றிப் பிறகு பார்ப்போம்.

14. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் உள்ளமைப்பு (Structure of Saturated Hydrocarbons)

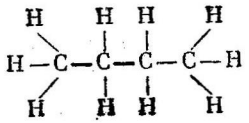
ஆல்கேன்களின் படிவரிசையில் ஒவ்வொரு நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பனும் அதற்கு முந்தைய சேர்மத்திலிருந்து அதிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் ஒன்றை ஒரு மெதில் தொகுதியினால் பதிலீடுசெய்து தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. இம்மு மூலக்கூறுடன் ஒரு மெத்திலீன், CH_2 தொகுதியினைச் சேர்க்கிறது. இவ்வாறாக நாம் மீத்தேனிலிருந்து ஈத்தேனையும் ஈத்தேனிலிருந்து புரோப்பேனையும் அடையலாம்.



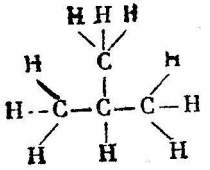
மீத்தேன் ஈத்தேன் புரோப்பேன்

மீத்தேன் மற்றும் ஈத்தேன் மூலக்கூறுகளிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் யாவும் ஒத்த சமான இடத்தில் உள்ளன; இதனால் இந்த ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் எந்த ஹைட்ரஜன் அணுவை மெதில் தொகுதி பதிலீடு செய்கிறது என்று தெரியவில்லை. இது பாராஃபின் படிவரிசையில் உள்ள முதல் மூன்று சேர்மங்கள் ஐசோமர்களைப் பெற்றிருக்கவில்லை என்பதைத் தெளிவாக்குகிறது.

ஆனால், புரோப்பேன் மூலக்கூறிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் யாவும் சமானமானவை அல்ல. முனைக்கார்பன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் நடுவிலுள்ள கார்பனுடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களிலிருந்து வேறுபடுகின்றன. புரோப்பேன் மூலக்கூறில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை மெத்தில் தொகுதியினால் பதிலீடு செய்வது இரு வேறு விதங்களில் நிகழலாம். பதிலிடப்படும் ஹைட்ரஜன் அணு நடுவிலுள்ள கார்பனுடன் இணைந்திருப்பதாகவோ அல்லது முனைக் கார்பனுடன் இணைந்திருப்பதாகவோ இருக்கலாம். பிற்பட்ட வகையில் பதிலீட்டுவினை நார்மல் (normal) ப்யூட்டேனைக் கொடுக்கிறது.

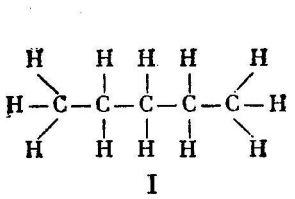


நடுவிலுள்ள கார்பனுடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணு பதிலிடப்பட்டு ஐஸோப்யூட்டேன் (isobutane) உண்டாகிறது.



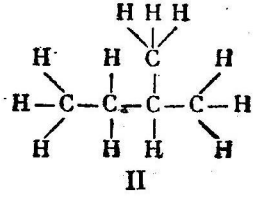
இவ்விரு சேர்மங்களின் இயையும் ஒரே வாய்பாடான C_4H_{10} என்பதால் குறிக்கப்படுகிறது. எனவே, நார்மல் ப்யூட்டேனும், ஐஸோப்யூட்டேனும் ஐசோமெர்களாகும். ப்யூட்டேனின் ஐஸோமெரிசம் பட்லராஃபிஞல் (Butlerov) கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. அவர் 1867-ல் ஐசோப்யூட்டேனைத் தொகுத்துத் தயாரித்தார்.

நார்மல் ப்யூட்டேனின் மூலக்கூறில் இரு வகை ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உள்ளன; ஒரு வகை ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், சங்கிலித் தொடரின் இரு கோடிகளிலும் சமச்சீராக அமைந்துள்ள CH_3 தொகுதிகளைச் சார்ந்தவை. மற்றொரு வகை ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் சங்கிலித் தொடரின் மையத்திலுள்ள CH_2. தொகுதிக் குரியவையாகும். நார்மல் ப்யூட்டேனிலிருந்து C_5H_{12} என்ற இயைபினை உடைய, நார்மல் பென்டேன், ஐஸோபென்டேன் என்ற இரு ஐசோமெர்களைப் பெறமுடியும் :



I

நார்மல் பென்டேன்

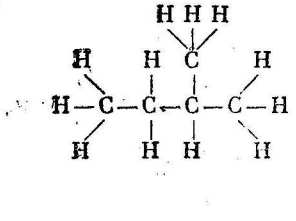


II

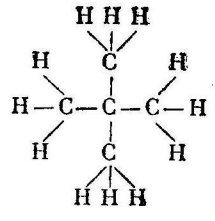
ஐசோபென்டேன்

ஐசோப்யூட்டேன் மூலக்கூறிலும் இவ்வாறே இரு வகையான ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உள்ளன; அவற்றில் ஒன்பது ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஒரே மாதிரியாக அமைந்துள்ள CH_3 தொகுதிகளுக்கு உரியனவாகவும் பத்தாவது ஹைட்ரஜன் அணு அதன் இடத்தில் வேறுபட்டும் அமைந்துள்ளன. எனவே, ஐசோப்யூட்டேனிலிருந்தும் இரு ஹைட்ரோகார்பன்களை நாம் பெறமுடியும்.

மேற்குறிப்பிட்ட நான்கு உள்ளமைப்பு வாய்பாடுகளில் இரண்டு (II மற்றும் III) முழுவதும் ஒரே மாதிரியாக உள்ளன.



III
ஐசோபென்டேன்



IV
டெட்ராமெத்தில் மீத்தேன்

C_5H_{12} என்ற இயைபினை உடைய ஹைட்ரோகார்பனுக்கு மூன்று ஐசோமர்கள் சாத்தியமாக உள்ளன: நார்மல் பென்டேன், ஐசோ பென்டேன் மற்றும் டெட்ராமெதில் மீத்தேன் கடைசி ஐசோ மரான டெட்ராமெதில் மீத்தேனுக்கு இப் பெயர் வரக்காரணம், இச் சேர்மம் மீத்தேன் CH_4-ல் உள்ள எல்லா ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும் மெத்தில் தொகுதிகளினால் பதிலீடு செய்து பெறப் படுகிறது என்பதே ஆகும். இவ் வரிசையிலுள்ள தாழ்ந்த சேர்மங் களிலிருந்து உயர்ந்த சேர்மங்களுக்கு நகரும்பொழுது அறியப் பட்ட சாத்தியமான ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கை வேகமாக அதிகரிக்கிறது:

மூலக்கூறிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
மூலக்கூறிலுள்ள ஐசோமர் களின் எண்ணிக்கை	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	355	803

இப் பத்தியில் உள்ள உள்ளமைப்பு வாய்பாடுகள் மூலக் கூறிலுள்ள அணுக்கள் யாவும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் விதத்தினை விளக்குகிறது. மற்றொரு முறையில் அமைப்பு வாய்பாடுகளை எழுதும்பொழுது கரிம வேதியியலில் கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையில் உள்ள பிணைப்புகள் சிறிய [1]கோடுகளால் காட்டப்படு கின்றன.

கார்பன் கிளைச் சங்கிலித்தொடரைப் பெற்றிராத ப்யூட்டேன் மற்றும் பென்டேன் ஆகிய சேர்மங்கள் இயல்பான அமைப்பினை

[1] பழைய கருத்துப்படி பிணைப்புகளைக் குறிப்பதற்குச் சில சமயங்களில் சிறிய கோடுகளுக்குப் பதிலாக புள்ளிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. உதாரணம் $CH_3 \cdot CH_3$.

(நார்மல் அமைப்பு - normal structure) உடைய சேர்மங்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன ; மாறுக, கிளைச் சங்கிலித்தொடர்

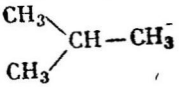
ஈத்தேன் CH_3-CH_3

புரோப்பேன் $CH_3-CH_2-CH_3$

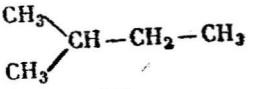
ப்யூட்டேன் $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

பென்டேன் $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

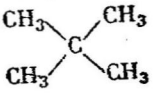
ஐசோப்யூட்டேன்



ஐசோபென்டே

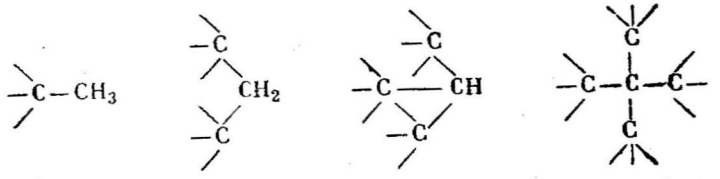


டெட்ராமெதில் மீத்தேன்



சேர்மங்கள் ஐசோ அமைப்பினை (iso structure) பெற்றவை ஆகும். ஐசோப்யூட்டேனும் ஐசோபென்டேனும் ஐசோ அமைப்பினை உடைய சேர்மங்களுக்குச் சான்றுகளாகும்.

ஒரு கார்பன் அணுவுடன்மட்டும் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் அணு ஓரிணைய (primary) அணு எனவும் இரு வேறு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் அணு ஈரிணைய (secondary) அணு எனவும், மூன்று கார்பன் அணுக்களுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் அணு மூவிணைய (tertiary) அணு எனவும் நான்கு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள அணு (quaternary) குவாட்டர்நெரி கார்பன் அணு எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.



ஓரிணைய (Primary) ஈரிணைய (Secondary) மூவிணைய (Tertiary) குவாட்டர்நெரி (Quaternary)

மேற்கூறிய உதாரணங்களில் ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய கார்பன் அணுக்கள் அச்சு எழுத்துகளில் குறிக்கப்பட்டுள்ளன.

இயல்பான அமைப்பினை உடைய ஹைட்ரோகார்பன்களின் மூலக்கூறுகளில் ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய கார்பன் அணுக்கள்

மட்டுமே உள்ளன. ஐசோ அமைப்பினை உடைய சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகள் மூவிணைய மற்றும் குவாட்டர்நெரி கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கின்றன. ஐசோப்யூட்டேன் மூலக்கூறில் உள்ள மூவிணைய கார்பன் அணு மூன்று மற்ற கார்பன் அணுக்களுடன் இணைவதற்கு மூன்று இணைத்திறன்களையும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுடன் இணைவதற்கு ஒரு இணைத்திறனையும் பயன்படுத்துகின்றது. மற்ற மூன்று கார்பன் அணுக்களில் ஒவ்வொன்றும் மூவிணைய கார்பன் அணுவுடன் இணைவதற்கு ஒரு இணைத்திறனையும் மற்றும் எஞ்சியுள்ள இணைத்திறன்களை மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் இணைவதற்கும் பயன்படுத்துகின்றன ; இதனால், ஐசோப்யூட்டேன் மூலக்கூறு ஒரு மூவிணைய கார்பன் அணுவையும் மூன்று ஓரிணைய கார்பன் அணுக்களையும் பெற்றிருக்கின்றன.

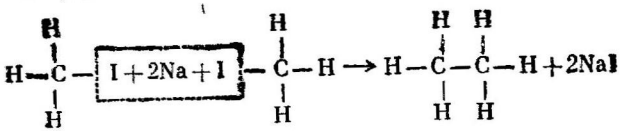
15. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் இயற்கையில் கிடைக்கும் விதமும் அவற்றின் தயாரிக்கும் முறையும் (Natural occurrence of Saturated Hydrocarbons and their Preparation)

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் இயற்கையில் பெரிதும் மலிந்து கிடைக்கின்றன. மீத்தேன் இயற்கை வாயுவின் அடிப்படைக் கூறாகும். இவ் வியற்கை வாயு தொழிற்சாலை மற்றும் வீட்டுத் தேவைகளுக்குப் பெரிதும் பயன்படுகிறது. இயற்கை வாயு மீத்தேனைத் தவிர, பாராஃபின் வரிசையிலுள்ள மற்ற தாழ்ந்தபடி வரிசைச் சேர்மங்களையும் சிறிய அளவுகளில் பெற்றிருக்கின்றது. மீத்தேன் சதுப்பு நிலங்களின் அடியிலும் நிலக்கரிச் சுரங்கங்களிலும் வெளியிடப்படுகிறது ; மரம், நிலக்கரி ஆகியவற்றின் உலர்ந்த காய்ச்சி வடித்தல் முறையின்மூலமும் அஃது உண்டாக்கப்படுகிறது.

சிலவகை பெட்ரோல் எண்ணெய்களில் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் மிகுதியாக உள்ளன. திண்ம நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் நிலக்கீல்கள் (bitumens), புகைக்கீல்கள் அல்லது கருங்காரை (asphalts), மற்றும் மெழுகுத்திரி - மின்காப்பு ஆகியவற்றில் பயன்படும் புதை படிவ அரக்குப்பொருள் (ozocerite) ஆகியவற்றில் முக்கியக் கூறுகளாக உள்ளன. சிறப்பான ஆய்வுகளின்மூலம் கண்டறிந்த கருத்துகள் மிக அதிக அளவு மீத்தேன் வளிமண்டலத்திலுள்ள பெரிய கோள்களான வியாழன் (Jupiter), சனி (Saturn), விண்மக்கோள் (Uranus), கதிரவனைச் சுற்றி ஓடும் எட்டாவது கோள் சேண்மம் (Neptune) ஆகியவற்றில் கிடைக்கின்றன என்று காட்டின.

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களைச் சோதனைச் சாலையில் தயாரிக்கும் முறைகளில் மிகச் சிறந்தது. 1854-ல் கண்டுபிடிக்கப் பட்ட [1]உட்ஸ் வினையாகும் (Wurtz reaction). இவ் வினையில் ஆல்கைல்ஹாலிடுகள் உலர்ந்த சோடிய உலோகத்துடன் ஈத்தரின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தப் படுகின்றன. இரு உதாரணங்கள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

ஈத்தேன் C_2H_6 என்னும் சேர்மம் உலோக சோடியத்தை மெத்தில்அயோடைடுடன் ஈத்தர் ஊடகத்தில் வினைப்படுத்திப் பெறப்படுகிறது.



இரு சோடியம் அணுக்கள் இரு மூலக்கூறுகள் மெத்தில் அயோடைடின் ஒவ்வொன்றிலிருந்தும் ஓர் அயோடின் அணுவை விலக்குகின்றன. இஃது, கார்பன் அணுக்கள் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு தனித்த இணைத்திறனைத் தோற்றுவித்து, பிறகு ஒரு மூலக்கூறு ஈத்தேனை உண்டாக்குவதன்மூலம் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவின் இணைத்திறனையும் பூர்த்திசெய்கிறது.

இவ் வினையின் இப் பொதுவான மாதிரி சில சேர்மங்களில் சிக்கலாக உள்ள வினைவழி முறையினை விளக்கவில்லை. P. ஷாரிஜின் (P. Shorygin) மற்றும் பல வேதியியல் வல்லுநர்களின் ஆய்வுகள் உட்ஸ் வினையில் சோடியம் முதலில் ஹாலஜனைப் பதிலீடுசெய்கிறது எனவும் இதன் பிறகு உண்டாகும் சோடியம் பெறுதி ஆல்கைல் ஹாலிடுடன் வினைப்படுகிறது என்றும் காட்டினர்.

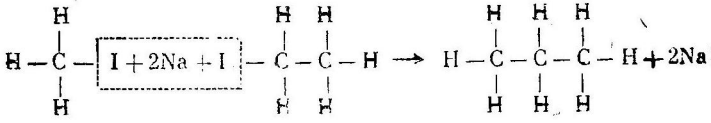
$$CH_3I + 2Na \longrightarrow NaI + CH_3 - Na$$
$$CH_3 - Na + I - CH_3 \longrightarrow NaI + CH_3 - CH_3$$

புரோப்பேன் C_3H_8, மெத்தில்அயோடைடு மற்றும் எத்தில் அயோடைடு கலவையை உலோக சோடியத்துடன் வினைப்படுத்திப் பெறப்படுகின்றது[2].

[1] சார்லஸ் அடால்ஃப் உட்ஸ் (Charles Adolphe Wurtz) (1817—84) ஒரு ஃபிரென்ச் வேதியியல் நிபுணராவார். அவர் கரிம வேதியியலில் பெரும் ஆய்வுகளை நிகழ்த்தியிருக்கிறார். உலோக சோடியத்தின் ஹாலஜன் பெறுதிகளுடன் வினைப் படுத்தி நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களைத் தொகுக்கும்முறை ஒன்றினைக் கண்டு பிடித்தார். கொழுப்பு அமிலங்களைத் தயாரித்து கண்டறிவதற்கு சில வினைகளை அறிவித்தார். 1859-ல் உட்ஸ்-டை-ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்களின் முதல் மாதிரி சேர்மமாகிய எத்திலீன் கிளைகாலைத் தயாரித்தார். ('இரட்டை நீர் வகை')

[2] இரு மூலக்கூறுகள் மீதைல்அயோடைடிலிருந்து ஈத்தேனையும் இரு மூலக் கூறுகள் எதில் அயோடைடிலிருந்து ப்யூட்டேனையும் இவ்வினை கொடுக்கிறது.

கிடைக்கும் ஹைட்ரோகார்பன்களின் அமைப்பினை நிறுவு வதற்கும் உட்ஸ் வினையைப் பயன்படுத்த முடியும். மேற்கூறிய



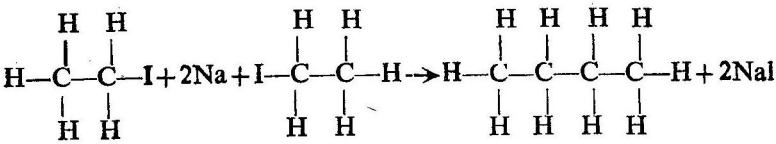
புரோப்பேன்

வாறு, சாதாரண சூழ்நிலைகளில் நிகழும் வேதிய வினைகளில் உறுப்புகளின் அமைப்பு மாறுமல் இருக்கிறது. எனவே, ஹைட்ரோகார்பன்களின் அமைப்பு வினைக்குத் தேர்ந்தெடுக்கப் படும் ஆல்கைல்ஹாலைடின் அமைப்பிலிருந்து அறியப்படுகிறது.

ப்யூட்டேனின் அமைப்பை நிறுவும் முறை இதற்கு ஓர் ாரணமாக அமையலாம்.

முன்கூறியவாறு ப்யூட்டேனுக்கு C_4H_{10} இரு ஐசோமர்கள் தெரிந்துள்ளன: நார்மல்ப்யூட்டேன் மற்றும் ஐசோப்யூட்டேன். முன்னது ஒரு வாயு. இதனை—0·5°-ல் திரவமாக்கலாம். பின்னது ஒரு வாயுவைப்போல் இருப்பினும் — 11·7° வெப்பநிலையிலேயே திரவமா

எத்தில்அயோடைடுடன் சோடியத்தை வினைப்படுத்தினால் நார்மல்ப்யூட்டேனின் அமைப்பினை உடைய ஒரு ஹைட்ரோ கார்பன் கிடைக்கிறது:



சோதனைகளிலிருந்து அதன் கொதிநிலை — 0·5°-ல் என்று அறியப்படுகிறது. எனவே 11·7° திரவமாகும் ஹைட்ரோகார்பன் ஐசோப்யூட்டேனின் அமைப்பைப் பெற்றிருக்கவேண்டும்.

16. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பௌதிகப் பண்புகள் (Physical Properties of Saturated Hydrocarbons)

சில நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பௌதிகப் பண்பு களின் அட்டவணை 1-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 1. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பௌதிகப் பண்புகள்

ஹைட்ரோகார்பன்	வாய்ப்பாடு	சாதாரண வெப்ப நிலையில் பௌதிகநிலை	வெப்பநிலை, °சென்டிகிரேடு		நீர்ம நிலையில் அடர்த்தி
			உருகுநிலை	கொதிநிலை	
மீத்தேன்	CH_4	வாயு	−182·5	−161·6	0·416 (−161·6°)
ஈத்தேன்	C_2H_6	வாயு	−183·3	−88·6	0·5462 (−88·6°)
புரோப்பேன்	C_3H_8	வாயு	−187·6	−42·1	0·5824 (−42·1°)
n-ப்யூட்டேன்	C_4H_{10}	வாயு	−138·3	−0·5	0·5788 (20°)
ஐசோப்யூட்டேன்	C_4H_{10}	வாயு	−159·6	−11·7	0·5592 (20°)
n-பென்டேன்	C_5H_{12}	திரவம்	−129·8	36·07	0·6264 (20°)
ஐசோபென்டேன்	C_5H_{12}	திரவம்	−159·9	27·9	0·6199 (20°)
டெட்ராமெத்தில்மீத்தேன்	C_5H_{12}	வாயு	−16·6	9·5	0·613 (0°)
n-ஹெக்ஸேன்	C_6H_{14}	திரவம்	−95·3	68·7	0·6594 (20°)
n-ஹெப்டேன்	C_7H_{16}	திரவம்	−90·6	98·5	0·6838 (20°)
n-ஆக்டேன்	C_8H_{18}	திரவம்	−56·8	125·7	0·7028 (20°)
n-நோநென்	C_9H_{20}	திரவம்	−53·6	150·8	0·7179 (20°)
n-டெக்கேன்	$C_{10}H_{22}$	திரவம்	−29·7	174·0	0·7298 (20°)
n-பென்டாடெக்கேன்	$C_{15}H_{32}$	திரவம்	10	270·5	0·7658 (20°)
n-ஹெக்ஸாடெக்கேன்	$C_{16}H_{34}$	திண்மம்	18	287·1	0·7749 (20°)
n-ஈகோஸென்	$C_{20}H_{42}$	திண்மம்	36·4	309·7	0·7777 (37·4°)
n-ஹெக்ஸாகொன்டேன்	$C_{60}H_{122}$	திண்மம்	99	250 (0·00001 மி.மீ.-ல் மெர்குரி)	0·7203 (190·6°)
n-ஹெப்டாகொன்டேன்	$C_{70}H_{142}$	திண்மம்	105·2	300 (0·0001 மி.மி.-ல் மெர்குரி)	—

முதல் ஐந்து ஹைட்ரோகார்பன்களும் பென்டேன் ஐசோமர்களில் ஒன்றுன டெட்ராமெதில்மீத்தேனும் சாதாரண வெப்ப நிலையில் வாயுக்கள் என்று கண்டறியப்படுகிறது; இவற்றைத் தொடர்ந்து நீர்மங்களும் $C_{16}H_{34}$ சேர்மம் முதல் எல்லா ஹைட்ரோகார்பன்கள் திண்மங்களாகவும் இருக்கின்றன. மூலக் கூறிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிப்புக்கு ஏற்றவாறு சேர்மங்களின் அடர்த்தி உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலை ஆகியவை அதிகரிக்கின்றன. நேரான சங்கிலித் தொடரை உடைய ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஐசோமர்களைக் காட்டிலும் கிளைச் சங்கிலித்தொடரைப்பெற்ற நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் குறைந்த கொதிநிலையைப் பெற்றிருக்கின்றன. மாறுக, உருகு நிலைகள் கிளை கார்பன் சங்கிலித்தொடர் சேர்மங்களில் அதிக மதிப்பைப் பெற்றிருக்கின்றது. சான்றுக, $(CH_3)_3C—C—(CH_3)_3$ என்ற வாய்பாட்டினை உடைய ஆக்டேன்ஐசோமர்களில் ஒன்று $100·6°$ வெப்பநிலையில் வருகிறது. நார்மல்ஆக்டேனின் $CH_3\,(CH_2)_6\,CH_3$. உருகுநிலை $56·8°$ ஆகும். இது $157·4°$ குறைவாக உள்ளது.

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் வரிசையில் மூலக்கூறு எடைகளின் அதிகரிப்பு, உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைகளை உயரச் செய்கின்றன.

ஒத்த அமைப்பினை உடைய ஹைட்ரோகார்பன்களை ஒப்பிடும் போது மட்டுமே இவ் விதி பயன்படுகிறது.

மீத்தேன் மற்றும் ஈத்தேன் ஆகியவை மணமற்றவை. திரவ ஹைட்ரோகார்பன்கள் குறிப்பிட்ட மணமுடையவை; உயர் ஹைட்ரோகார்பன்கள் மணமற்றவை.

ஹைட்ரோகார்பன்கள் யாவும் நீரில் கரைவதில்லை; அவற்றின் அடர்த்தி ஒன்றைவிடக் குறைவு.

17. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் வேதிப் பண்புகள் (Chemical Properties of Saturated Hydrocarbons)

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஒரு சிறப்புத் தன்மை அவற்றின் வேதியிய மந்தத் தன்மையாகும். அதாவது, சாதாரண வெப்பநிலையில் அவைகள் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைவதில்லை. அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடனும், வேறு பல வீரிய கரணிகளுடன் இவை வினைப்படுவதில்லை. இத் தன்மை இவற்றின் பெயருக்கேற்ப அமைந்துள்ளது: பாரஃபின்கள் என்ற லத்தீன்

சொல்லுக்கு 'மிகக் குறைந்த நாட்டம்' (least affinity) அல்லது குறைந்த வீரியத் தன்மை என்று பொருள். இருப்பினும், அவைகள் எளிதில் குளோரின் மற்றும் புரோமின் ஆகியவற்றுடன் வினைப்பட்டு அவற்றின் ஹாலஜன் பெறுதிகளைக் கொடுக்கின்றன. மங்கலான சூரிய ஒளியில் சாதாரண வெப்பநிலைகளிலும் இவ் வினைகள் நிகழ்கின்றன.

மீத்தேன் குளோரினுடன் வினைப்படும்போது ஒரு குளோரின் அணு மீத்தேனிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை விலக்குகிறது. மற்றொரு குளோரின் அணு ஹைட்ரஜனின் இடத்தை எடுத்துக் கொள்கிறது. இவ் வினையின்போது மெத்தில்குளோரைடும் ஹைட்ரஜன்குளோரைடும் உண்டாகின்றன.

$$CH_3\boxed{H + Cl} - Cl \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

மெத்தில் குளோரைடு

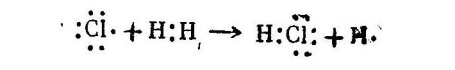
தனி உறுப்புகள் பங்குபெறும் வினைகள் : சாதாரண வெப்ப நிலையில், வாயு நிலையிலுள்ள குளோரினும் ஹைட்ரஜனும் இருளில் மிக மெதுவாக வினைப்படுகின்றன. வினையினை ஊக்குவிப்பதற்கு இவ் வாயுக் கலவையை சூடுபடுத்தவேண்டும்; அல்லது நல்ல ஒளியில் வினையை நிகழச் செய்யவேண்டும். இச் சூழ்நிலைகளில் குளோரின் மூலக்கூறுகள் வெப்ப அல்லது ஒளி ஆற்றலை உட்கொண்டு சிதைவடைந்து தனி உறுப்புகள் அல்லது அணுக்களைத் தோற்றுவிக்கின்றன. ஓர் உறுப்பு ஒற்றைப் படை

$$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

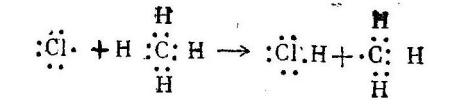
எண்ணிக்கையுள்ள எலெக்ட்ரான்களைப் (இணையா எலெக்ட்ரானை) பெற்றிருக்கிறது. இது மின்னேற்றமற்றது. அதாவது, இது ஒரு அயனியல்ல. உறுப்புகள் பங்குபெறும் வினைகள் 'உறுப்புகளின் வினைகள்' (radical reactions) எனப் பெயர்பெறுகின்றன. அணுக்கள் அல்லது உறுப்புகள் திரும்ப இணைந்து, ஆற்றலை வெளியிட்டு குளோரின் மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன. அல்லது அவை ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறினுடன் வினைப்படலாம். குளோரின் அணு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறினைப் பிளந்து, HCl மூலக்கூறையும், தனி ஹைட்ரஜன் அணுவையும் உண்டாக்குகிறது.

இவ்வாறு உண்டாகும் அணுநிலை ஹைட்ரஜன் குளோரின் மூலக்கூறினைத் தாக்கி ஹைட்ரஜன்குளோரைடு மூலக்கூறையும்,

அணு நிலையிலுள்ள குளோரினையும் தோற்றுவிக்கிறது. இது ஒரு சங்கிலித் தொடர்வினையை உருவாக்கி ஒரு வெடிச்சத்தத்தை ஏற்படுத்துகிறது.



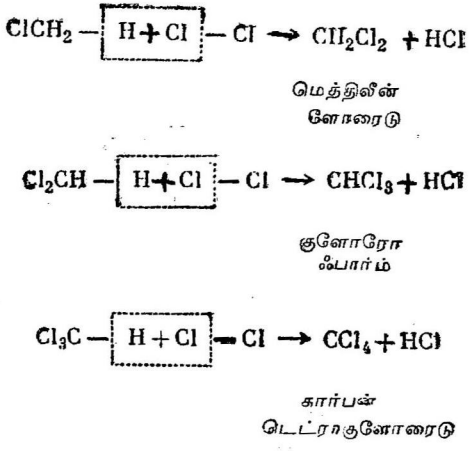
குளோரின் இவ்வாறே மீத்தேன்போன்ற நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களுடன் வினைப்படுகிறது. ஒரு தனி குளோரின் அணு மீத்தேன் மூலக்கூறிலிருந்து ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை வெளியேற்றி, HCl மூலக்கூறையும் தனி மெத்தில் உறுப்பையும் உண்டாக்குகிறது:



குளோரின், ஹைட்ரஜன் இவற்றுக்கிடையேயுள்ள வினையைப் போல் இவ் வினையும் ஆற்றலை உண்டாக்குகிறது. இதனால் தானாகவே ஊக்குவிக்கும் ஒரு வினை உருவாகி, வாயுக் கலவையை வெடிக்கச் செய்கிறது. பொதுவாக ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புகள், சிறப்பாக மீத்தைல் உறுப்பு ஒரு வினாடியிலும் மிகக் குறைந்த நேரத்திற்கே வாழ்வுள்ளவை. அவைகள் குளோரின் ஏற்றத்தைத் தூண்டுவித்து, குளோரினுடன் வினைப்படலாம்; அல்லது மீண்டும் இணையலாம். உறுப்புகள் மற்றோர் உறுப்புகளுடன் சேரும்போதோ அல்லது அவைகள் உள்ள பாத்திரத்தின் சுவற்றுடன் மோதும்போதோ அல்லது மாசுகளை அவற்றுடன் சேர்க்கும்போதோ, உறுப்புகள் பங்குபெறும் சங்கிலித் தொடர் வினைகள் தடைப்படுகின்றன.

சங்கிலித் தொடர் வினை வழி முறைகளைப்பற்றிய N. செமியனோஃப் (N. Semyonov) மற்றும் அவருடைய மாணவர்களின் கண்டுபிடிப்பு ஒளி வேதியிய இயற்பாடுகள், ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைகள், பல படியாக்கல் வினைகள் ஆகியவற்றை நாம் நன்கு புரிந்துகொள்வதற்குப் பெரிதும் உதவியது.

மெத்தில்குளோரைடு உண்டாவதுடன், மேலும் ஒரு ஹைட்ரஜன் குளோரினால் பிரதியிடப்பட்டு வேறு பல சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன :



மீத்தேனும், குளோரினும் நேரான சூரிய ஒளியில் வெடிச் சத்தத்துடன் வினைப்பட்டு, ஹைட்ரஜன் குளோரைடையும் கார்பனையும் உண்டாக்குகின்றன.

$$CH_4 + 2Cl_2 \longrightarrow 4HCl + C$$

கரிமச் சேர்மங்களில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை பதிலீடு செய்யும் குளோரினின் திறன் 1793-ல் ரஷ்ய அகாடமியைச் சேர்ந்த T. லோவிட்ஸ் (T. Lovits) என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. அவர் குளோரோ அசிடிக் அமிலங்களைத் தயாரிக்கும்போது இதனைக் கண்டறிந்தார். சென்ற நூற்றாண்டின் முப்பதாம் வருடங்களில் ஃபிரென்சு விஞ்ஞானி டூமாஸ் (Dumas) என்பவராலும் இது அறியப்பட்டது.

சாதாரண வெப்பநிலையில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களுடன் வினைப்படுவதில்லை; இலேசாக சூடு படுத்தினால், புகையும் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் ஹைட்ரோகார்பன் களுடன் வினைப்பட்டு சல்ஃபானிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன. சல்ஃபானிக் அமிலத் தொகுதி ஏற்றம், CH தொகுதியினைப் பெற்றிருக்கும் ஐஸோ அமைப்பினை உடைய நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களில் எளிதில் நிகழ்கிறது.

உயர் வெப்ப நிலைகளில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றியாக வினைப்பட்டு ஹைட்ரோகார்பன்களை கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடாகவும், நீராகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றுகின்றன.

தொழிற்சாலையில் சல்ஃபோகுளோரினேற்ற (Sulphochlorination) வினை சல்ஃபோ பெறுதிகளைப் பெறுவதற்குப் பெரிதும் பயன்படுகிறது. சல்ஃபர்-டை-ஆக்ஸைடு, குளோரின் ஆகியவை சம அளவில் கலந்திருக்கும் ஒரு கலவை, நார்மல்

அமைப்பினையுடைய ஹைட்ரோகார்பன்களை அதிக அளவைப் பெற்றிருக்கும். கெரோசினில் கரைந்த பெற்ரேலியத்தின் வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. குறைந்த அலை நீளமுடைய ஒளியினை (ஊதா, புற ஊதா) வெளிவிடும் பாதரச ஆவி விளக்குகளினால் இக் கலவை ஒளியூட்டப்படுகிறது. இவ் வொளியூட்டம் குளோரின் மூலக்கூறுகளைச் சிதைத்து குளோரின் அணுக்களை உண்டாக்குகிறது. இவை வினையினைத் தோற்றுவிக்கின்றன.

$$R-CH_3 + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + R-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-Cl$$

இவ் வினை கொழுப்பு சல்ஃபானிக் அமில குளோரைடுகளைக் கொடுக்கின்றது. இச் சேர்மங்கள் மாசுகள் அகற்றும் பொருள்களைத் (detergents) தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன.

நைட்ரிக்அமிலம் சாதாரண வெப்பநிலையில் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களுடன் வினைப்படுவதில்லை. சூடுபடுத்தப்பட்டால் ஆக்ஸிஜனேற்றியாகச் செயல்படுகிறது. இருப்பினும், M. கோனேவலாஃப்[1] (M. Konovalov) காட்டியபடி, வீரிய மற்ற நைட்ரிக்அமிலம் சூடுபடுத்தப்படும்போது அதிக அழுத்தத்தில் நைட்ரோ தொகுதியை ஏற்றும் தன்மை பெற்றிருக்கிறது. மீத்தேனுடன் நைட்ரிக்அமிலம் வினைப்பட்டு நைட்ரோ மீத்தேனைக் கொடுக்கிறது:

$$CH_4 + HO-NO_2 \longrightarrow CH_3-NO_2 + H_2O$$

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் 150—175° வெப்ப நிலையில் வாயு நிலைமையில் நைட்ரஜன்-டை-ஆக்ஸைடு, அல்லது நைட்ரிக்அமில ஆவியினால், குறைவான ஆக்ஸிஜனேற்றத்துடன்

[1] மைக்கேல் கோனேவலாஃப் (Mikhail Konovalov) (1858 - 1906), 1884-ல் மாஸ்கோ பல்கலைக் கழகத்தில் அவருடைய படிப்பை முடித்தார். 1896 - 99-ல் மாஸ்கோ வேளாண்மைக் கழகத்தில் பேராசிரியராக இருந்தார். பிறகு 1899 முதல் இவ் பல் தொழில் நுணுக்கப்பயிற்சி நிறுவனத்தில் பேராசிரியராக இருந்தார். கோனேவலாஃபின் ஆரம்ப ஆராய்ச்சிகள் காகசியன் பெட்ரோலியத்தைப்பற்றியிருந்தது. பல்வேறு நாஃப்தலீன் பெறுதிகளைத் தயாரித்துத் தூய்மைப்படுத்தி, அவற்றைப் பிரிக்கும் முறைகளை அவர் கண்டறிந்தார்; மேலும் அவர் புரோமின், அலுமினியம் புரோமைடு ஆகியவை நாஃப்தலீன்களுடன் வினைப்படும் வினைகளையும் ஆய்ந்தறிந்தார். 1888-ல் கோனேவலாஃப் (Konovalov) நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்துடன் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களைச் சூடுபடுத்தும்போது உண்டாகும் நைட்ரோ தொகுதி ஏற்ற வினையைக் கண்டுபிடித்தார். இத் துறையில் அவருடைய கண்டுபிடிப்புகள் அவருடைய D.Sc., விளக்க ஆராய்ச்சி ஏட்டில் தொகுத்துக் கூறப்பட்டன. — 'நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின்மீது நைட்ரிக் அமிலத்தின் நைட்ரோ தொகுதி ஏற்ற வினைவு' (1893). அவர் கூறியமுறை பல புதிய நைட்ரஜன் சேர்மங்களைத் தயாரித்து ஆராய்தலை சாத்தியமாக்கியது. அவர் நைட்ரஜன் சேர்மங்களிலிருந்து ஆக்ஸைம்கள், ஆல்கஹால்கள், ஆல்டிஹைடுகள், மற்றும் கீட்டோன்களைத் தயாரிக்கும் ஒரு முறையினைத் தோற்றுவித்தார். ஹைட்ரோகார்பன்களின் அமைப்பினை நிர்ணயிப்பதற்கு நைட்ரோ தொகுதி ஏற்ற வினையைப் பயன்படுத்தினார். நைட்ரஜன் சேர்மங்களைப் பிரிப்பதற்கும் அவற்றைத் தூய்மைப்படுத்துவதற்கும் ஒரு முறையினைக் கூறினார்.

நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றத்திற்குட்படுத்தப்படுகின்றன. தற் காலத்தில் வாயு நிலைமையில் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன் களுடன் நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றத்திற்குப் பல தொழில் நிறுவனங்கள் உள்ளன.

சாதாரண வெப்பநிலையில் நார்மல் சங்கிலித் தொடரை யுடைய நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களுடன் குரோமிக் அமிலக்கலவை அல்லது பொட்டாசியம்பர்மாங்கனேட்போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றிகள்கூட வினைப்படுவதில்லை. மூவிணைய கார்பன் அணுவைப் பெற்றிருக்கும் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன் மூலக் கூறுகள் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகின்றன.

உயர் வெப்பநிலையில் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் காற்றில் எரிக்கப்பட்டு CO_2, H_2O ஆகியவற்றைக்கொடுக் கின்றன.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

சுமாரான வெப்பநிலைகளில் இந்த ஹைட்ரோகார்பன்கள், (சிறப்பாக திண்மச் சேர்மங்கள்), காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனால் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டு, மூலக்கூறில் குறைந்தளவு கார்பன் அணுக்களையுடைய ஆக்ஸிஜனேப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களைத் தருகின்றன; இதனால் இச் சேர்மங்களில் ஆக்ஸிஜனேற்றம், ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறின் சிதைவுடன் நிகழ்கிறது.

தொகுத்துக்கூறின், நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் படிவரிசையில் உள்ள சேர்மங்கள் ஒத்த அமைப்பினைப் பெற்றிருக் கின்றன. ஒவ்வொரு அடுத்தடுத்த ஹைட்ரோகார்பன் மூலக் கூறும் அதற்கு முந்தைய மூலக்கூறிலிருந்து ஒரு CH_2 தொகுதி யளவு வேறுபடுகிறது. அவற்றின் இயைபுகள் ஒரு பொதுவான வாய்பாட்டால் குறிக்கப்படுகின்றன. இவ் வரிசையில் உள்ள சேர்மங்கள் ஒத்த பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. இவை மூலக் கூறிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையின் அதிகரிப் புக்கு ஏற்ப ஒரு சீரான மாற்றத்தை அடைகின்றன. கரிம வேதியியலின் ஆய்வில் படிவரிசைக் கோட்பாட்டின் முக்கிய பங்கை இது காட்டுகிறது. படிவரிசையில் உள்ள மற்ற சேர்மங் களின் அடிப்படைப் பண்புகளைப்பற்றி அறிந்து கொள்வதற்கு அவ் வரிசையில் உள்ள முக்கியமான மாதிரிச் சேர்மத்தின் பண்பு களை அறிந்துகொண்டால் போதுமானது. படிவரிசைக்கோட் பாட்டினை, சேர்மங்களின் வகையீட்டிற்கு அடிப்படைத்தத்துவ மாக அறிமுகப்படுத்திய பெருமை ஜெர்ஹார்ட் (Gerhardt) அவர்களையேச் சாரும்.

18. மீத்தேன் — CH_4 Methane

மீத்தேன் சதுப்புநில அல்லது சுரங்கவாயு எனப்படுகிறது. சதுப்பு நிலங்களின் அடியில் அது உண்டாவதற்குக் காரணம், சில சிறப்புவகை பாக்டீரியாக்களின் விளைவினால் செல்லுலோஸ் மீத்தேன் நொதித்தலுக்குள்படுவதேயாகும். அசைபோடும் விலங்குகளின் வயிற்றின் முற்பகுதியில் செல்லுலோஸ் சிதை வடைவது மீத்தேன் நொதித்தலின் ஒரு வகையாகும். இதனால் செல்லுலோஸை உணவாகக்கொள்ளும் விலங்கினங்களின் வெளி மூச்சின்போது வெளிப்படும் காற்றில் மீத்தேன் உள்ளது. குடல் வாயுக்களிலும், விலங்கினங்கள், மனிதர்கள் ஆகியவர்களின் இரத்தத்திலும் மீத்தேன் உள்ளது. நிலக்கரிப் படுகைகளிலும், 'சுரங்க எரியாவி' யிலும் உள்ள எண்பது முதல் தொண்ணூறு சதவீத வாயு மீத்தேனாக உள்ளது. மரம், புல்கரி அல்லது தூள் நிலக்கரி மற்றும் நிலக்கரி ஆகியவற்றின் உலர்காய்ச்சி வடித்தலின் போது மீத்தேன் விளைபொருளாகக் கிடைக்கிறது. இவ் வாயு இயற்கை மற்றும் ஒளிரச் செய்யும் வாயுவிலும் உள்ளது.

(1) தனிமங்கள் நேரடியாக உயர் வெப்பநிலையில் கூடும் போது மீத்தேன் உண்டாகிறது.

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$$

இவ்வாறு மீத்தேன் வாயு ஹைட்ரஜன் சூழ்நிலையில் ஒரு வோல்டாவில்லின் கார்பன் மின்முனைகளுக்கிடையே உண்டாக்கப் படுகிறது. கரிப் புகைப் படிவத்தினால் மூடப்பட்ட நுண்துக ளான நிக்கல் ஹைட்ரஜனுடன் சூடுபடுத்திப் பெறப்படும் கலவை யில் 475° வெப்பநிலையில் 51% மீத்தேன் உள்ளது; இம் முறையில் நிக்கல் வினைவேகமாற்றியாக செயல்படுகிறது.

(2) கார்பன் மோனாக்ஸைடு, கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு ஆகியவை நிக்கல் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் 250—400° வெப்பநிலையில் மீத்தேனாக ஒடுக்கப்படுகிறது.

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

(3) சோதனைச்சாலையில் சோடியம் அசிட்டேட்டையும் சோடா சுண்ணாம்பையும் (சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, கால் சியம் ஆக்ஸைடு கலவை) சூடுபடுத்தி மீத்தேன் பெறப்படுகிறது.

$$CH_3 - \boxed{COONa + NaO} - H \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

(4) மீத்தேன் தயாரிப்பதற்கு மற்றொறு சோதனைச்சாலை முறை அலுமினியம்கார்பைடை நீருடன் வினைப்படுத்துவதாகும்.

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

மீத்தேன் ஒரு நிறமற்ற, மணமற்ற வாயு. நீரில் சிறிதளவே கரைகிறது. ஆக்ஸிஜனுடன் இலேசான சுடருடன் எரிகிறது. எரித்தால் வெடிக்கும் ஓர் கலவையைக் கொடுக்கிறது.

19. பதிலீட்டு வினைகளின் பொதுவான இயல்புகள்

ஹைட்ரோகார்பன்களின் மேற்கண்ட வினைகளைப்பற்றிய நம்முடைய ஆய்வு பல முக்கியமான முடிவுகளுக்கு வழிவகுத்தது. இதன்மூலம், பிறகு பல வினைகளைப்பற்றி நன்கு அறிய முடிந்தது. இது பல பதிலீட்டு வினைகளின் முன்னோடியாக விளங்கிற்று.

இவ் வினைகளில் விளையும் பொருள்களில் முக்கியமானதும் எளிதானதுமான சேர்மம் மிக்க நிலையான ஓர் அனங்ககச் சேர்மமாகும் : இவை, குளோரினேற்றத்தில் HCl-ம், உர்ட்ஸ் வினையில் NaBrம், சோடியம்அசிட்டேட்டிலிருந்து மீத்தேன் தயாரிக்கும் முறையில் Na_2CO_3ம், நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றத்தின்போது H_2Oம் ஆகும். இச் சேர்மங்கள் உண்டாவதினால்தான் இவ் வினைகளின்போது அதிக வெப்ப ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது. இதனால் வினையின் திசையை அறியமுடிகிறது. சான்றாக, குளோரினுக்கு ஹைட்ரஜனுக்குள்ள அதிக நாட்டத்தினால் மீத்தேன்குளோரினுடன் வினைப்படுகிறது. இவ் வினையின்போது HCl உண்டாகிறது. வெப்ப இயக்கவியல் தத்துவப்படிக் கிடைக்கும் CH_3Cl ஒரு கினைவினைப் பொருளாகக் கிடைக்கிறது.

$$CH_3Cl + HCl \longrightarrow CH_4 + Cl_2$$

$$CH_3Cl + HCl \longrightarrow CH_2Cl_2 + H_2$$

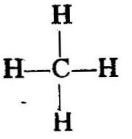
இதிலிருந்து மேற்கூறிய வினைகள் வெப்ப இயக்கவியல் கொள்கைப்படி நிகழ இயலாதென்பது தெளிவாகிறது.

தவறு ஏற்படுவதைத் தவிர்க்கவும், கரிம வேதியியல் இயற்பாடுகளை நன்கு புரிந்துகொள்வதற்கும், எல்லா வினை வினைபொருள்களையும் முதலில் முழுவதும் எழுதுவது இன்றியமையாததாகும்.

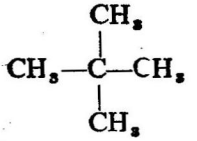
20. கரிமச் சேர்மங்களைப் பெயரிடுவதற்குரிய ஜெனீவா முறை

கரிமச் சேர்மங்களின் பல்வேறு வகைகள் அவற்றின் பெயர்களை அறிந்து கொள்வதை அவசியமாக்குகின்றன. ஓர் கரிமச்

சேர்மத்தின் பெயர் அதிலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கையைக் காட்டுவதுடன், அதன் மூலக்கூறின் அமைப்பு வாய்பாட்டினை அறியவும் உதவுகிறது. இதனால் அதன் அமைப்பு வாய்பாட்டினை எளிதாகவும், சரியாகவும் எழுத முடிகிறது. சான்றாக, 'டெட்ராமெத்தில்மீத்தேன்' (tetramethyl methane) என்னும் பெயர், இச் சேர்மம் மீத்தேனிலுள்ள நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும், நான்கு மெத்தில் தொகுதிகளால் பதிலீடுசெய்து பெறப்படுகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது.



மீத்தேன்



டெட்ராமெத்தில்மீத்தேன்

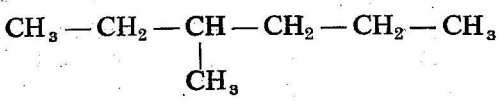
'டெட்ராமெத்தில்மீத்தேன்' போன்ற பெயர்கள் பகுத்தறிவு முறையில் பெயரிடும் வகையைச் சார்ந்தது. சேர்மங்களைப் பெயரிடுவதற்குரிய விதிகள் எல்லாவகைச் சேர்மங்களுக்கும் ஒன்றாகவே உள்ளது.

மிக எளிய, பொதுவான பெயரிடும் முறை ஒன்று 1892-ல் ஜெனீவாவில் நடந்த சர்வதேச வேதியியல் கழகங்களின் மாநாட்டில் நிறுவப்பட்டது. எனவே, இப் பெயரிடும் முறை ஜெனிவா முறை எனப் பெயர் பெற்றது.

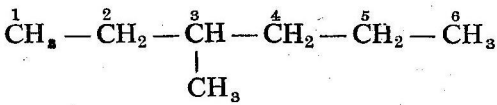
இதன் அடிப்படைக் கருத்துகள் பின் வருமாறு உள்ளன.

நேரான சங்கிலித் தொடரையுடைய நிறைவுற்றச் சேர்மங்கள் மீத்தேன், ஈத்தேன், புரோப்பேன், ப்யூட்டேன், பென்டேன், ஹெக்ஸேன், ஹெப்டேன், ஆக்டேன், நொனேன், டெக்கேன் என்று பெயரிடப்படுகின்றன. இப் பெயர்கள் கிரேக்க எண்ணிக்கையைப் பொறுத்து அமைகின்றன. இவ் ஹைட்ரோகார்பன்களின் பெறுதிகள்யாவும் இதே அடிப்படையில் பெயரிடப்படுகின்றன. கிளை சங்கிலித் தொடருடைய சில ஹைட்ரோகார்பன்களின் பெயர்களை நிறுவுவதற்கு, இச் சேர்மத்தை நார்மல் (normal) ஹைட்ரோகார்பனின் பதிலீட்டு வினைபொருள் எனக் கருதி, மிக நீண்ட கார்பன் சங்கிலித் தொடரை ஹைட்ரோகார்பன் சங்கிலித் தொடராக எடுத்துக் கொண்டு பெயரிட வேண்டும். எனவே, ஐஸோஹெப்டேன் கீழ்க்

கண்ட வாய்பாடுடையது. ஹெக்ஸேனில் (மிக நீண்ட சங்கிலித் தொடர்) உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் ஒன்றை ஒரு மெத்தில்

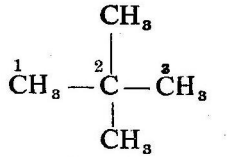


தொகுதியால் பதிலீடுசெய்து கிடைக்கும் ஹெக்ஸேனின் பெறுதி யாக, ஐஸோஹெப்டேன் கருதப்படுகிறது. இவ் ஹைட்ரோ கார்பனின் பெயரை அடைவதற்கு மிக நீண்ட சங்கிலித் தொடரில் உள்ள கார்பன் அணுக்கள் எண்ணிக்கையிடப்படுகின்றன. இவ்வாறு வரிசைப்படுத்தும்போது கிளைச் சங்கிலித் தொடருக்கு அருகிலுள்ள முடிவு கார்பனிலிருந்து எண்ணிக்கையளிக்கப்பட்டு, மெத்தில் தெகுதி இணைக்கப்பட்டுள்ள கார்பன் அணுவின் இலக்கம் குறிப்பிடப்படுகிறது:



எனவே, ஜெனீவா முறைப்படி ஐஸோஹெப்டேன், 3-மெத்தில் ஹெக்ஸேன் எனப் பெயரிடப்படுகிறது.

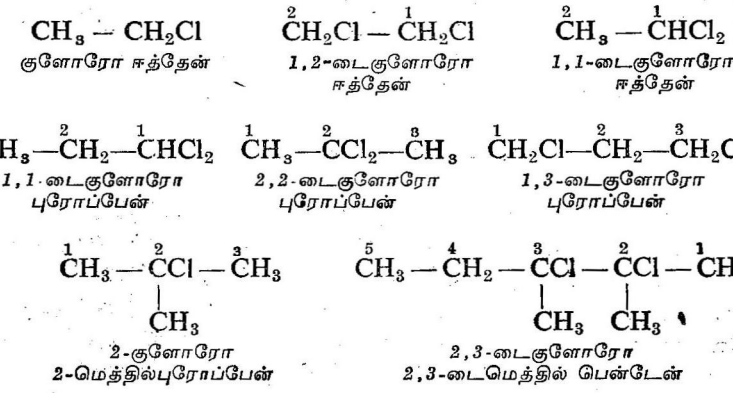
டெட்ராமெத்தில்மீத்தேன், புரோப்பேன் மூலக்கூறில் உள்ள நடு கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இரு மெத்தில் தொகுதிகளால் பதிலிட்டுப் பெறப் படுவதால், ஜெனீவா முறைப்படி இச் சேர்மம் 2, 2-டை மெத்தில் புரோப்பேன் எனப் பெயர் பெறுகிறது. மிக நீண்ட சங்கிலித்



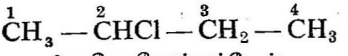
2, 2-டைமெத்தில்புரோப்பேன்

தொடரைச் சாராத கார்பன் அணுக்கள் கிளை சங்கிலித்தொடரை உருவாக்குகின்றன. 2, 2-டைமெத்தில்புரோப்பேன் மூலக்கூறில் இரு பக்க சங்கிலித்தொடர்கள் உள்ளன. இவை ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு மெத்தில் தொகுதி உள்ளது.

ஹாலஜன் பெறுதிகளைப் பெயரிடுவதற்கும் இதே விதிகள் பயன்படுகின்றன. சான்றுக,



நேரான சங்கிலித் தொடர்களில் ஹாலஜன் அணுவுக்கு மிக அருகிலுள்ள முடிவு கார்பனிலிருந்து எண்ணிக்கையளிக்கப் படுகிறது:



எனவே, வாய்பாட்டினை மறு புறமாக மாற்றி எழுதினாலும் சேர்மத்தின் பெயர் மாறுவதில்லை.

இவ் வாய்பாடுகள், 1, 1-டைகுளோரோபுரோப்பேன் என்ற ஒரே சேர்மத்தையே குறிக்கின்றன.

ஜெனிவா முறைப்படி நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பொதுவான பெயர் ஆல்கேன்களாகும்.

21. கரிமச் சேர்மங்களின் அமைப்பினைப்பற்றிய எலெக்ட்ரான் கோட்பாடு

கனிம வேதியியலில் விளக்கப்பட்ட கோஸலின் (1916) கோட்பாட்டின்படி, வேதிச்சேர்மங்கள் உண்டாகும்போது தனிம அணுக்கள் இணைத்திறன் எலெக்ட்ரான்களைக் கொடுக் கின்றன; அல்லது பெறுகின்றன. இதனால் அவைகள் மின் னேற்றமுள்ள அயனிகளாகி (ions), 8 எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்ற நிலையான ஷெல்களைப் பெறுகின்றன.

ஒரு அணுவின் வெளி கோளப்பாதையிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களை பெருக்கல் குறியின் (×) மூலமும் மற்றொன்றின் எலெக்ட்ரான்களைப் புள்ளிகள் (·) மூலமாகவும் குறிப்பிடுவதாகக் கொள்வோம். (இவ் விரு வகைக் குறிகளும் ஒரே பொருளுடையவை) சோடியமும், குளோரினும் இணைவதைக் கீழ்க் கண்டவாறு காட்டலாம் :

$$Na\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow Na^{+} + :\ddot{Cl}:^{-}$$

சோடியம் அணு, ஒரு எலெக்ட்ரானைக் கொடுத்து நேர்மின் அயனியாகி, நியானின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறுகிறது; குளோரின் அணு ஒரு எலெக்ட்ரானை ஏற்று, எதிர்மின் அயனியாகி, ஆர்கானின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை உண்டாக்குகிறது. வேறுபட்ட மின்னேற்றமுடைய அயனிகளுக்கிடையேயுள்ள கவர்ச்சி அவற்றை ஒன்றுகப் பிணைக்கின்றது. சோடியம், ஒன்று என்ற நேர்மின் இணைத்திறனையும், குளோரின் ஒரு எதிர்மின் இணைத்திறனையும் காட்டுகின்றன.

இவ் வகைப் பிணைப்புகள் மின்வலுப்பிணைப்பு அல்லது அயனிப்பிணைப்பு எனப் பெயரிடப்படுகின்றன.

அயனிகளைப் பெற்றிருக்கும் மூலக்கூறுகளின் சேர்மங்கள் அயனிச் சேர்மங்களாகும்.

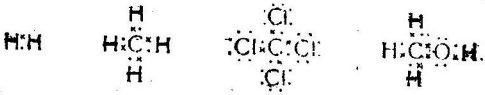
இச் சேர்மங்களைப்பற்றிய கோஸலின் (Kossel) கோட்பாடு, பல சான்றுகளால் விளக்கப்படுகிறது. இச் சேர்மங்களின் படிகக் கூடமைப்புகளில் அயனிகள்தான் உள்ளன எனவும், அணுக்கள் இல்லையென்றும் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. சாதாரண உப்பைப் (சோடியம்குளோரைடு) போன்ற சேர்மங்களின் நீர்க் கரைசல்களின் மின்னாற்பகுப்புச் சிதைவு அவற்றிலுள்ள அயனிகளைப் பிரித்து, அவைகளைத் தனித்து இயங்கச் செய்கின்றது.

ஆனால், மின்னாற்பகுப்பு சிதைவடையாத மூலக்கூறுகளும், அயனிகளைப் பெற்றிராத மூலக் கூறுகளும் ஏராளமாக உள்ளன. ஹைட்ரஜன் H_2, ஆக்ஸிஜன் O_2, பெரும்பாலான கரிமச் சேர்மங்கள் முதலியவை இவ் வகையைச் சேர்ந்தவை ; கரிமச் சேர்மங்களில் கார்பன் அயனிகளைக் காண்பதரிது.

இவ் வகைச் சேர்மங்களில் உள்ள பிணைப்புகள் ஹோமோபோலார் (homopolar) அல்லது சகப் பிணைப்புகள் (covalent) எனப்படுகின்றன.

சகப் பிணைப்புகளைப்பற்றிய கோட்பாடு முதலில் 1916-ல் லூயி (Lewis) என்பவரால் அளிக்கப்பட்டது. இக் கோட்பாட்டின்படி, அணுக்கள் நிலையான எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப்பெற்று, இணைந்து நிலையான மூலக்கூறுகளை உண்டாக்குகின்றன. இவ் வியற்பாட்டில் அணுக்கள் எலெக்ட்ரானை இழப்பதில்லை; ஏற்பதுமில்லை. மாறுகப் பிணைப்பில் பங்கு பெறும் இரு தனிம அணுக்களும் பிணைப்பிற்கு சம எண்ணிக்கையுள்ள எலெக்ட்ரான் களை அளித்து அவற்றைத் தங்களுக்கிடையே சமமாகப் பகிர்ந்து கொள்கின்றன. எனவே ஒவ்வொரு பிணைப்பிலும் பகிர்ந்து கொள்ளப்பட்ட எலெக்ட்ரான் இணை ஒன்றுள்ளது.

நாம் மேலும் ஒரு அணுவின் எலெக்ட்ரான்களை X-குறியின் மூலமும், மற்றொன்றின் எலெக்ட்ரான்களை புள்ளியின்மூலமும் குறிப்பிட்டால் கீழ்க்கண்ட அமைப்புக் கிடைக்கிறது.



ஹைட்ரஜன் மீத்தேன் கார்பன்டெட்ரா குளோரைடு மெத்தில் ஆல்கஹால்

இவ் வாய்பாடுகளிலிருந்து இம் மூலக்கூறுகளிலுள்ள கார்பன், ஆக்ஸிஜன் மற்றும் குளோரின் அணுக்கள் எட்டு எலெக்ட்ரான் களால் சூழப்பட்டுள்ளன என்பது விளங்குகிறது. இவ் வமைப்புக்கு 'எட்டெண்' (octet) எலெக்ட்ரான் அமைப்பு என்று பெயர். இம் மூலக்கூறுகளிலுள்ள ஒவ்வொரு பிணைப்பும் ஒரு எலெக்ட்ரான் இணையினால் உருவாக்கப்படுகிறது. இதனால், ஒரு அணு நான்கு மற்ற அணுக்களுக்கு அதிகமான அணுக்களுடன் பிணைப்புகளை ஏற்படுத்த இயலாது. இல்லாவிடில் இவ் வணுவை மற்ற அணுக்களுடன் இணைக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் எண் ணிக்கை எட்டுக்கும் அதிகமாகி விடும். 'எட்டெண் விதி' (octet rule) கார்பன், நைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜனுக்குப் பொருந்து கிறது. மற்ற தனிமங்களின் சேர்மங்களில் இவ் விதிக்கு விலக்குகள் உள்ளன. பல தனிமங்களுக்கு இவ் விதி பொருந்த வில்லை.

கரிமச் சேர்மங்கள் அயனித் தன்மை அற்று இருப்பது அவற்றின் வீரியத் தன்மையும், பௌதிகப் பண்புகளையும் வெகுவாக பாதிக்கின்றன.

அயனிகளாகப் பிரிகையடையும் சேர்மங்களுக்கிடையே நிகழும் வினைகள் அயனிகளுக்கிடையே நிகழும் வினைகளாகும்.

இவை உடனடியாக நிகழ்கின்றன. கரிமச் சேர்மங்கள் அயனியாவதில்லை. இதனால் இவற்றின் வினைகள் நொடிகள் அல்லது நிமிடங்களில் முடிவதற்குப் பதிலாக பல மணி நேரங்கள் எடுத்துக் கொள்கின்றன. பல வினைகள் அதிக வெப்பநிலைகளில்தான் சுமாரான வேகத்தில் நிகழ்கின்றன. கரிமச் சேர்மங்களின் படிகங்களிலுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள கவர்ச்சி விசையை விட சோடியம்குளோரைடு படிகத்திலுள்ள சோடியம் மற்றும் குளோரின் அயனிகளுக்கிடையேயுள்ள கவர்ச்சி விசை அதிகமாக உள்ளது. அதனால் பெருவாரியான கரிமச் சேர்மங்களின் உருகுநிலைகளைக் காட்டிலும் குறைவாக உள்ளன.

இருமுனைத் திருப்புத்திறன் (Dipole moment)

ஒவ்வொரு எளிய சமவலுப்பிணையும் இரு அணுக்களுக்கிடையே பங்கிடப்படும் எலெக்ட்ரான் இணையினால் உண்டாக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு பிணைக்கப்பட்ட இரு அணுக்களும் சமானமான மின்தன்மைப் பெற்றிருப்பின் பிணைப்பினை உருவாக்கும் எலெக்ட்ரான் இணை இவ் விரு அணுக்களையும் சம அளவில் சார்ந்துள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும், ஈத்தேன் மூலக்கூறிலுள்ள கார்பனையும் கூறலாம்.

பிணைக்கப்பட்டுள்ள அணுக்கள் ஒத்த தன்மை பெற்றிராவிடில், பிணைப்பில் உள்ள எலெக்ட்ரான் இணை இரு அணுக்களில் ஒன்றை நோக்கி இடம் பெயருகின்றது. இவ் வணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்பு முனைவு கொண்டதாகக் (polar) கருதப்படுகிறது. எலெக்ட்ரானை அதிகமாகக் கவரும் அணு சிறிது மிகுதியான நேர்மின் தன்மையைப் பெறுகிறது.

ஒரு பிணைப்பின் முனைவுத் தன்மையை, இரு அணுக்களையும் இணைக்கும் ஒரு கோட்டின் மேல் எலெக்ட்ரான் இணையின் இருப்பிடம்மூலம் குறிப்பிட்டால், கீழ்க்கண்ட அமைப்புகள் கிடைக்கின்றன:

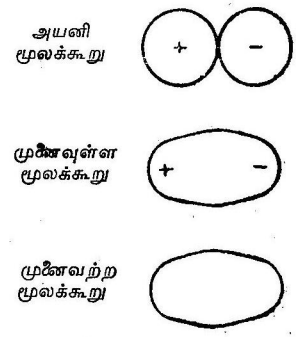
எனவே, ஒரு மூலக் கூறிலுள்ள பிணைப்புகள் அவற்றின் முனைவுத்தன்மையின்மூலம் வேறுபடுத்திக் காட்டப்படுகின்றன. மூலக் கூறுகளின் வேறுபட்ட வீரியத் தன்மைக்குப் பல காரணங்களில் இது ஒன்றாகும்.

இருமுனைத்திருப்புத்திறன் முனைவுத் தன்மையின் அளவைக் கணக்கிடுவதற்கு ஒரு அலகாக அறிமுகப் படுத்தப்படுகிறது. இரு அளவில் சமமான, குறியில் வேறுபட்ட $+e$ மற்றும் $-e$ என்ற மின்னேற்றங்கள் l என்ற தூரத்தில் இருந்தால் இவ் வமைப்பு 'இருமுனைவு' அமைப்பு (dipole) எனவும், இதன் பண்பினை இரு முனைத் திருப்புத்திறன் எனவும் அழைக்கிறோம். இருமுனைத் திருப்புத்திறனை μ என்று குறியிடுகிறோம். இது மின்னேற்றம் e-க்கும் மின்னேற்றங்களுக்கிடையேயுள்ள தூரம் l-க்கும் இடையேயுள்ள பெருக்குத் தொகையாகும்.

$$\mu = e \cdot l$$

ஹைட்ரஜன் H_2, மற்றும் N_2 மூலக்கூறுகளில் நேர் மற்றும் எதிர்மின்னேற்றங்களின் மையங்கள் ஒத்திருக்கின்றன. இதற்குக் காரணம் பொதுவான எலெக்ட்ரான் இணைகள் இரு அணுக்களாலும் சமமாகப் பகிர்ந்து கொள்ளப்படுகின்றன ; இம் மூலக்கூறுகளின் இருமுனைத் திருப்புத்திறன் பூஜ்யமாகும் ; இவை முனைவுத் தன்மையற்றவை (non-polar).

பலமற்ற சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகளில் நேர், எதிர் மின்னேற்றங்கள் ஒழுங்கற்று அமைந்துள்ளன. மின்னேற்றங்களின் மின்மையங்கள்மேற் பொருந்துவதில்லை. இம் மூலக்கூறுகள் இருமுனைத் திருப்புத் திறனைப் பெற்று முனைவு கொண்ட மூலக்கூறுகளாக விளங்குகின்றன.



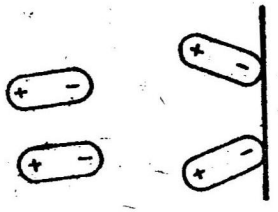
படம் 9. மூலக்கூறுகளின் வகைகள்

ஒரு எலெக்ட்ரானின் மின்னேற்றத்தின் அளவு $4{\cdot}77 \times 10^{-10}$ நிலை மின் அலகுகளானதாலும், இரு முனைவுகளின் நீளம் மூலக்கூறின் விட்டத்திற்கு சமமானதாலும் (10^{-8} செ.மீ.), இரு முனைத் திருப்புத் திறன் எப்பொழுதும் 10^{-18}க்குச் சமமாகிறது. ஒரு பொருளின் ஒரு கோடு புக ஊடக எண் மற்றும் இதன் வெப்பநிலை ஆகியவற்றை சோதனைகள்மூலம் கணக்கிட்டு, இவற்றின் தொடர்பிலிருந்து பௌதிக வேதியியலில் இரு முனைத் திருப்புத்திறன் கணக்கிடப்படுகிறது.

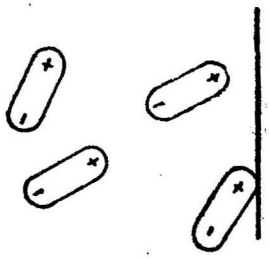
மறு பக்கத்தில் கொடுக்கப்பட்டுள்ள அட்டவணையில் சில சேர்மங்களின் இருமுனைத் திருப்புத்திறன் மதிப்புகள் கொடுக்கப் பட்டுள்ளன.

	$\mu \cdot 10^{1}$			$\mu \cdot 10^{18}$	
ஹைட்ரஜன்	...	0	மீத்தேன்	...	0
நைட்ரஜன்	...	0	ஈத்தேன்	...	0
கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு	...	0	புரோப்பேன்	...	0
கார்பன்-டை சல்ஃபைடு	...	0	ஹெப்டேன்	...	0
ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு	...	1·1	மெத்தில்குளோரைடு	...	1·97
சல்ஃபர்-டை-ஆக்ஸைடு	...	1·61	மெத்திலீன் குளோரைடு	...	1·50
நீர்	...	1·85	குளோரோஃபார்ம்	...	0·95
அம்மோனியா	...	1·5	கார்பன்டெட்ரா குளோரைடு	...	0

ஒரு மின்புலத்தில் முனைவற்ற மூலக்கூறுகள் முனைவுள்ள வையாக ஆகின்றன. மூலக்கூறிலுள்ள மின்னேற்றங்கள் புறப்புல மொன்றின் மின் விசைகளின்மூலம் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப் படுவதே இதற்குக் காரணம். இம் மின்விசைகளின் செயல் முடிந்துவிட் டால் மூலக்கூறுகள் மீண்டும் முனைவு அற்றதாகி விடுகின்றன. நிரந்தர முனைவுற்ற மூலக்கூறுகளைப் போலல் லாமல், இவை தூண்டப்பட்ட முனை வுத் தன்மையைப் பெற்றிருக்கின்றன.



நிரந்தர இருமுனைத் திருப்புத் திறனைப் பெற்றுள்ள மூலக்கூறுகளும் முனைவுத் தன்மையடைகின்றன. அத் தகைய இருமுனைகளில் (dipoles) ஒரு புற மின்புலத்தின் ஆற்றுப்படையின் விளைவு காணப்படுகிறது. அவைகள் புலத்தின் விசைக்கோடுகளின் திசையில் திரும்புகின்றன.



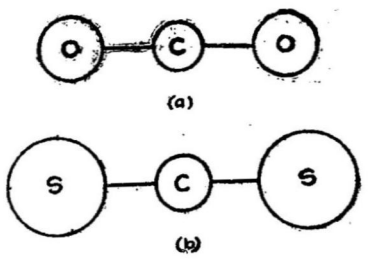
படம் 10. முனைவுள்ள மூலக் கூறுகளில் புறப்புலத்தின் விளைவு

இதேநேரத்தில் மூலக்கூறுகளின் கூடுதல் முனைவு ஏற்படுகிறது. தூண் டப்பட்ட இருமுனைத் திருப்புத்திறன் நிரந்தர திருப்புத்திறனை மறைக்கிறது.

இருமுனைத் திருப்புத்திறனைப்பற்றிய அறிவு ஒரு மூலக்கூறி லுள்ள மின்றேங்களின் பங்கீட்டினை நாம் அறிந்துகொள்ள உதவுகிறது. இதன்மூலம் அதன் அமைப்பின் சீரான தன்மையை அறியமுடிகிறது. சில சேர்மங்களில் இது மூலக்கூறிலுள்ள அணுக் களின் இடத்தைப்பற்றித் தெரிந்துகொள்ள உதவுகிறது.

கீழே சில சான்றுகள் தரப்பட்டுள்ளன :

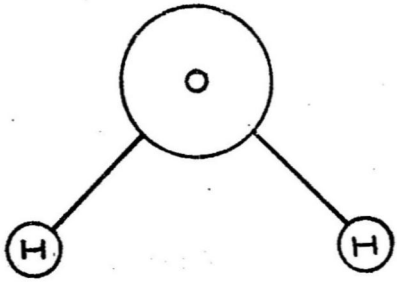
1. கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு CO_2 , மற்றும் கார்பன்-டை-சல்ஃபைடு CS_2 ஆகியவற்றின் மூலக்கூறுகள் முனைவுத்தன்மையற்றவை. இதனால், இம் மூலக்கூறுகள் அவற்றின் அமைப்பில் நேர்கோட்டுச் சீர்மைத் தன்மையைப் பெற்றிருக்கின்றன *(படம்–11)*.



படம் 11. கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு (*a*) மற்றும் கார்பன்-டை-சல்ஃபைடு (*b*) மூலக்கூறுகளின் அமைப்பு

2. நீர் மூலக்கூறு போதிய அளவு இருமுனைத் திருப்புத் திறனைப் பெற்றிருக்கிறது. இத் தகைய மூலக்கூறு நேர்கோட்டு சீர்மையுடைய அமைப்பினைப் பெற்றிருக்க முடியாது. நீர் மூலக்கூறில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஆக்ஸிஜன் அணுவுடன் 110° கோண அளவில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன *(படம்–12)*.

3. கார்பன்டெட்ராகுளோரைடு CCl_4 மூலக்கூறிலுள்ள C – Cl பிணைப்புமிக்க முனைவுடையதாயிருப்பினும் CCl_4 மூலக்கூறு முனைவுத் தன்மையற்றது. எனவே, CCl_4 மூலக்கூறு சீர்மையுள்ளது. இருப்பினும் இம் மூலக்கூறில் இருமுனைத் திருப்புத் திறன் இல்லாதிருத்தல், இம் மூலக்கூறு ஒரே தளத்தில் அமைந்துள்ளதா அல்லது நான்முகி அமைப்பை பெற்றுள்ளதா என்பதைப் பற்றி விளக்குவதில்லை.



படம் 12. நீர் மூலக்கூறின் அமைப்பு

பல்வேறு சேர்மங்களைப்பற்றி நாம் பிறகு காணப்போகும் விளக்கங்களில், அச் சேர்மங்களின் பண்புகளை விளக்குவதற்கும், அம் மூலக்கூறுகளிலுள்ள அணுக்களின் இடத்தை அறிவதற்கும், அச் சேர்மங்களின் இருமுனைத் திருப்புத் திறத்தைப்பற்றிக் கூறப் போகிறோம்.

முனைவுத்தன்மையுள்ள சேர்மங்கள் முனைவுத் தன்மையுள்ள கரைப்பான்களில் கரைகின்றன ; முனைவுத் தன்மையற்ற கரைப்

பான்களில் கரைவதில்லை. மாறாக முனைவுத் தன்மையற்ற சேர்மங்கள் முனைவுத் தன்மையற்ற கரைப்பான்களில் கரைகின்றன.

பெட்ரோலியம், இயற்கை வாயு
(Petroleum and Natural Gas)

இயற்கையில் ஹைட்ரோகார்பன்களின் கலவைகள் பூமியின் மேற்பரப்பில் பெட்ரோலியம், இயற்கை வாயு, புகைக்கீல் (asphalt) மற்றும் புதைபடிவு அரக்குப் பொருள் (ozocerite) ஆகியவைகளாகப் பரந்து கிடக்கின்றன.

23. பெட்ரோலியத்தின் இயைபு மற்றும் இயற்கையில் கிடைக்கும் விதம்

பெட்ரோலியம் ஆழ்ந்த பழுப்பு நிறமுடைய எண்ணெய் போன்ற திரவம். சிலர் கருத்துப்படி, பெட்ரோலியம் கனிமச் சேர்மங்களின் ஹீளப் பொருளாகும். மற்றும் சிலர் பெட்ரோலியம் ஹைட்ரோகார்பன்களின் கலவையாக இயற்கையில் கிடைக்கிறது எனக் கருதுகின்றனர். பல படிவுகளிலிருந்து பெறப்படும் பெட்ரோலியம் இயைபில் வேறுபடுகிறது. ஆயினும் அது நிறைவுற்ற, அலிசைக்ளிச் (alicyclic) மற்றும் அரோமாடிக் (aromatic) ஹைட்ரோகார்பன்களை வேறுபட்ட விகிதங்களில் பெற்றிருக்கிறது.

ஹைட்ரோகார்பன்களைத்தவிர, பெட்ரோலியத்தில் ஆக்ஸிஜன், சல்ஃபர், நைட்ரஜன் ஆகியவற்றின் சேர்மங்கள் கணிசமான அளவு உள்ளன.

24. பெட்ரோலியத்தின் தோற்றம்

பெட்ரோலியத்தின் தோற்றம்பற்றி விளக்குவதற்கு பல கோட்பாடுகள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. சில கூற்றுப்படி இது கனிமச் சேர்மத்திலிருந்து கிடைக்கிறது என்றும், மற்றொரு கருத்துப்படி உயிரினங்கள், தாவரங்கள் ஆகியவற்றிலிருந்து பெறப்படுகிறது என்றும் கருதப்பட்டுள்ளது. முதல் கருத்து பெட்ரோலியம் காஸ்மிக் அடிப்படையைக் கொண்டது என விளக்குகிறது. இதுவே மெண்டலீஃபின் (Mendeleyev) கொள்கையுமாகும்.

பெட்ரோலியத்தின் ஆரம்பத் தோற்றம்பற்றி காஸ்மிக் கோட்பாட்டின்படி, நம்முடைய கிரகம் (planet) தோன்றிய

ஆரம்ப காலத்தில் பெட்ரோலியத்தில் உள்ள ஹைட்ரோகார்பன்கள் நேரடியாக கார்பன், ஹைட்ரஜன் ஆகிய தனிமங்களிலிருந்து உண்டாக்கப்படுகின்றன. இக் கோட்பாடு மற்ற பெரிய கோள்களில் போதிய அளவு மீத்தேன் வாயு இருப்பதைக் காட்டுகிறது. மெண்டலீஃபின் கருத்துப்படி பூமியின் மேற் பரப்பிலுள்ள உலோகக் கார்பைடுகளின் (முக்கியமாக அயர்ன் கார்பைடு) மீது நீரின் வினையினால் பெட்ரோலியம் பெறப்படுகிறது. கார்பைடுகள் நீர் மற்றும் நீர்த்த அமிலங்களுடன் வினைப்படும்பொழுது ஹைட்ரோகார்பன்கள், சிறப்பாக மீத்தேன் மற்றும் அசிட்டிலீன் ஆகியவை உண்டாகின்றன. அயர்ன் கார்பைடும், மாங்கனீஸ் கலந்த வார்ப்பிரும்பும் நீருடன் வினைப்பட்டு பெட்ரோலியம் போன்றதொரு திரவ ஹைட்ரோகார்பன்கள் கலவையை தோற்றுவிக்கிறது. இக் கருத்துகள் மெண்டலீஃபின் கோட்பாட்டினை ஆதரிப்பதாகத் தோன்றினாலும், அது இப்பொழுது முழுவதும் கைவிடப்பட்டுவிட்டது. பெட்ரோலியத்தில் உள்ள நைட்ரஜன் சேர்மங்களும் அதன் ஒளி சுழற்றும் தன்மையும் அதன் கரிமத்தன்மையை விளக்குவதாக அமைகின்றன.

பெட்ரோலியத்தின் கரிமத் தோற்றத்தை ஆதரிக்கும் வகையில் பல கோட்பாடுகள் உள்ளன. சிலர் கருத்துப்படி பெட்ரோலியம் நீர்வாழ் பிராணிகளின் எஞ்சிய கூறுகளிலிருந்து கிடைக்கிறது ; மற்றும் சிலர் அது கடலிலுள்ள தாவரங்களிலிருந்து கிடைக்கிறது என்றும் வேறு சிலர் கரையிலுள்ள தாவர வகைகளிலிருந்து பெட்ரோலியம் உண்டாகிறது என்றும் கருதினர். எங்க்ளர் (Engler) அதிக அழுத்தத்தில் மீன் எண்ணெயைக் காய்ச்சி வடித்து பெட்ரோலியம் போன்றதொரு திரவ ஹைட்ரோகார்பன்களின் கலவையைத் தயாரித்தார். N. ஸெலின்ஸ்கி (Zelinsky) என்பவர் அலுமினியம்குளோரைடின் முன்னிலையில், அதிக மூலக் கூறெடையுடைய ஆல்கஹால் (ஸ்டீரால்கள்) மற்றும் கொழுப்பு அமிலங்கள்போன்ற பல்வேறு பிராணிகள், தாவரங்கள் ஆகியவற்றின் சேர்மங்களைச் சிதைத்து பெட்ரோலியம்போன்ற சேர்மங்களைத் தயாரித்தார். 1934-ல் ட்ரீப்ஸ் (Treibs) என்பவர் பெட்ரோலியம் தாவர மற்றும் பிராணி கலப்பு அடிப்படையைக் கொண்டது என நிரூபித்தார். அவர் ஆராய்ந்தறிந்த 29 பெட்ரோலியம் மாதிரிகளும் குளோரோஃபில் மற்றும் ஹேமின் (chlorophyll and haemin) பெறுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. (குளோரோஃபில் பெறுதிகளைவிட ஹேமின் பெறுதிகள் 95% குறைவாக உள்ளன). எனவே பெட்ரோலியத்தின் ஒரு பகுதி பிராணி இனங்களிலிருந்தும் மற்றொரு பகுதி தாவரப்

பொருள்களிலிருந்தும் பெறப்படுகிறது. பெட்ரோலியம் கடலினடியில் ஆழத்திலுள்ள மிகச் சிறிய கூறுகளிலிருந்து (plankton[1]) தோன்றியுள்ளதென்பது சாத்தியமாகிறது.

25. பெட்ரோலியத்தின் சேர்மங்களும் அவற்றின் பயன்களும்

பெட்ரோலியம் உள்ளிடை எரிதல் பொறிகளுக்கு (internal combustion engines) பயன்படும் பெட்ரோல் மற்றும் மிருதுவாக்கும் எண்ணெய்கள் ஆகியவற்றில் முக்கியப் பொருளாக உள்ளது. இதனைத்தவிர, ஆல்கஹால்கள், அமிலங்கள் மாசுகளை அகற்றும் பொருள்கள் ஆகியவற்றைத் தொகுத்துத் தயாரிப்பதற்கும் வேதியிய தொழிற்சாலைகளில் பெட்ரோலியம் கச்சாப் பொருளாகப் பெரிதும் பயன்பட்டு வருகிறது. பெட்ரோலியம் பெரிதும் காய்ச்சி வடித்தல்மூலம் தூய்மைப்படுத்தப்படுகிறது. காய்ச்சி வடித்துப் பெறப்பட்ட விளைபொருள்கள் மேலும் வேதியிய முறையில் தூய்மையாக்கப்பட்டு அவற்றிலுள்ள சல்ஃபர் சேர்மங்கள் மற்றும் பிசின் பொருள்கள் நீக்கப்படுகின்றன.

பெட்ரோலியத்தைக் காய்ச்சி வடிக்கும்போது முதலில் கிடைக்கும் பொருள் கேசொலீன் (gasolene) என்பதாகும். மேலும் இதனைக் காய்ச்சி வடிப்பதன்மூலம் முதல் வகை பெட்ரோல், இரண்டாம் வகை பெட்ரோல் ஆகிய பல்வகை பெட்ரோல்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவற்றில் மிக இலேசான பகுதி பென்சீன் ஆகும். அடுத்து, 150° முதல் 300° வெப்பநிலையில் கொதிக்கும் பாராஃபின் எண்ணெய் அல்லது கெரோசின் ஆகியவற்றைக் கொடுக்கும் மற்றொரு பகுதி வெளிவருகிறது. பாராஃபின் எண்ணெய் ஆவியாகி நீங்கியபிறகு எஞ்சியுள்ள வீழ் படிவு எரி எண்ணெயாகும். அடுப்புகளைப் பற்றவைக்க இது பயன்படுகிறது. எரி எண்ணெயைக் காய்ச்சி வடித்து டீசல் எண்ணெய் பெறப்படுகிறது. (இதன் பயன்களில் ஒன்று வாசலின் எண்ணெய் (vaseline oil) தயாரிப்பதாகும்) மேலும் சுழலும் ஒரு நீண்டதண்டு, உருளை, மற்றும் பல்வகை இயந்திரங்களை மிருதுவாக்கும் எண்ணெய்களைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. இம் மிருதுவாக்கும் எண்ணெய்கள் ஆவியாகியபிறகு படியும் வீழ்ப் படிவு தார்எண்ணெய் என்றழைக்கப்படுகிறது. இது சாலைகளைப் பண்படுத்தப் பயன்படுகிறது.

[1] Plankton என்னும் சொல் கடலுக்கடியில் 50 முதல் 100 மீட்டர் ஆழத்திலுள்ள மிகச் சிறிய கூறுகளைக் குறிக்கிறது.

தார்எண்ணெய் கொதி நீராவியுடன் சூடு படுத்தப்படும் பொழுதோ அல்லது, வெப்பப்படுத்தும்போது அதன் வழியே காற்றைச் செலுத்தும்போதோ அது அதில் கலந்திருக்கும் ஆவி யாகும் சேர்மங்களை வெளியிட்டுத் தொகுத்துப் பெறப்படும் புகைக்கீல் (asphalt) ஆக மாறுகிறது. பெட்ரோலியத்தைக் காய்ச்சி வடிக்கும்போது கடைசியாகப் பெறப்படுவது பெட்ரோ லியம் களி (கட்டிக்கூழ்) அல்லது வாஸ்லின் (vaseline) என்ப தாகும். இது திண்ம மற்றும் நீர்ம ஹைட்ரோகார்பன்கள் சேர்ந்த கலவையாகும். சில வகைப் பெட்ரோலியத்திலிருந்து பாராஃபின் மெழுகு (paraffin wax) எனப்படும் திண்ம நிறை வுற்ற ஹைட்ரோகார்பன் கலவைகளைப் பிரிக்க முடிகிறது. U.S.S.R.-ல் கிராஸ்னி (Grozny) மற்றும் மேற்கு யுக்ரேன் (Western Ukraine) ஆகிய இடங்களில் உள்ள பெட்ரோலியம் பாராஃபின் மெழுகை அதிகமாகப் பெற்றுள்ளது.

மோட்டார் மற்றும் கப்பல் போக்குவரத்தில் ஏற்பட்ட வளர்ச்சி, குறைந்த கொதிநிலையுடைய, பெட்ரோலியத்தின் சிதைவுப் பொருள்களான கேசொலின் (gasolene) தேவையை அதிகரித்தது. நேராகக் காய்ச்சி வடித்தால் 20% கேசொலி னுக்குமேல் கிடைப்பதில்லை. இது கேசொலினைத் தயாரிப்பதற்கு உறையிலடைக்கப்பட்ட (casing-head gases) வாயுக்களைப் பயன் படுத்தத் தூண்டியது.

கேசொலினைத் தயாரிப்பதற்கு உறையில் அடைக்கப்பட்ட வாயு மிகக் குறைந்த கன அளவுக்கு அழுத்தப்பட்டு ஒரு குளிர்க் கலத்தின் கம்பிச் சுருளின் வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. இவ் வாறு வாயுவின் அதிக அளவு கேசொலினாகச் சுறுக்கப்படுகிறது. எஞ்சியுள்ள கேசொலினைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு, இவ் வாயு, மரக் கரி நிரப்பப்பட்ட ஒரு கோபுரத்தின் வழியாகச் செலுத்தப்பட்டு டீசல் எண்ணெயினால் கழுவப்படுகிறது. இவ் வெண்ணெய் கேசொ லின் முழுவதையும் உறிஞ்சிக் கொள்கிறது. பிறகு, இது காய்ச்சி வடித்துப் பிரிக்கப்படுகிறது. இவ் வாயுச் சாராயம் (gas spirit) குறைந்த அடர்த்தி, கொதிநிலை ஆகியவற்றைப் பெற்றிருக்கிறது. வாயுவிலிருந்து கேசொலினைப் பிரித்தெடுத்தல் கேசொலின் உண்டாக்கப்படும் அளவை அதிகரிக்கிறது. ஆனால் பெட்ரோலி யத்திலிருந்து கிடைக்கும் அதன் விளைச்சலை அதிகரிப்பதில்லை. எனினும், பெட்ரோலியத்தை வேதியிய முறைகளில் பண் படுத்தி இவ் விளைச்சலை அதிகப்படுத்தலாம். இதற்கு, முதலில் பெட்ரோலியம் அல்லது அதன் விளைபொருள்களைப் பிளக்க (cracking) வேண்டும். 'பிளத்தல்' அல்லது 'சிதைத்தல்'

(cracking) என்னும் முறையில் அதிகக் கொதிநிலையுடைய கனமான ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறுகள், கேரொலினை உண்டாக்கும் குறைந்த கொதிநிலையுடைய இலேசான ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறுகளாகச் சிதைவடைகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, டோடெக்கேன் (dodecane) $C_{12}H_{26}$ என்ற ஹைட்ரோகார்பன், ஹெக்சேன் C_6H_{14} மற்றும் ஹெக்ஸீன் C_6H_{12} என்னும் மூலக்கூறுகளாகச் சிதைவடைகின்றது.

$$\underset{\text{கொதிநிலை } 216^\circ}{C_{12}H_{26}} \longrightarrow \underset{69^\circ}{C_6H_{14}} + \underset{64^\circ}{C_6H_{12}}$$

மற்றொரு சிதைவு வினையும் இதனுடன் நிகழ்ந்து பெட்ரோலியம் கரியை உண்டாக்குகிறது :

$$C_{12}H_{26} \longrightarrow C_6H_{14} + C_5H_{12} + C$$

இதைத் தவிர, இச் சிதைவு வினை கணிசமான அளவு எத்திலீன் மற்றும் பல குறைந்த மூலக்கூறெடையுடைய ஒலிஃபீன்கள் (புரோப்பிலின், ப்யூட்டிலீன்கள் மற்றும் அமைலீன்கள் ஆகிய வற்றைக் கொடுக்கிறது. முதன் முதலில் இச் சிதைவு வினைத் தொழிற்சாலையை ரஷ்யாவில் 1891-ல் V. சுகாஃப் (V. Shukhov) என்பவர் நிறுவினர்.

தொழிற் துறையில் வெப்பத்தினால் நிகழ்த்தப்படும் சிதைவு வினையையும், வினைவேக மாற்றியின்மூலம் நிகழ்த்தப்படும் சிதைவு வினையையும், வேறுபடுத்திக் காட்டுவது வழக்கம். வெப்பத்தின் மூலம் நிகழும் வினையில் ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறுகளின் சிதைவு அதிக வெப்பநிலைகளிலும் (450° க்கு மேல்) அதிகரித்த அழுத்தத்திலும் நிகழ்த்தப்படுகிறது. ஆரம்பப் பொருளையும், தேவைப்படும் வினைபொருள்களையும் பொருத்து இவ் வியற்பாடு பல்வேறு நிபந்தனைகளுடன், பல்வேறு சூழ்நிலைகளில் நிகழ்த்தப் படுகிறது. வாயு நிலைமையில் நிகழும் வாயுநிலைமை சிதைவுவினை (gas phase cracking) (3–5 வளிமண்டல) குறைந்த அழுத்தத்தில் 550 – 600° வெப்பநிலையில் நிகழ்த்தப்படுகிறது. நீர்ம நிலைமை சிதைவு வினை (liquid phase cracking) அதிக அழுத்தத்திலும் (20 - 70 வ.ம.அ.) குறைந்த வெப்பநிலையிலும் (450 - 500°) நிகழ்த்தப்படுகிறது. இம் முறையில் ஆரம்ப மற்றும் கிடைக்கும் ஹைட்ரோகார்பன்களில் ஒரு பகுதி நீர்ம நிலைமையில் உள்ளது.

வினைவேக மாற்றியின்மூலம் நிகழ்த்தப்படும் சிதைவு இயற் பாட்டில் ஹைட்ரோகரர்பன்கள் வினைவேகமாற்றிகளின்மீது குறைந்த வெப்பநிலைகளில் (450 - 500°) பிளவடைகின்றன.

இவ் வெப்பநிலை வாயுநிலைமையில் நிகழும் வினைக்குரியதை விடக்குறைவாகவும், இவ் வினைக்குத் தேவையான அழுத்தம் வளி மண்டல அழுத்தத்திற்குச் சமமாகவும் உள்ளன. பல அலுமினியம் சிலிகேட்டுகளை வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தி இவ் வினை வாயுநிலைமையில் மட்டுமே நிகழ்த்தப்படுகிறது.

வினைவேக மாற்றியின்மூலம் நிகழ்த்தப்படும் சிதைவு வினையின் கருவிகள் அமைப்பு மிக்க சிக்கலானதாகவும், அதிகச் சிலவுள்ள தாகவும் இருக்கிறது. ஆனால் இம் முறையில் அதிக விளைச்சலும் உயர்ந்த வகையைச் சார்ந்ததுமான பெட்ரோல் கிடைக்கிறது.

பெட்ரோலியத்தைப் பண்படுத்தும் முறைகளில் அதிகம் அறியப்பட்டுள்ள மற்றொருமுறை வினைவேக மாற்றியினால் தூய்மைப்படுத்துதல் (catalytic reforming) என்பதாகும். இம் முறை ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறுகளில் சிக்கலான அமைப்பு மாற்றங்களைத் தோற்றுவிக்கிறது. ஆனால் பெரும்பாலும் இம் மாற்றங்களின்போது மூலக்கூறிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை மாறுவதில்லை.

பெட்ரோலியத்தைப் பண்படுத்த உதவும் இவ் வகை நுட் பங்கள் அதன் விளைச்சலை 80% அதிகரிக்கின்றன. அதிக அளவு பெட்ரோல் இம் முறையில்தான் தயாரிக்கப்படுகிறது.

பெட்ரோலியம் ஹைட்ரோகார்பன்களை வேதியிய முறை யில் பண்படுத்தும் போது, நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்கள், ஆல்கஹால்கள், அமிலங்கள், ஆல்டிஹைடுகள், ஈத்தர்கள் மற்றும் எஸ்டர்கள் ஆகிய பல்வகை வேதிச்சேர்மங்கள் உண் டாகின்றன. இச் சேர்மங்கள் யாவும் வீட்டுக்குத் தேவையான பொருள்களைப் பெருமளவில் தயாரிப்பதற்கும், தொழில்வள முன்னேற்றத்திற்கும் மிகவும் இன்றியமையாதவையாகும். சான்றாக சிதைவுவினைகளில் பெறப்படும் வாயுக்களில் உள்ள எத்திலீன்குளோரினுடன் வினைப்பட்டு, பாலிவைனில் குளோ ரைடைப் (polyvinyl chloride) பெருமளவில் தயாரிக்க ஆரம்பப் பொருளாகப் பயன்படும் டைகுளோரோஈத்தேனைக் கொடுக் கிறது. எத்திலீனில் வினைவேகமாற்றிமூலம் நீரேற்றம் செய் தால், பல்வேறு வேதி வினைகளுக்குப் பயனாகும் எத்தில் ஆல்க ஹால் பெறப்படுகிறது. A. பட்லராஃப் (A. Butlerov) மற்றும் V. கோரியனாஃப் (V. Goryainov) இவர்களால் கண்டறியப் பட்ட இவ்வினை இன்றும் தொழில் துறையில் முக்கியத்துவம் பெற்று விளங்குகிறது.

26. தொகுப்பு நீர்ம எரி பொருள் (Synthetic Liquid Fuel)

நீர்ம எரிபொருள் அதிக அளவு பயனுகிறது என்பதாலும், பெட்ரோலியத்தைத் தோற்றுவிக்கும் பொருள்கள் மிகக் குறைவானதாலும் கல்கரியை நீர்ம எரி பொருளாக, அதாவது 'கல்கரியை நீர்மமாக்கும்' (liquefaction of coal) எண்ணம் உருவாகியது.

1908-ல் Y. ஆர்லாப் (Y. Orlov) என்பவர் கார்பன் மோனுக்ஸைடு மற்றும் ஹைட்ரஜன் ஆகிய இரண்டையும் நிக்கல், பெல்லேடியம் (Ni, Pd) போன்ற வினைவேகமாற்றிகளின்மீது செலுத்தினால் எத்திலீனும், மற்றும் பல நிறைவுரு ஹைட்ரோகார்பன்களும் உண்டாகின்றன. ஆர்லாஃப் வினையின் அடிப்படையில் F. ஃபிஷர் (F. Fischer) மற்றும் ட்ராப்ஸ் (Tropsch) ஆகிய இருவரும் 1926-ல் நீர்ம எரிபொருளை பெருமளவில் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறை ஒன்றினை உருவாக்கினர். அவர்கள் கார்பன்மோனுக்சைடு, ஹைட்ரஜன் கலவையை 200-300° வெப்பநிலையில் சில வினைவேகமாற்றிகளின்மீது செலுத்தினால் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் உண்டாகின்றன என்பதை நிரூபித்தனர். இவ் வினையில் பயன்படுத்தப்பட்ட வினைவேகமாற்றிகள் எட்டாவது தொகுதியிலுள்ள கோபால்ட், நிக்கல், அயர்ன் ஆகிய உலோகங்களாகும்.

பல்வேறு மூலக்கூறு எடையுடைய நீர்ம மற்றும் திண்ம ஹைட்ரோகார்பன்களை, கார்பன்மோனுக்சைடு, ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றிலிருந்து தயாரிக்கும் வினையினைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள், விளக்குகின்றன.

$$xCO + 2xH_2 \xrightarrow{Co,\ Ni} (CH_2)x + xH_2O$$

$$2xCO + xH_2 \xrightarrow{Fe} (CH_2)x + xCO_2$$

இவ்வாறு பெறப்பட்ட நிறைவுரு ஹைட்ரோகார்பன்களின் பெரும்பகுதி அதே வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனுடன் வினைப்பட்டு நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களைத் தோற்றுவிக்கின்றன.

இம் முறையில் தொகுத்துத் தயாரிக்கப்பட்ட பெட்ரோல் சிந்தைன் (synthine) எனப் பெயரிடப்பட்டுள்ளது. இது நிறைவுற்ற மற்றும் நிறைவுரு ஹைட்ரோகார்பன்களின் கலவையாகும். பெரும்பாலும் இவைகள் நேர் சங்கிலித் தொடரைப்பெற்ற சேர்மங்களாகும்.

27. இயற்கை வாயுக்கள் - புகைக் கீல்கள் (Natural Gases Asphalts)

இயற்கை வாயுக்களில் 90 — 98% மீத்தேனும், குறைந்த அளவு ஈத்தேன், புரோப்பேன், மற்றும் ப்யூட்டேன்களும் உள்ளன. சில சமயங்களில் ஹீலியமும் வாயுக் கலவையில் உள்ளது. (சில கலவைகளில் அதன் அளவு பல சதவீதங்களை எட்டுகிறது).

இயற்கை வாயு மிகப் பயனுள்ள எரிபொருள். இது முழுவதும் எரிந்து விடுகிறது. அப்போது சாம்பலும், கார்பன் மோனாக்சைடும் உண்டாவதில்லை. அதன் எரியும் திறன் மிக அதிகமாக உள்ளது. (11,000 — 12,000 கி.கலோரி/கி.கிராம்) இம் மதிப்பு மற்ற எரி பொருள்களுக்குடைய மதிப்பை விட அதிகமாக உள்ளது. (மரம் 4,700 - 5,100) (கல்கரி (6,000-8,000) பாரஃபின் எண்ணெய் 10,000 கி.கலோரி கி.கிராம்.) இவ் வாயுவை உண்டாக்கும் இடத்தில் பயன்படுத்துவது மட்டுமின்றி அதிக தூரங்களுக்கு குழாய் இணைப்புகளின்மூலம் எடுத்துச் செல்லவும் முடியும். மீத்தேனை 1,400 - 1,500° வெப்பநிலைக்கு சூடுபடுத்தி ஹைட்ரஜனையும், கார்பனையும் பெறமுடியும்.

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$$

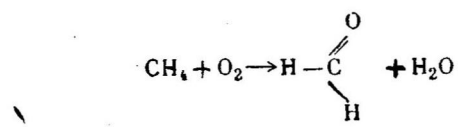
இம் முறையில் பெறப்பட்டப் பெருமளவு கருமை கார்பன் சாயத் தொழிலும், ரப்பர் தயாரிப்பதிலும் பயன்படுகிறது.

மீத்தேனும், நீராவியும் 700 - 800° வெப்பநிலையில் நிக்கல் மாக்னசைட் வினைவேகமாற்றியின்மீது வினைப்பட்டு தொகுப்பு வாயுவைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

மெத்தில் ஆல்கஹாலைத் தயாரிப்பதற்கு இது ஆரம்பப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது.

இயற்கை வாயுவை வினைவேகமாற்றியின்மூலம் நைட்ரஜன் ஆக்சைடுகளின் முன்னிலையில் குறைந்த அளவு ஆக்ஸிஜனேற்றப் பட்டு ஃபார்மால்டிஹைடைத் தருகிறது:



ஃபார்மால்டிஹைடிலிருந்து மெத்தில்ஆல்கஹால் CH_3OH, பிளாஸ்டிக்குகள் (plastics) மற்றும் பல விலைபொருள்களைத் தயாரிக்க முடியும்.

புகைக்கீல்கள் (asphalts) பதினாறு மற்றும் அதற்கு அதிக மான கார்பன் அணுக்களை உடைய ஹைட்ரோகார்பன்களைப் பெற்றிருக்கின்றன. U.S.S.R.-ல் அதிகமாக அறியப்பட்ட புகைக்கீல் படிவுகள் சக்கலின் (Sakhalin) தீவில் உள்ளன. சில சமயங்களில் புகைக்கீல் நுண்துளை பாறைகளையும் துளைத்துச் செல்லும் தன்மையுடையவை. சான்றாக சிஸ்ரன் (Syzran) நகரத்துக்கருகிலும், காகஸஸ் (Caucasus) நகரத்திலும் புகைக்கீல் சுண்ணாம்புக்கல் உள்ளது.

புகைக்கீல் (asphalt) காப்பானாகவும், (insulator), பித்தளை மெருகு (lacquers) மற்றும் கூரை ஒட்டுக்கள் (roofing felt) ஆகியவற்றைப் பெருமளவு தயாரிக்கவும் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

ஓசோசரைட் (கனிம மெழுகு), கிளைச்சங்கிலித் தொடருடைய திண்ம நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களை அதிக அளவு பெற்றிருக்கிறது.

ஓசோசரைட்டைத் தூய்மையாக்கி செரஸின் (cerasine) என்னும் பொருள் தயாரிக்கப்படுகிறது. இது தரைமெழுகு (floor polish) எண்ணெய்க் காகிதம், காப்பானாகப் பயன்படும் பொருள்கள் முதலியன தயாரிப்பதற்கு மெழுகுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுகிறது.

நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்கள்
(Unsaturated Hydrocarbons)

ஒத்த எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும் நிறைவுற்ற (saturated) ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறுகளிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களைவிட குறைந்த ஹைட்ரஜன் அணுக்களை யுடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன.

ஹைட்ரோகார்பன்களின் பொதுவான வாய்பாடு கீழ்க் கண்டவாறு எழுதப்படுகின்றன:

$$\underset{\text{நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்}}{C_nH_{2n+2}} \xrightarrow{-2H} \underbrace{C_nH_{2n} \xrightarrow{-2H} C_nH_{2n-2}}_{\text{நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்கள்}}$$

ஒன்றேடொன்று $(2H)_n$ வீதம் வேறுபடும் சேர்மங்களையுடைய ஹைட்ரோகார்பன் வரிசை ஐசோலோகஸ் (isologous) எனப் படுகின்றன.

(உ-ம்) C_6H_{14}, C_6H_{12}, C_6H_{10}, C_6H_8, C_6H_6.....

இவ் வரிசையில் நிறைவுறுத் தன்மையின் வீதம் அதிகரிக்கிறது.

ஓர் இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் (ஒலீஃபின்கள்)
Hydrocarbons with One Double Bond (Olefines)

28. இரட்டைப் பிணைப்புகள்

குறிப்பிட்ட பாராஃபின்களைவிட இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் குறைவாகப் பெற்றுள்ள ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறுகளில் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்புள்ளது. இந்த ஹைட்ரோகார்பன்களின் பொதுவான வாய்பாடு C_nH_{2n} ஆகும். இவ் வரிசையில் மிக எளிய ஹைட்ரோகார்பன் எத்திலீன் [1] C_2H_4 ஆகும்.

எத்திலீனுக்கு மிகவும் உரித்தான பண்பு கூடுதல் வினைகளுக்குள்படும் அதன் தன்மையாகும். சான்றாக, எத்திலீன் மூலக்கூறு இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் கூடுகிறது. இவ் வினை வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் நிகழ்கிறது.

$$\underset{\text{எத்திலீன்}}{C_2H_4} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{ஈத்தேன்}}{C_2H_6}$$

இவ்வாறே இரு ஹாலஜன் அணுக்களுடனும் கூடுகிறது.

$$\underset{\text{எத்திலீன்}}{C_2H_4} + Br_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{டைபுரோமோ}\\ \text{ஈத்தேன்}}}{C_2H_4Br_2}$$

எத்திலீனின் மற்றொரு முக்கிய பண்பு அது எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதாகும். எத்திலீனைப் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் கரைசலுடன் கவனமாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்தால் எத்திலீன் கிளைக்கால் உண்டாகிறது. (வேக்னர்—Wagner)[2]

$$C_2H_4 + (H_2O + O) = CH_2(OH)—CH_2(OH)$$

[1] மெத்திலீன் CH_2 தனித்த நிலையில் இருப்பதில்லை. மெத்திலீனை உண்டாக்குவதற்காக நிகழ்த்தப்படும் வினைகள் யாவும் அதைப்போல் இரு மடங்கு இயைபினையுடைய எத்திலீனைக் C_2H_4 கொடுக்கின்றன.

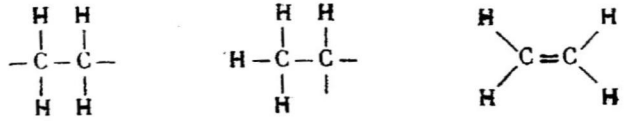
[2] ஏகார் வேக்னர் (Yegor Wagner) கஸான் வேதியியல் வல்லுநர் கழகத்தைச் சேர்ந்தவர். A. M. ஸயிட்ஸஃபின் (A. M. Zaitsev) மாணவர். செயிண்ட் பீட்டர்ஸ்பர்க்கிலும், வார்ஸாவிலும் பணிபுரிந்தார். நிறைவுறு சேர்மங்கள் மற்றும் டெர்பீன்களின் ஆராய்ச்சியில் புகழ்பெற்று விளங்கினர்.

ஈத்தேன் மூலக்கூறில், $CH_3 - CH_3$, ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவின் மூன்று இணைத்திறன்கள் மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் இணைத்திறன்களால் பூரிதமாக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஒரு கார்பனின் நான்காவது இணைத்திறன் மற்றொன்றின் நான்காவது இணைத்திறனுடன் இணைந்திருக்கிறது. ஈத்தேன் மூலக்கூறில் உள்ளதைவிட எத்திலீனில் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் குறைவாக உள்ளதால், எத்திலீன் மூலக்கூறில் உள்ள கார்பன் அணுக்கள் இரு தனித்த இணைத்திறன்களைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதனால் இரு சாத்தியக்கூறுகள் தோன்றுகின்றன:

(1) கார்பன் அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு தனித்த இணைத் திறனைப் பெற்றிருக்கின்றன. *(வாய்பாடு I)*

(2) கார்பன் அணுக்களில் ஒன்று இவ் விரு தனித்த இணைத் திறன்களையும் பெற்றிருக்கிறது. *(வாய்பாடு II)*

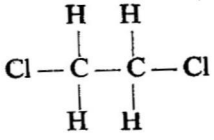
எத்திலீனில் உள்ள கார்பன் அணுக்களின் இரு தனி இணைத் திறன்களும் இணைந்து ஒன்றையொன்று நிரைவுறச் செய்கின்றன. அதாவது, எத்திலீன் மூலக்கூறில் உள்ள கார்பன் அணுக்கள் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. *(வாய்பாடு III)*



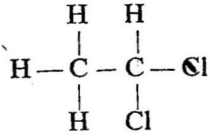
I II III

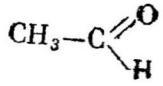
இவ் வாய்பாடுகளில் எத்திலீனுக்குரிய சரியான வாய்பாடு எது?

குளோரின் அல்லது புரோமின் போன்ற மூலக்கூறுகள் எத்திலீன் மூலக்கூறுடன் கூடும்போது, அவை எத்திலீனின் தனித்த இணைத்திறன்களுடனே அல்லது இரண்டாவது பிணைப்புப் பிளந்து கிடைக்கும் இணைத்திறன்களுடனே கூடவேண்டும் என்பது தெளிவாகிறது. எத்திலீனின் அமைப்பு வாய்பாடு I அல்லது III ஆக இருந்தால் எத்திலீனும் குளோரினும் இணைந்து கிடைக்கும் சேர்மம் $C_2H_4Cl_2$ கீழ்க்கண்ட அமைப்பினைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்.

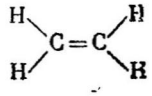


II வது வாய்பாட்டினை எத்திலீன் பெற்றிருந்தால், குளோரினுடன் அது சேர்ந்து மாறுபட்ட அமைப்பினையுடைய சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றது.



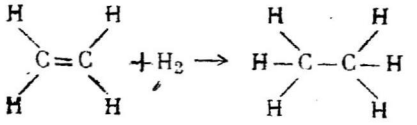
எத்திலீனும், குளோரினும் சேர்ந்து உண்டாகும் சேர்மம் அசிட்டால்டிஹைடின்  மீது பாஸ்ஃபரஸ்பெண்டா குளோரைடு வினைப்பட்டுக் கிடைக்கும் சேர்மத்திலிருந்து வேறுபடுகிறது. இவ்வாறு அசிட்டால்டிஹைடும், பாஸ்ஃபரஸ்பெண்டா குளோரைடும் இணைந்து கிடைக்கும் சேர்மத்தின் வாய்பாடு CH_3-CHCl_2 ஆகும். இதனால் டைகுளோரோ ஈத்தேன் மூலக்கூறின் அமைப்பு CH_2Cl-CH_2Cl என்பது தெளிவாகிறது. எனவே, எத்திலீன் மூலக்கூறின் அமைப்பு II இல்லை என்பது முடிவாகிறது.

மேலும் எத்திலீன் மூலக்கூறு எப்பொழுதும் இரண்டு ஹாலஜன் அணுக்கள் அல்லது ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் கூடுகிறது. இத்தகைய கூடுதல் வினை ஒரே ஒரு ஹாலஜன் அணுவுடன் நிகழ்வது சாத்தியமில்லை. வாய்பாடு I இதனை விளக்குவதில்லை. இரு கார்பன் அணுக்களின் தனித்த இணைத்திறன்கள் ஒன்றுகப் பூரிதமாக்கப்படுவதன் காரணம் விளங்கவில்லை. எனவே, எத்திலீன் மூலக்கூறிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் தனித்த இணைத்திறன்கள் ஒன்றையொன்று பூரிதமாக்குகின்றன என்று கருதப்படுகிறது. அதாவது எத்திலீன் மூலக்கூறில் உள்ள கார்பன் அணுக்கள் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பினால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன:

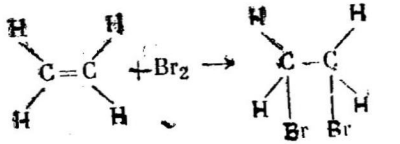


எத்திலீனை ஹைட்ரஜனுடன் வினைப்படுத்தும்பொழுதும் (எத்திலீன், ஹைட்ரஜன் இவற்றின் கலவையை சூடுபடுத்தப்பட்ட நிக்கலின்மீது செலுத்தவேண்டும்) அல்லது ஹாலஜன்களுடன் வினைப்படுத்தும்பொழுதும், ஹைட்ரஜன் மற்றும்

ஹாலஜன் அணுக்கள் இரட்டைப் பிணைப்புக்குக் குறுக்காகக் கூடுகின்றன.



எத்திலீன் ஈத்தேன்



எத்திலீன் டைபுரோமோஈத்தேன்

எத்திலீனின் சீர்மையுள்ள அமைப்பு 1868-ல் A. பட்லராஃப் மற்றும் M. ஓசோகின் (M. Osokin) ஆகியோரால் நிறுவப் பட்டது.

29. ஒலிஃபீன்களைப் பெயரிடும் முறை

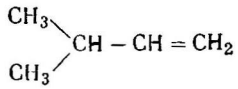
மீத்தேன் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் அல்லது பாராஃபீன்களின் தொடர்வரிசையினை (homologous series) உருவாக்குவதைப்போல எத்திலீனும், எத்திலீன் ஹைட்ரோ கார்பன்கள் அல்லது ஒலிஃபீன்களின்[1] தொடர் வரிசையினை உண்டாக்குகிறது. இவ் வரிசையில் உள்ள ஒவ்வொரு சேர்மமும் அதற்கு முதலிலும், அடுத்தும் உள்ள சேர்மங்களிலிருந்து ஒரு CH_2 தொகுதி வேறுபடுகின்றது. எத்திலீன் மூலக்கூறிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் யாவும் சமானமானவை. எனவே எந்த ஹைட்ரஜன் அணுவைப் பதிலீடு செய்தாலும், மெத்தில்எத்திலீன் $CH_2 = CH - CH_3$ என்னும் ஒரே ஹைட்ரோகார்பன் உண்டா கிறது. மெத்தில்எத்திலீனில் மூன்று வகையான ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உள்ளன.

எனவே, ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு CH_3 தொகுதியினால் பதிலீடுசெய்து மூன்று வெவ்வேறு ஒலிஃபீன்களைத் தயாரிக்க

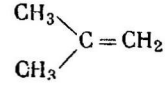
[1] 18ஆம் நூற்றாண்டில் ஹாலந்தில் முதலில் தயாரிக்கப்பட்ட எண்ணெய் போன்ற நீர்மமான எத்திலீன்குளோரைடு 'டச்சு வேதியியல் வல்லுநர்களின் எண்ணெய்' (Oil of the Dutch Chemists). இதனால் எத்திலீன் சில சமயங்களில் 'ஒலிஃபியன்ட் (Olefiant) வாயு' (எண்ணெய் உண்டாக்கும் வாயு) என்றழைக்கப் படுகிறது.

முடியும். எத்தில்எத்திலீன் $CH_2=CH-CH_2-CH_3$, சீர்மையுள்ள டைமெத்தில்எத்திலீன் $CH_3-CH=CH-CH_3$, சீர்மையற்ற டைமெத்தில்எத்திலீன் $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2$. இம் மூன்று ஹைட்ரோகார்பன்களும் ஐசோமெர்களாகும். எத்தில்எத்திலீன், சீர்மையுள்ள டைமெத்தில்எத்திலீன் இவற்றுக்கிடையேயுள்ள ஐசோமெரிசம் ஒரு நேரான சங்கிலித் தொடரில் கார்பன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பின் வேறுபட்ட இடத்தினால் தோன்றுவதாகும். மூன்றுவது ஐசோமெர் மற்ற இரண்டைப் போலல்லாமல் ஒரு கிளைச் சங்கிலித் தொடரைப் பெற்றிருக்கிறது. அமைலீன் (பென்டீன்) C_5H_{10} அல்லது ஹெக்ஸீன் C_6H_{12} சேர்மங்களுக்கு அதிக அளவு ஐசோமெர்கள் உள்ளன.

எத்திலீன் ஐசோமெர்களின் பெயர்கள், அவற்றிலுள்ள கார்பன் அணுக்களைப் போல சம எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும் ஆல்கஹால்களின் பெயர்களிலிருந்து பெறப்படுகின்றன. எத்தில் ஆல்கஹாலிலிருந்து எத்திலீனும், அமைல்ஆல்கஹாலிலிருந்து அமைலீனும் பெயரிடப் படுகின்றன. எத்திலீனில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஆல்கைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்து பெறப்படும் எத்திலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் அடிப்படையில் இவ் ஐசோமெர்கள் குறிக்கப்படுகின்றன. (உ-ம்)



ஐஸோபுரொப்பைல் எத்திலீன்



சீர்மையற்ற டைமெத்தில் எத்திலீன்

ஜெனிவா பெயரிடும் முறையில் எத்திலீன்ஹைட்ரோகார்பன்களின் பெயர்கள் 'ஈன்' (ene) என்று முடிகின்றன:

ஈத்தீன் $CH_2=CH_2$

புரோப்பீன் $CH_2=CH-CH_3$

ப்யூட்டீன்-1 $\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$

ப்யூட்டீன் 2 $\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_3$

2-மெத்தில் புரோப்பீன்-1 $\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}=\overset{1}{C}H_2$

சேர்மத்தின் பெயருக்கு அடுத்துவரும் எண் இரட்டைப் பிணைப்புடன் இணைந்திருக்கும் முதல் கார்பன் அணுவைக் குறிக்கிறது. பெயரிடும்போது இரட்டைப் பிணைப்பு ஆரம்ப கார்பன் அணுவுக்கு அருகிலிருக்குமாறு எண்ணிக்கை அளிக்கவேண்டும்.

எத்திலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் பொதுவான பெயர் ஆல்கீன்கள் என்பதாகும்.

ஒலிஃபீன்களின் சில ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புகள் ஆல்கஹால்களின் பெயர்களிலிருந்து பெறப்பட்ட பழைய பெயர்களையே பெற்றிருக்கின்றன.

$$CH_2 = CH - \quad \text{வைனைல்}$$

$$CH_2 = CH - CH_2 - \quad \text{அல்லைல்}$$

30. ஒலிஃபீன்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் அமைப்பும்

1. ஒலிஃபீன்கள் பல கரிமச் சேர்மங்களை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடித்துப் பெறப்படுகின்றன. இதனால் இவைகள் கரி அடுப்பு வாயுவிலும், எண்ணெய்ச் சிதைவு வாயுக்களிலும், மலிந்து கிடைக்கின்றன. திரவ-நிலைமையில் சிதைவின்மூலம் கிடைக்கும் வாயுக்களில் 15% நிரைவுறா ஹைட்ரோகார்பன்கள் உள்ளன; கச்சாப் பொருளின் எடையுடன் ஒப்பிடும்போது வாயுவின் விளைச்சல் 8% ஆக உள்ளது.

2. நீர் நீக்கிகளால் (dehydrating agents) ஆல்கஹாகளிலிருந்து நீரை நீக்கி ஒலிஃபீன்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. ஆல்கஹால் ஆவியை உயர்ந்த வெப்பநிலையில், Al_2O_3 போன்ற வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் சிதைத்தும் இவை பெறப்படுகின்றன.

$$\underset{\boxed{H\ OH}}{H_2C - CH_2} \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

எத்திலீன்

3. ஒலிஃபீன்களைத் தயாரிப்பதற்கு மற்றொறு முக்கியமான முறை, நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகளை மெத்தில் அல்லது எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரைந்த அடர் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் வினைப்படுத்து

வதாகும். ஹாலஜன் பெறுதியினைக் கார நீர்க்கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினால் ஹாலஜன் தொகுதி ஹைட்ராக்சில் தொகுதி யால் பதிலீடு செய்யப்பட்டு ஆல்கஹால் உண்டாகிறது.

$$C_3H_7\boxed{I + K}OH \longrightarrow C_3H_7 - OH + KI$$

ஆல்கஹாலில் கரைந்த காரத்தின் கரைசல் ஒரு ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு மூலக்கூறினை விலக்கி ஒலிஃபீனைத் தோற்றுவிக்கிறது.

$$H_2C(I) - CH(H) - CH_3 + KOH \longrightarrow CH_2 = CH - CH_3 + KI + H_2O$$

புரொப்பைல் அயோடைடு — புரோப்பிலீன்

$$H_2C - CH(I) - CH_3 + KOH \longrightarrow CH_2 = CH - CH_3 + KI + H_2O$$

ஐசோபுரோப்பைல் அயோடைடு — புரோப்பிலீன்

இவ் வினையில் அயோடின் பொட்டாசியத்துடன் இணைகிறது. அயோடினுடன் இணைந்துள்ள கார்பன் அணுவுக்கு அடுத்துள்ள கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஹைட்ரஜன், காரத்தின் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியுடன் கூடுகிறது. இவ் வினையில் ஒரு பொதுவான விதித் தெளிவாகிறது: ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஹாலஜன் அணுக்கள் அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுக் களிலிருந்து நீக்கப்படுகின்றன.

31. ஒலிஃபீன்களின் பௌதிக, வேதிப் பண்புகள்

எத்திலீன், புரோப்லீன் மற்றும் ப்யூட்டிலீன் ஆகியவை வாயுக்களாகும். இவற்றை அடுத்துள்ள சேர்மங்கள் நீர்மங்கள் இவ் வரிசையில் $C_{18}H_{36}$ என்னும் சேர்மத்திலிருந்து தொடர்ந்து மற்ற சேர்மங்கள் திண்மங்களாகும். (அட்டவணை–2) ஒலிஃபீன் கள் அவற்றையொத்த பாராஃபின்களைவிட அதிக அடர்த்தி உள்ளவை. பாராஃபின்களுக்கு உள்ளதைப்போல ஒலிஃபீன் களின் அடர்த்தி, உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலை ஆகியவை மூலக்கூறிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப அதிகரிக்கின்றன. சங்கிலித் தொடரின் முடிவில் இரட்டைப் பிணைப்பை உடைய ஒலிஃபீன்களின் கொதிநிலைக் குறைவு. சான்றாக, 3-மெத்தில்ப்யூட்டீன்-1 20·1°யில் கொதிக்கிறது.

அட்டவணை-2. ஒலிஃபீன்களின் பௌதிகப் பண்புகள்

ஒலிஃபீன்	வாய்பாடு	சாதாரண வெப்ப நிலையில் பௌதிகநிலை	உருகுநிலை °C	கொதிநிலை °C	அடர்த்தி (திரவநிலையில்) C.C-ல்
எத்திலீன் அல்லது ஈதீன்.....	$CH_2 = CH_2$	வாயு	—169·2	—103·7	0·570 (கொதிநிலையில்)
புரோப்பிலீன் அல்லது புரோப்பீன்.....	$CH_3—CH=CH_2$	வாயு	—185·2	— 47·7	1·5139 (கொதிநிலையில்)
எதில் எத்திலீன் அல்லது ப்யூட்டின்-1.....	$CH_3—CH_2—CH=CH_2$	வாயு	—185·3	—6·3	0·5951 (கொதிநிலையில்)
ஐசோப்யூட்டிலீன் அல்லது 2 மீதைல் புரோப்பீன்-1.....	$(CH_3)_2C=CH_2$	வாயு	—140·3	— 6·9	0·5942 (கொதிநிலையில்
புரோப்பைல் எத்திலீன் அல்லது பென்டீன்-1.....	$CH_3CH_2—CH_2CH=CH_2$	திரவம்	—165·2	30·0	0·6405
சமச்சீரற்ற மீதைல் ஈதைல் எத்திலீன் அல்லது 2-மீதைல் ப்யூட்டீன்-1.....	$C_2H_5—C(CH_3)=CH_2$	திரவம்	—137·5	31·2	0·6504
n-ஆக்டாடெக்லீன் அல்லது ஆக்டா டெக்லீன்-1.....	$CH_3(CH_2)_{15}CH=CH_2$	திடநிலை	17·6	314·8	0·7888

2-மெத்தில் ப்யூட்டீன்-2 38·6°யில் கொதிக்கிறது. 2,4,4-ட்ரைமெத்தில் பென்டீன்-1 101·4°யிலும், 2,4,4-ட்ரைமெதில் பென்டீன்-2 104·9°யிலும் கொதிக்கின்றன.

பாராஃபின் வரிசையில் உள்ளதுபோல, ஒலிஃபீன்களின் வரிசையில், அவற்றின் உருகுநிலை, கொதிநிலை ஆகியவை மூலக் கூறு எடையுடன் அதிகரிக்கின்றன. மற்றெல்லா ஹைட்ரோ கார்பன்களைப்போல், ஒலிஃபீன்கள் நீரில் குறைந்த கரைதிறன் உடையவை. ஒலிஃபீன்களின் ஆவி கார நெடியுடையவை.

எத்திலீன் ஹைட்ரோகார்பன்கள் மிக்க வீரியத் தன்மை யுடையவை. இவற்றின் பெரும்பாலான வினைகள் இரு கார்பன் அணுக்களைப் பிணைக்கும் இரட்டைப் பிணைப்பில் நிகழ்கின்றன. ஒலிஃபீன்களின் ஒரு சிறப்புப்பண்பு, மற்ற பொருள்களுடன் வீரியத்துடன் இணையும் அவற்றின் தன்மையேயாகும். இரு கார்பன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு பிளக்கப்பட்டு, அதனால் இரு கார்பன் அணுக்களுக்கும் ஒவ்வொரு இணைத்திறன் கிடைக்கிறது. இவை ஒவ்வொன்றுடனும் கூடும் மூலக்கூறின் அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் இணைகின்றன.

1. சபாடியர்வினை (Sabatier reaction): 150—200° வெப்பநிலையில் நுண்ணிய நிக்கல் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஒலிஃபீன்கள் ஹைட்ரஜனுடன் வினைப்படுகின்றன; இவ் வினையில் இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஒரு ஒலிஃபீன் மூலக் கூறுடன் சேர்க்கப்படுகின்றன:

$$CH_2=CH_2 + H_2 \longrightarrow \underset{\text{ஈத்தேன்}}{CH_3-CH_3}$$

நுண்ணிய பிளாட்டினம் அல்லது பெல்லேடியத்தின் முன்னிலையில் வினை சாதாரண வெப்பநிலையில் நிகழ்கிறது, நிறைவுறு சேர்மங்களுடன் ஹைட்ரஜன் கூடும் வினை 'ஹைட்ரஜனேற்றம்' (hydrogenation) என்றழைக்கப்படுகிறது.

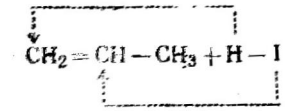
2. ஒலிஃபீன்கள் மிக எளிதில் குளோரின், புரோமின் போன்ற ஹாலஜன்களுடன் கூடுகின்றன.

இரட்டைப் பிணைப்பில் இரு ஹாலஜன் அணுக்கள் இணைகின்றன.

$$CH_2=CH-CH_3 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1, 2 டைபுரோமோ புரோப்பேன்}}{CH_2Br-CHBr-CH_3}$$

இவ் வினை இரட்டைப் பிணைப்புகளைப் பண்பறி முறையில் கண்டறிவதற்கும் அளவறி முறையில் அவற்றின் அளவினை ஆய்ந்தறிவதற்கும் பயன்படுகிறது.

3. ஒலிஃபீன்கள் மிக எளிதில் ஹைட்ரஜன் ஹாலேடுகளுடன் வினைப்படுகின்றன. ஒரு ஹைட்ரஜன் ஹாலேடு மூலக்கூறு ஒரு ஒலிஃபீன் மூலக்கூறுடன் கூடுகிறது.



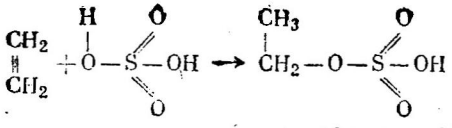
ஐசோபுரொப்பைல் அயோடைடு

இவ் வினையில் அதிக ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப்பெற்ற கார்பன் அணுவுடன் ஹைட்ரஜன் இணைகிறது. இது V. மார்க்கோனிக்காஃப் [1] என்பவரால் கண்டறியப்பட்டது. (V. Markovnikov) இவ் விதிக்கு மார்க்கோனிக்காஃபின் விதி என்று பெயர். (Markovnikov's rule)

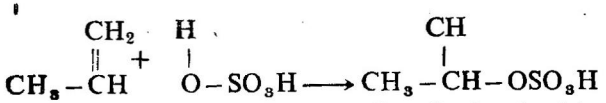
[1] **விலாடிமீர் மார்க்கோனிக்காஃப்** (Vladimir Markovnikov) (1838—1904) நிஷ்னி நோவ்கராடு அருகில் (இப்போது கார்க்கி எனப்படுகிறது) பிறந்தார். அவர் கசான் பல்கலைக் கழகத்தில் படித்துத் தேறினார். பின்னர் பட்லராஃப்பின் ஆய்வுக் கூடத்தில் பணிபுரிந்தார். மார்க்கோனிகாஃப் அமைப்புக் கோட்பாட்டின்படி மூன் கூறப்பட்ட பல புதிய சேர்மங்களைத் தொகுத்துத் தயாரித்தார். மேலும் மூலக் கூறிலுள்ள அணுக்கள் ஒவ்வொன்றின் வினைவுகளைப் பற்றிய கருத்துகளையும் விரிவாக் கினர். குறிப்பாக ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலம், ஆக்சிப்யூட்டிரிக் அமிலம், குளோரோ ப்யூட்டிரிக் அமிலம் ஆகியவற்றைத் தொகுத்துத் தயாரித்தார். இரட்டைப் பிணைப் பில் ஹைட்ரஜன் ஹாலேடுகளின் கூடுதல் வினைகளைப்பற்றி ஆய்ந்தறிந்தார். 'வேதி அமைப்பின் கோட்பாட்டின் வரலாறு' என்னும் தலைப்பில் பல கட்டுரைகள் வரைந் தார். கரிமச் சேர்மங்களின் ஐசோமெரிசம் (M.Sc., விளக்கவுரை (1865), 'வேதிச் சேர்மங்களில் அணுக்களின் எதிரெதிர் செயல்' (D.Sc., விளக்கவுரை (1869), ஆகியவை இவரின் முக்கிய ஆராய்ச்சித் தலைப்புகளாகும். 'வேதிச் சமநிலையின் தத்துவம்' என்னும் தலைப்பில் வேதி வினைகளின் இயக்கங்களைப்பற்றிய செரிவுமிகு கருத்துகள் வெளியிடப்பட்டுள்ளன. 1880-ல் மார்க்கோனிகாஃப் காக்கசியன் பெட்ரோலியத்தின் (caucasian petroleum) இயைபினை நோக்கித் தன் கவனத்தைச் செலுத்தினார். பெட்ரோலியம் 'நாஃப்தலீன்கள்', என்னும் சைளோபாரஃபின்களை அதிக அளவு பெற்றிருக்கிறது என்று முதலில் கூறியவர் இவரே.

மார்க்கோனிகாஃபின் விதி வரம்பற்றதல்ல. பர்ஆக்ஸைடு சேர்மங்களின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு, ஒலிஃபீன்களுடன் கூடும்போது இவ் வினைக்கு எதிராக வினை நிகழ்கிறது. சான்றாக, வைனில் புரோமைடு $CH_2=CH$ Br பராக்ஸைடுகள் அற்ற சூழ்நிலையில் ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் வினைப்பட்டு 1, 1 டைபுரோமோ ஈத்தேன் CH_3-CHBr_2 மட்டுமே கொடுக்கிறது. இது மார்கோனிகாஃப் விதியுடன் ஒத்திருக்கிறது. ஆனால் பராக்ஸைடுகளின் முன்னிலையில் இது 1, 2 டைபுரோமோ ஈத்தேனை (CH_2Br-CH_2Br) கொடுக்கிறது.

4. அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு ஒலிஃபீன்கள் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் எஸ்டர்களைக் கொடுக்கின்றன.



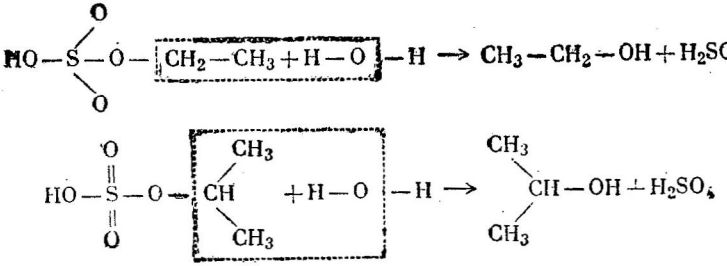
ஈத்தைல் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம்



ஐசோபுரோப்பைல் சல்ப்யூரிக் அமிலம்

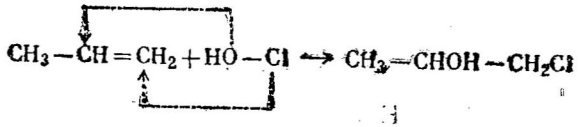
இவ் வினையிலும் அதிக ஹைட்ரஜன் அணுக்களை உடைய கார்பன் அணுவுடன் ஹைட்ரஜன் இணைகிறது.

ஆல்கைல் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் பெறுதிகளாகக் கருதப்படுகின்றன. இவற்றின் மூலக்கூறுகளில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு ஆல்கைல் தொகுதியினால் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கிறது. ஆல்கைல் சல்ஃப்யூரிக் அமிலங்கள் நீருடன் வினைப்பட்டு ஆல்கஹால்கள் உண்டாகின்றன.



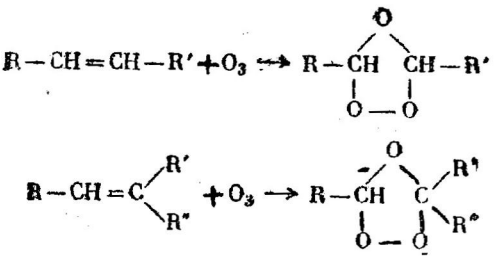
இவ் வினை எண்ணெய்ச் சிதைவு வாயுக்களிலும், கரியடுப்பு வாயுக்களிலும் உள்ள ஒலிஃபீன்களிலிருந்து ஆல்கஹால்களைப் பெருமளவு தொழில் முறையில் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. 1873-ல் பட்லராஃப்பும், கோரியனஃபும் (Goryainov) 160° வெப்பநிலையில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் எத்திலீன் எளிதில் உறிஞ்சுகிறது எனக் கண்டறிந்தார். அவர்கள் இக் கோட்பாடு வருங்காலத்தில் செய்முறை முக்கியத்துவம் பெற்றதாக விளங்கும் எனக் கருதினர். மலிவாக எத்திலீனைத் தயாரிக்க உதவும் ஒரு முறையினைக் கண்டுபிடித்தால், ஆல்கஹாலைத் தயாரிப்பதற்கு எத்திலீனே ஆரம்பப் பொருளாகப் பயன்படும் என்று கருதினர். எண்ணெய்ச் சிதைவு வாயுக்கள் தற்காலத்தில் பல்வேறு பயனுள்ள வேதிப் பொருள்களைத் தயாரிப்பதற்குப் பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

5. ஒலிஃபீன்கள் ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலத்துடன் வினைப்படுகின்றன. இவ் வினையில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி குறைந்த ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணுவுடனும் மற்றொரு கார்பனுடன் குளோரினும் இணைகின்றன.



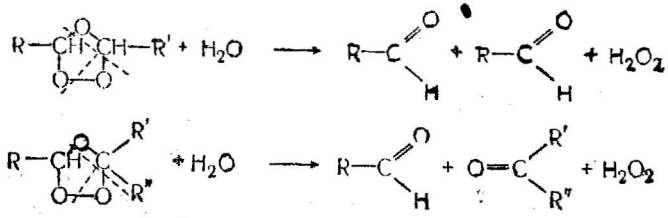
புரோப்பிலீன் குளோரோ ஹைட்ரின்

6. ஒலிஃபீன்களின் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு கரைசலின்மீது ஓசோன் வினைப்பட்டு ஓசோனைடுகளைக் கொடுக்கின்றது.

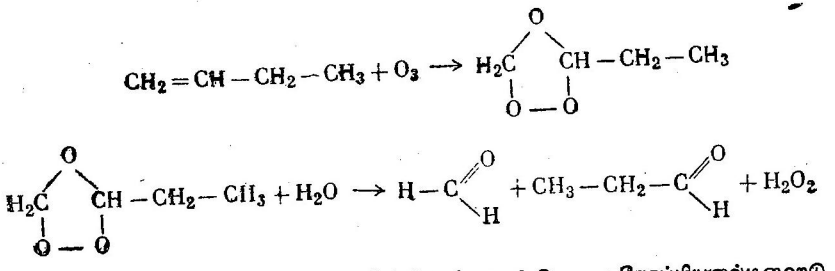


இவ் வாய்பாடுகளிலிருந்து ஓசோன் கார்பன் பிணைப்பைப் பிளக்கிறது என்பது தெரிகிறது. (இவற்றில் R, R′, R″ ஆகியவை பல்வேறு ஹைட்ரோ கார்பன் உறுப்புகளைக் குறிக்கின்றன. R-ஐ CH_3—;R′ஐ C_2H_5— அல்லது R-ஐ C_3H_7—, R″ஐ C_5H_{11}— இவற்றின் மூலமும் பதிலீடு செய்யலாம். இதனால் வினையின் தன்மை பாதிக்கப்படுவதில்லை).

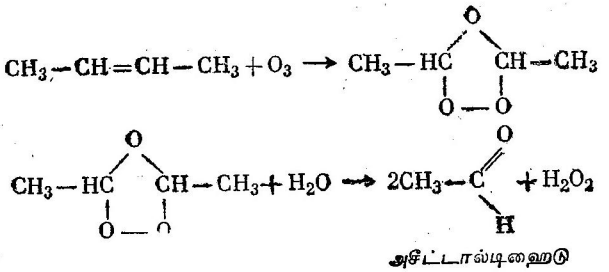
ஓசோனைடுகளுடன் நீர் வினைப்பட்டு அவற்றைச் சிதைத்து ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்ஸைடு, ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது கீட்டோன்களைக் கொடுக்கின்றன.



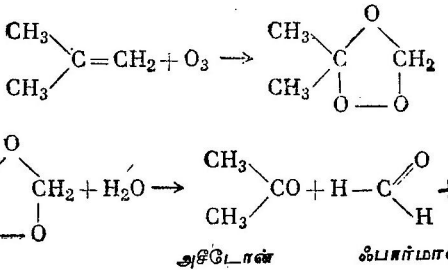
ஓசோனுடன் இணைந்த மூலக்கூறில் இரட்டைப் பிணைப்பினால் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் ஹைட்ரஜனுடன் பிணைக்கப்பட்டிருந்தால் ஓர் ஆல்டிஹைடு உண்டாகிறது. ஹைட்ரஜனுடன் இணைந்திராவிடில் ஒரு கீட்டோன் உண்டாகிறது. மூலக்கூறின் பிளவு இரட்டைப் பிணைப்பில் நிகழ்வதால் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது கிடைக்கும் பொருள்களிலிருந்து இப் பிணைப்பின் இடத்தைக் கண்டறிவது சாத்தியமாகிறது. மூன்று ஐசோமெரிக் ப்யூட்டீன்கள் ஓசோனுடன் வினைப்படுவது இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக விளங்குகிறது.



ஃபார்மால்டிஹைடு புரோப்பியனால்டிஹைடு



அசீட்டால்டிஹைடு



அசீடோன் ஃபார்மால்டிஹைடு

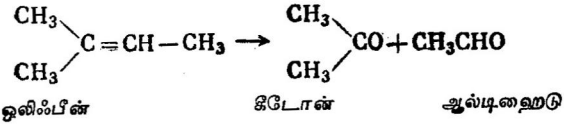
முதல் வினையில் ஃபார்மால்டிஹைடும், புரோப்பியனால்டிஹைடும் இரண்டாவது வினையில் அசிட்டால்டிஹைடும் மூன்றுவதில் அசிடோனும், ஃபார்மால்டிஹைடும் உண்டாகின்றன.

7. ஒலிஃபீன்களை பொட்டாசியம்பர்மாங்கனேட் நீர்க்கரை சலுடன் கவனமாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தால், ஆக்ஸிஜன் மற்றும் நீர் இரட்டைப் பிணைப்பில் கூடுகின்றன.

$$CH_2 = CH_2 + (H_2O + O) \longrightarrow \underset{\text{எத்திலீன் கிளைக்கால்}}{CH_2(OH) - CH_2(OH)}$$

இவ் வினையில் கிடைக்கும் விளைபொருள்கள் கிளைக்கால்கள் எனப்படுகின்றன. இவை இரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளை தங்கள் மூலக்கூறில் பெற்றிருக்கும் ஆல்கஹால்கள் ஆகும். இவ் வினை Y. வாக்னர் (Y. Wagner) என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப் பட்டது.

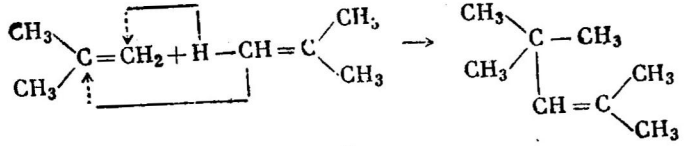
அதிக வீரியமான ஆக்ஸிஜனேற்றம் ஒலிஃபீன் மூலக்கூறை இரட்டைப் பிணைப்பில் பிளக்கச்செய்கிறது.



8. ஒரே ஒலிஃபீனின் மூலக்கூறுகளும் இணைகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ப்யூட்டிலீன் C_4H_8, C_8H_{16} மற்றும் $C_{12}H_{24}$ ஆகிய ஹைட்ரோகார்பன்களைக் கொடுக்கிறது.

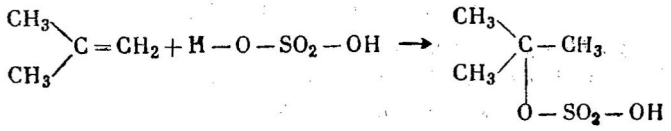
இவ்வாறு பல ஒத்த மூலக்கூறுகள் இணைந்து ஒரு சிக்கலான மூலக்கூறு உண்டாகும் வினைக்கு பாலிமராதல் வினை அல்லது பல படியாக்கல் வினை (polymerization) என்று பெயர். கிடைக்கும் மூலக்கூறு பாலிமர் என்றழைக்கப்படுகிறது.

இரு ஒத்த மூலக்கூறுகள் இணைந்தால் ஆரம்பப் பொருளின் இருபடி மூலக்கூறு (dimer) உண்டாகிறது.

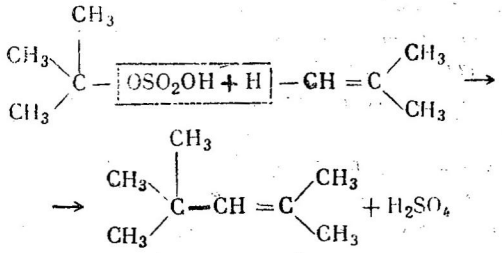


ஒரு ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறு மற்றொன்றின் இரட்டைப் பிணைப்பில் இணைகிறது. இதில் அதிக ஹைட்ரஜனைப் பெற்றிருக் கும் கார்பன் அணுவுடன் ஹைட்ரஜன் அணுவும், மூலக்கூறின் மற்றப் பகுதி மற்றொறு கார்பன் அணுவுடனும் இணைகின்றன.

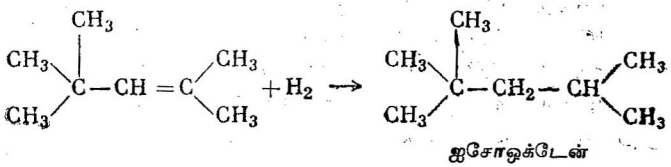
இவ் வினை சல்ஃப்யூரிக் அமிலம், ஃசிங்க்குளோரைடு ஆகியவற்றின் முன்னிலையில் நிகழ்கிறது. சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் ப்யூட்டைல் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் இடைச் சேர்மமாக உண்டாக்கப்படுகிறது.



இது மற்றொறு ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறுடன் வினைப்படுகிறது.



ஐசோப்யூட்டிலீன் (2 மீதைல் புரோப்பீன்) பெட்ரோலியம் சிதைவு வாயுக்களில் காணப்படுகிறது. ஐசோப்யூட்டிலீனின் பாலிமராதல் வினையின்மூலம் தயாரிக்கப்படும் இருமடி மூலக்கூறு வினை வேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனால் 2,2,4டி-மீதைல் பென்டேனாக மாற்றப்படுகிறது. இதன் வாணிபப் பெயர் ஐசோஓக்டேன் (isooctane) ஆகும்.



ஐசோஓக்டேன்

ஐசோஓக்டேன் அதிக பொருளாதார முக்கியத்துவம் வாய்ந்த சேர்மம். ஏனெனில் உள்எரி எஞ்சின்களுக்கு உயர்வகை மோட்டார் எரிபொருளாக கேசோலினுடன் (gasolene) சேர்க்கப்படுகிறது.

உள்எரி எஞ்சின்களின் உருளைகளில் வெடித்தல் ஏற்படுவது சாத்தியமாகிறது. இது உருளை கீழ்மட்டப் புள்ளியினை அழுத்தப்

படும்பொழுது அடைவதற்குமுன் பெட்ரோல் மூலகக்கூறுகள் உடனடியாகச் சிதைகின்றன. சாதாரண எரிதல்போல் அல்லாமல் ஒலியுடன் வெடித்தல் எஞ்சினின் பொறி மூலையிலிருந்து உண்டாகும் மின் பொறியினால் உண்டாக்கப்படுவதில்லை. ஆனால், வாயுக் கலவை எஞ்சின் உருளையினால் அதிகமாக அழுத்தப்படுவதனால் உண்டாகும் உயர்வெப்ப நிலையினால் நிகழ்கிறது. இவ்வாறு வெடிக்கும்போது பெட்ரோல் ஆவி முழுவதும் எரிந்துவிடுவதில்லை. கார்பன்மானாக்சைடு மற்றும் ஹைட்ரஜன் தோற்றுவிக்கப்பட்டு புகை உண்டாகிறது. எஞ்சினுக்கே உண்டான ஒரு அதிர்வு உண்டாகிறது. இதனால் எஞ்சின் சீக்கிரத்திலேயே பழுதடைந்து விடுகிறது. அதிகமாக வெடித்தல் அதனை முழுவதுமாக அழித்துவிடும். குறைந்தஅளவு வெடிக்கும் தன்மையைப் பெற்ற பெட்ரோலிலிருந்து அதிகஅளவு எரியும் கலவை உருளையினால் அழுத்தப்படுகிறது. இதனால் எஞ்சினின் திறன் அதிகரிப்பதுடன் அதற்குப் பயன்படும் எண்ணெயின் செலவும் சிக்கனமாகிறது. ஒரு பெட்ரோலின் 'எதிர் தள்ளிப் பண்புகள்' (anti-knocking properties) வேறுபட்ட அழுத்த வீதத்தையுடைய தனிப்பட்ட எஞ்சின்களில் பரிசோதித்து அளவிடப்படுகின்றன. இவை 'ஆக்டேன் எண்கள்' (octane numbers) என்ற அலகுகளால் குறிக்கப்படுகின்றன. ஐசோஆக்டேனின் ஆக்டேன் எண் 100 எனவும், நார்மல்ஹெப்டேனுக்கு 0 எனவும், 80% ஐசோஆக்டேன், 20% *n*-ஹெப்டேன் கலந்துள்ள கலவையின் ஆக்டேன் எண் 80 எனவும் குறிப்பிடப்பட்டிருக்கின்றன. அத்தகைய கலவைகளின் 'எதிர் தள்ளிப் பண்புகள்' ஆய்வுக்குட்பட்டிருக்கும் பெட்ரோலுக்கு ஒரு நியம அலகாகப் பயன்படுகிறது. 'சம எதிர்தள்ளிப் பண்புகளை'யுடைய *n*-ஹெப்டேனைப் பெற்றிருக்கும் கலவையில் உள்ள ஐசோ ஆக்டேனின் சதவீதத்தையொத்த ஆக்டேன் எண்ணினால் அதன் பண்பு வகைப்படுத்தப்படுகிறது. சான்றாக, கலவையில் 85% ஐசோஆக்டேன் இருந்தால், எரிபொருளின் ஆக்டேன் எண் 85 ஆகும். ஒரு பெட்ரோலின் ஆக்டேன் எண் 115 ஆக இருந்தால், 15% *n*-ஹெப்டேன் அதனுடன் சேர்க்கப்படவேண்டும். அப்போதுதான் ஆக்டேன் எண் 100 உள்ள பெட்ரோல் கிடைக்கிறது.

ஓர் உள்எரி எஞ்சினின் எரிபொருளின் ஆக்டேன் எண் அதிகமாக இருத்தல் நலம். கேசோலினுடன் (gasolene) ஐஸோ ஆக்டேனைச் சேர்த்தால் எஞ்சினின் திறம் அதிகரிக்கிறது. பெட்ரோலின் செலவும் குறைகிறது. உள் வெப்பாலையில் வெடிப்புத் தடுக்கும் பொருளாக லெட்டெட்ராஎத்தில் போன்ற சேர்மங்களைச் சேர்த்து பெட்ரோலின் ஆக்டேன் எண்ணின் மதிப்பை அதிகரிக்கலாம்.

ஆகாயவிமானங்கள் கண்டுபிடிப்பதற்குமுன்வரை உயர் ஆக்டேன் எரிபொருள் வான ஊர்திகளுக்கும் மிகவும் பயனுள்ள தாக இருந்தது. ஆயினும் இப்போதும் உரூலே வான ஊர்திகள், உள்எரி மோட்டார்கார் எஞ்சின்கள் ஆகியவற்றில் பெரிதும் இவை பயனுகின்றன.

ஆக்டேன் எண் ஹைட்ரோகார்பனின் அமைப்பைப் பொருத்தது. நேர் சங்கிலித்தொடர் சேர்மங்களுக்கு, பாராஃபின் களுக்கு இது குறைவாகவும், கிளேச் சங்கிலித்தொடர் சேர்மங் களுக்கு அதிகமாகவும் உள்ளன. ஒலிஃபீன்கள், வளைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் ஆகியவை அதிக ஆக்டேன் எண்ணைப் பெற்றுள்ளன. சான்றுக n-ஹெக்ஸேனின் ஆக்டேன் எண் 40 : அதன் ஐசோமர்களான 3-மெத்தில் பென்டேன், 2, 2-டை மெத்தில்ப்யூட்டேன் ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் முறையே 80-ம் 120-ம் ஆகும்; வளைய ஹெக்ஸேன் (cyclo hexane) 80ஐயும் பென்சீன் 100ஐயும் ஆக்டேன் எண்களாகப் பெற்றிருக்கின்றன. ஐஸோ ஆக்டேன், கேசொலின், நியோஹெக்ஸேன் (2,2-டைமெத்தில் ப்யூட்டேன்) சேர்ந்த கலவையின் ஆக்டேன் எண் 115. நேர் சங்கிலித்தொடர் கேசொலினின் ஆக்டேன் எண் 40 - 60 ஆகும்.

மூலக்கூறின் மிக்க வீரியமுள்ள பகுதி இரட்டைப் பிணைப் பாகும் ; இப் பகுதியில்தான் இணையும் கரணிகள் முதலில் செயல் படுகின்றன.

கீழ்க்காணும் வினை ஒலிஃபீன்களுக்கு உரித்தான ஒரு சிறப்பு வினையாகும் : ஒலிஃபீனுடன் சேர்க்கப்படும் ஒரு சொட்டு புரோமின் உடன் தன் நிறத்தை இழக்கிறது. இவ்வாறே இரட்டைப் பிணைப்புடைய சேர்மங்களுடன் புரோமின் நீரும் நிறமற்றதாகிறது. எனவே, மூலக்கூறிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப் பினைக் கண்டறிய புரோமின் ஒரு கரணியாகும். இரட்டைப் பிணைப்பினை அறிய உதவும் மற்றொரு கரணி கார பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் கரைசலாகும். இதனை நிறைவுறு சேர்மங் களுடன் சேர்த்துக் குலுக்கினால், இது உடனே தன் நிறத்தை இழக் கிறது. நீரேறிய மாங்கனீசடையாக்ஸைடின் பழுப்பு நிறபடிவு உண்டாகிறது (Y. வேக்னர்). இதிலிருந்து இரட்டைப் பிணைப் பினையுடைய கரிமச் சேர்மங்கள் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து பொட்டாசியம்பர்மாங்கனேட்டை நிறமிழக்கச் செய்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது. (உ-ம்.) ஆல்டிஹைடுகள், ஆல்க ஹால்கள்)

32. மூலக்கூறு விலக்கம்—விலக்க எண் (Molecular Refraction—Index of Refraction)

ஒளியின் விலக்க எண் நீர்மங்களுக்கு உரித்தான ஒரு முக்கிய பண்பாகும்.

ஒளிவிலகல் எண், ஒளிக்கதிரின் படுகோணத்தின் (α) சைன் மதிப்பிற்கும், விலகுக் கோணத்தின் (β) சைன் மதிப்பிற்கும் இடையேயுள்ள விகிதமாகும்.

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒத்த அலை நீளத்தையுடைய ஒளியின் விலகல் எண் மாறிலியாக உள்ளது. இது படுகோணத்தைச் சார்ந்திருப்பதில்லை. அலை நீளத்தின் அதிகரிப்புடனும், வெப்பநிலை உயர்வுடனும் ஒரு பொருளின் விலகல் எண் குறைகிறது. எனவே, ஒரு சோதனையின் வெப்பநிலையையும் ஒளியின் அலை நீளத்தையும் எப்பொழுதும் குறிப்பிடவேண்டும். ஒளியின் அலை நீளம் மில்லிமைக்ரான்கள் (mμ) அல்லது ஆங்ஸ்ட்ராம் Å (0·1 mμ) அலகுகளில் அல்லது சூரிய நிரல் வரியின் அலை நீளத்தைக் குறிக்கும் எழுத்துக்களாலும் குறிக்கப்படுகிறது :

H_α (ஹைட்ரஜன் நிரலின் சிவப்பு வரி) ..... 656 mμ

D (சோடியம் நிரலின் மஞ்சள் வரி) ..... 589 mμ

H_β (ஹைட்ரஜன் நிரலின் நீல வரி) ..... 486 mμ

வேதியியல் ஆய்வுக் கூடங்களில் 'அப்பேயின் ஒளிவிலகல் மானி' (Abbe's Refractometer) என்னும் கருவியின்மூலம் ஒளி விலகல் எண் கணக்கிடப்படுகிறது. சாதாரண பகல் ஒளியினால் ஒளியேற்றப்பட்டு, அவைகள் சோடியத்தின் (மஞ்சள்) நிர D அலைக்கு ஒத்த ஒளிவிலகல் எண்ணை அளிக்கின்றன. இவ் வாய்வுகள் 20° வெப்பநிலையில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. ஒளிவிலகல் எண் n_D^{20} அல்லது n_{589}^{20} எனக் குறிக்கப்படுகின்றன.

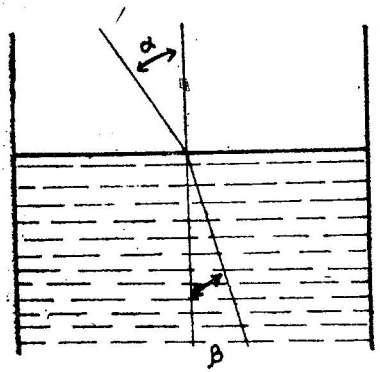
ஒளிவிலகல் மானியின்மூலம் விலகல் எண்ணைக் கணக்கிடுவதற்கு ஒரு திரவத்தின் இரண்டு அல்லது மூன்று சொட்டுகள் போதுமானது.

ஒளிவிலகல் எண் பொருளின் இயைபினையும், வேதியிய அமைப்பினையும் பொருத்தது.

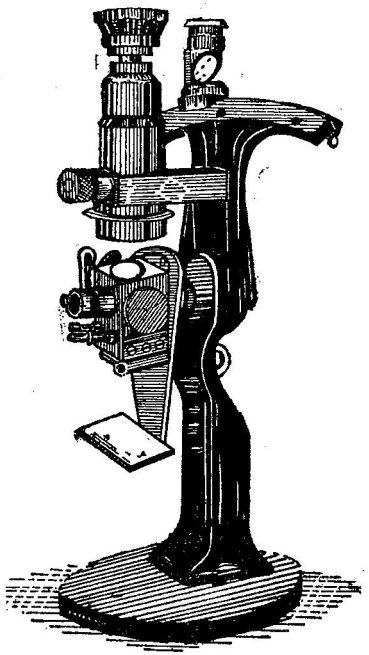
கீழ்க்கண்ட மதிப்புகள் பல சேர்மங்களுக்குரிய n_D^{20} மதிப்பு களாகும்.

n-C_4H_9Cl	1·4015
n-C_4H_9Br	1·4398
n-C_4H_9I	1·4998
$(C_2H_5)_2O$	1·3497
n-C_4H_9OH	1·3991

இப் பௌதிக மாறிலி கரிமச் சேர்மங்களின் தூய்மையினைக் கண்டறிவதற்கும், அவற்றை வகைப்படுத்துவதற்கும் பெரிதும் பயன்படுகிறது. மேலும் ஒளி விலகல் எண்கள் அதிகமாக வேறு படும் இரு பொருள்களின் கலவை யின் இயைபினைக் கணக்கிடு வதற்கும் பயன்படுகிறது.



படம் 13. இரு ஒளிபுகு பொருட்களின் பிரிகைத்தளத்தில் ஒளிவிலகல்



படம்-14. ஒளிவிலகல் மானி

ஒரு பொதுவான வாய்பாட்டின்மூலம் மூலக்கூறு எடை M, அடர்த்தி எண் d, ஒளிவிலகல் எண் n ஆகியவற்றினை இணைத்து ஒரு பௌதிக மாறிலியைப் பெறலாம்.

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

இதற்கு மூலக்கூறு ஒளிவிலக்கம் MR என்று பெயர்.

ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு விலக்க எண் ஒரு மாறி அது வெப்பநிலையை சிறிதே சார்ந்திருக்கிறது. n-ம் d-ம் வெப்ப நிலையுடன் எதிரெதிர் திசைகளில் மாறுகின்றன. ஒன்றில் ஏற்படும் மாற்றம் மற்றொன்றின் மாற்றத்தினால் நீக்கப்படுகிறது.

n-ம் d-ம் ஒரே வெப்பநிலையில் கணக்கிடப்படுவது அவசியமாகிறது. MR_D என்னும் குறியீடு நிற நிரலின் D வரியின் n கண்டு பிடிக்கப்படுவதைக் காட்டுகிறது.

மூலக்கூறு விலக்கம் ஒரு பொருளின் தன்மையையும், அதாவது அதன் இயைபு மற்றும் வேதியிய அமைப்பு ஆகிய வற்றைப் பொருத்தது. n மற்றும் d ஆகியவை தெரிந்திருந்தால் ஆய்வுக்குரிய பொருளின் மூலக்கூறு விலக்கத்தினைக் கணக்கிட முடியும்; இதைத் தவிர, தெரிந்த இயைபு மற்றும் அமைப்பினை உடைய தூய பொருள்களின் மூலக்கூறு விலக்கத்தைக் கண்டு பிடித்து அதன்மூலம் அளவிடப்படும் அணு விலக்கங்களின் கூட்டுத் தொகையிலிருந்தும் மூலக்கூறு விலக்க எண்ணை நிறுவலாம்.

அணுவிலக்க எண்ணின் மதிப்புகளைக் கணக்கிடுவதற்கு ஓர் உதாரணம் இங்கு தரப்பட்டுள்ளது. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோ கார்பன்களின் வரிசையைப் போன்றெதொரு தொடர் வரிசைச் சேர்மங்களில், வரிசையில் ஒரு சேர்மத்திலிருந்து அடுத்த சேர்மத் திற்கு, மூலக்கூறு விலக்கம் ஒரே சீராக அதிகரிக்கிறது. பல கணக் கீடுகளின் சராசரியான இம் மதிப்பு $4{\cdot}618$ ஆகும் (சூரிய நிரலின் D வரிக்குள்ள மதிப்பு). இது CH_2 தொகுதியின் விலக்கமாகும்.

n-ஹெப்டேனின் C_7H_{16} மூலக்கூறு விலக்கம் $34{\cdot}526$ ஆகும். இதிலிருந்து நாம் ஹைட்ரஜன், கார்பன் ஆகியவற்றின் அணு விலக்கத்தினைக் கணக்கிடலாம்:

$$4{\cdot}618 \times 7 = 32{\cdot}326 \qquad 34{\cdot}526 - 32{\cdot}326 = 2{\cdot}200$$

எனவே, ஹைட்ரஜனின் அணு விலக்கம் $1{\cdot}109$; கார்பனின் அணு விலக்கம் $4{\cdot}618 - 2{\cdot}200 = 2{\cdot}418$.

மற்ற தனிமங்களின் அணு விலக்கங்களையும் இவ்வாறே கணக் கிடலாம். ஆக்ஸிஜனின் அணு விலக்கம், அது $C = O$ (கார்பனில் ஆக்ஸிஜன்), $C-OH$ (ஹைட்ராக்ஸில் ஆக்ஸிஜன்) அல்லது $C — O — C$ (ஈத்தர் ஆக்ஸிஜன்) ஆகிய பல்வேறு தொகுதிகளில், தொகுதிக்கேற்ப மாறுகிறது.

கீழே சில தனிமங்களின் அணு விலக்க எண்ணின் மதிப்புகள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. (பல கணக்கீடுகளின் சராசரி மதிப்புகள் இவைகள்) :

	சோடியத்தின் D வரி		சோடியத்தின் D வரி
கார்பன்	2·418	குளோரின்	5·967
ஹைட்ரஜன்	1·100	புரோமின்	8·865
கார்பனல் ஆக்ஸிஜன்	2·211	அயோடின்	13·900
ஹைட்ராக்ஸில் ஆக்ஸிஜன்	1·643	C = C பிணைப்பு அதிகரிப்பு	1·733
ஈத்தர் ஆக்ஸிஜன்	1·525	C ≡ C பிணைப்பு அதிகரிப்பு	2·398

நிறைவுறு சேர்மங்களில் சோதனையின்மூலம் கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு விலக்கம், அணுவிலக்கக்கூட்டுத் தொகையைவிட எப்பொழுதும் அதிகமாக உள்ளது. சான்றாக, அமைலீனின் (C_5H_{10}) மூலக்கூறு விலக்கம் 24·83 ஆகும். ஆனால், கணக்கீடுமூலம் அறியப்பட்ட மதிப்பு 23·09. கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பின்மூலம் ஏற்படும் மூலக்கூறு விலக்கத்தின் அதிகரிப்புக்கு 'இரட்டைப் பிணைப்பு அதிகரிப்பு' எனப்பெயர். முப் பிணைப்பு இன்னும் இதைவிட அதிகமான அளவு மூலக்கூறு விலக்கத்தின் அதிகரிப்பை உண்டாக்குகிறது. எனவே, கார்பனின் அணு விலக்கம் அதன் நிறைவுற்ற தன்மையின் வீதத்தைப் பொருத்து அமைகிறது.

மூலக்கூறு விலக்கம் பொருள்களைக் கண்டறிவதற்குப் பெரிதும் பயன்படுகிறது. ஒரு பொருளின் அமைப்பு வாய்பாடு சரியானதா என அறியவும் இது பயன்படுகிறது. ஒரு பொருளின் அமைப்பு வாய்பாட்டின் அடிப்படையில், அதாவது அணு விலக்கங்கள் மற்றும் அதிகரிப்புகள் ஆகியவற்றின் கூட்டுத் தொகையாகப் பெறப்பட்ட மூலக்கூறு விலக்கத்தின் மதிப்பும் ஆய்வுமூலம் கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு விலக்கத்தின் மதிப்பும் சமமாயிருந்தால், எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட அமைப்பு சரியானது என்று தெள்ளிதின் புலனாகிறது.

33. எத்திலீன் (Ethylene)

எத்திலீன் C_2H_4 கரி அடுப்பு வாயுவிலும் எண்ணெய்ச் சிதைவு வாயுக்களிலும் மிகுதியாக உள்ளது.

ஆய்வுக் கூடங்களில் எத்தில் ஆல்கஹாலிலிருந்து அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின்மூலம் நீரை நீக்கி இது பெறப்படுகிறது:

$$CH_3 - CH_2OH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

இவ் வினையில் ஆல்கஹாலும், அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலமும் கலந்த கலவை சூடுபடுத்தப்படுகிறது. முதலில் எத்தில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட் உண்டாகிறது.

$$H-CH_2-CH_2-\overline{|OH+H|}-O-SO_2-OH \xrightarrow{-H_2O}$$
$$\longrightarrow H-CH_2-CH_2-O-SO_2-OH$$

இதனை மேலும் சூடுபடுத்தினால் அது எத்திலீனாகவும், சல்ஃப்யூரிக் அமிலமாகவும் சிதைவடைகிறது:

$$H-CH_2-CH_2-O-SO_2-OH \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2SO_4$$

இத்துடன் மற்ற பொருள்களும் உண்டாகின்றன. இதற்குக் காரணம், சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தை ஆல்கஹாலுடன் சூடுபடுத்தும் பொழுது பல்வேறு இணை வினைகளும் நிகழ்கின்றன. சான்றாக, ஒரு மூலக்கூறு ஆல்கஹாலிலிருந்து ஒரு மூலக்கூறு நீரை நீக்கி எத்தினீன் உண்டாகும்பொழுது, இரு மூலக்கூறு ஆல்கஹாலிலிருந்து ஒரு மூலக்கூறு நீர் நீக்கப்பட்டு ஈத்தர் உண்டாகிறது:

$$CH_3-CH_2-OH + H-O-CH_2-CH_3 \rightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

இறுதியில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் ஓர் ஆக்ஸிஜன் அணுவை அளித்து ஆல்கஹாலை கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடாகவும், நீராகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றுகிறது. சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் சல்ஃப்யூரஸ் அமிலமாக ஒடுக்கப்படுகிறது; இது நிலையற்றது; எனவே, சல்ஃபர்-டை-ஆக்ஸைடாகவும் நீராகவும் சிதைகிறது:

$$\begin{aligned} 6H_2SO_4 &= 6H_2SO_3 + 6O \\ 6H_2SO_3 &= 6SO_2 + 6H_2O \\ C_2H_5OH + 6O &= 2CO_2 + 3H_2O \end{aligned}$$
$$\overline{C_2H_5OH + 6H_2SO_4 = 2CO_2 + 6SO_2 + 9H_2O}$$

சல்ஃப்யூரிக் அமிலமும் ஆல்கஹாலும் இணைந்து எத்திலீன், ஈதர், சல்ஃபர்-டை-ஆக்ஸைடு, மற்றும் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது.

ஒரு கரிமச் சேர்மத்திற்கும், மற்றொரு கரிமச் சேர்மத்திற்கும் அல்லது கனிமச் சேர்மத்திற்கும் இடையே பல்வேறு வினைகள் நிகழ்கின்றன என்பதற்கு இது ஒரு சான்றாகும். இவ் வினைகள் பல்வேறு வினைபொருள்களைக் கொடுக்கின்றன. வெப்பநிலை, அழுத்தம் வினைப் பொருள்களின் அளவு, வினைவேக மாற்றிகள் போன்ற வினையில் காரணக்கூறுகளை ஏற்றவாறு தேர்ந்தெடுத்துக் கொண்டு ஒரு வினையினை மற்ற வினைகளைவிட அதிகமாக நிகழச் செய்யலாம்.

சான்றாக, 170°-ல் எத்தில் ஹைட்ரஜன்சல்பேட் சிதைவடைந்து எத்திலீனைக் கொடுக்கிறது. 140°-ல் அது எத்தில் ஆல்கஹாலுடன் வினைப்பட்டு ஈதரைக் கொடுக்கிறது.

எத்திலீன் ஒரு வாயு. அது −103·7°-ல் நீர்மமாகிறது. −169·2°-ல் திண்மமாகிறது. அது நீரில் கரைவதில்லை. மீத்தேனை விட அதிக ஒளியுடன் எரிகிறது. காற்றுடன் வெடிக்கும் ஒரு கலவையைக் கொடுக்கிறது. எத்திலீன் பாலிமராகும் அல்லது பல படியாகும் தன்மை உடையது. அதன் பாலிமர் பாலிஎத்திலீன் (polythene) என்பதாகும். பாலிமராதல் சூழ்நிலைகளுக்கேற்ப குறைந்த அல்லது உயர் மூலக்கூறு எடையுடைய வினைபொருள்கள் உண்டாகின்றன. 1200—1500 வளிமண்டல அழுத்தத்திலும், உயர்வெப்ப நிலையிலும் தொழில்துறையில் பெரிதும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்த உயர் மூலக்கூறு எடையுடைய திண்மம் கிடைக்கிறது:

$$n C_2H_4 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

இதில் n என்பது பாலிமராகும் வீதமாகும் (n-ன் மதிப்பு 1,000 அல்லது அதற்கு மேற்பட்டதாக இருக்கலாம்).

உயர் மூலக்கூறெடையுடைய பாலித்தீன் ஒரு வெண்மை மஞ்சள் நிறமுடைய, இலேசான, பிளாஸ்டிக் போன்ற திண்மம். வீரிய அமிலங்களாலும் ஹைட்ரோப்ளூரிக் அமிலம், காரங்கள் ஆகியவற்றாலும் இது பாதிக்கப்படுவதில்லை.

சமீபகாலங்களில் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட சிக்கலான கரிம உலோக வினைவேக மாற்றிகள்மூலம், அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய எத்திலீன் திண்ம பாலிமர்களை (பாலித்தீன்) அழுத்தத்தை நாடாமல் தயாரிக்க முடியும். இவ்வாறு பெரிதும் பயன்படும் வினைவேக மாற்றி, $Al(C_2H_5)_3$ மற்றும் டைட்டேனியம் டெட்ராகுளோரைடு $TiCl_4$ இவற்றின் கலவையாகும். இவ் விரு சேர்மங்களுக்கும் இடையே நிகழும் வினை சிக்கலான கரிம உலோக அமைவினைப் பெற்றிருக்கும் ஒரு திண்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இது எத்திலீனின் பாலிமராதல் வினையினை ஊக்குவிக்கிறது. இவ் வினைவேக மாற்றியின்மூலம் பெறப்பட்ட பாலித்தீன் இயல்பான அமைப்பினை உடைய ஒரு நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பனாகும். உயர் அழுத்தங்களில் உண்டாகும் பாலித்தினைவிட அது குறைவான மீள்தன்மையுடையது. ஆனால், அது அதிகக் கடினமானதாகவும், அதிக வெப்பநிலைகளைத் தாங்கும் சக்தி பெற்றதாகவும் உள்ளது.

பாலித்தீன் பல பயன்களையுடையது. காப்புக் கம்பிச் சுருள்களுக்கு ஒரு சிறந்த பொருளாகவும், ரேடியோ, ராடார், டெலிவிஷன் ஆகிய சாதனங்களிலும் பயன்படுகிறது. குழாய்கள், பாத்திரங்கள், வளையும் கம்பிகள், பல்வேறு கனமுடைய ஏடுகள், வீட்டுப் பொருள்கள் முதலியனவும் அதிலிருந்து தயாரிக்கப் படுகின்றன.

இவற்றுடன்கூட, தொகுப்புப் பயனுள்ள ஸ்டைரீன், எத்திலீன்ஆக்ஸைடு, வைனில்குளோரைடு ஆகியவற்றைத் தயாரிக்க உதவும் கச்சாப் பொருள்கள் இதிலிருந்து பெறப்படுகின்றன. எத்தில்ஆல்கஹால் மற்றும் பல பயனுள்ள கரைப் பான்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. எத்திலீன் சல்ஃபர் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தினால் மஸ்டர்டு வாயு உண்டாகிறது.

கனியாத தக்காளி போன்றவற்றின் காய்களை எத்திலீனில் திறந்து வைத்திருந்தால் அவைகள் கனிகின்றன. எனவே, கனியாத காய்களைக் கனிய வைக்கப் பயன்படுகிறது.

டெலோமராதல் வினை (Telomerization): சமீப காலத்தில் கண்டு பிடிக்கப்பட்டதும், தொழில்துறையில் பெருமளவு பயன் படுவதுமான எத்திலீனின் பாலிமராதல் வினையின் ஒரு வகை டெலோமராதல் வினை எனப்படுகிறது. பென்சாயில்பெராக்ஸைடு, அல்லது மற்றும் பல வினையினைத்துவக்கும் தன்மையுள்ளதும், உண்டாகும் தனி உறுப்புகளை சிதைக்கும் தன்மையுடையதுமான காரணிகளை, எத்திலீன் மற்றும் CCl_4 கலந்த கலவையுடன் சேர்த்தால் கீழ்க்காணும் வினை நிகழ்கிறது.

$$R\cdot + CCl_4 \longrightarrow RCl + CCl_3\cdot$$

$CCl_3\cdot$ உறுப்புகள் எத்திலீனின் சங்கிலி பலபடியாக்கல் வினையைத் துவக்குகின்றன:

$$CCl_3\cdot + CH_2=CH_2 \longrightarrow CCl_3-CH_2-CH_2\cdot$$

$$CCl_3-CH_2-CH_2\cdot + CH_2=CH_2 \longrightarrow CCl_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$$

மற்றொரு CCl_4 மூலக்கூறு இதனுடன் சேரும்போது சங்கிலித் தொடரின் வளர்ச்சி முடிக்கப்படுகிறது.

$$CCl_3-(CH_2-CH_2)_n\cdot + CCl_4 \longrightarrow CCl_3-(CH_2-CH_2)_n-Cl+CCl_3$$

$CCl_3\cdot$ உறுப்பு புதிய சங்கிலித் தொடரை உருவாக்குகிறது.

கரைப்பான் மூலக்கூறின் தொகுதியினைச் சங்கிலித் தொடரின் முடிவில் பெற்ற, இவ் வினையில் உண்டாகும், குறைந்த மூலக்கூறு எடையுடைய பாலிமர் சேர்மங்கள் டெலோமர்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன. $n=2, 3, 4...15$ மதிப்பையுடைய டெலோமர்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. நீருடன் மற்றும் அம்மோனியாவுடன் வினைப்பட்டு டெலோமர்கள் முறையே ஆக்ஸி மற்றும் அமினே அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன :

$$COOH(CH_2-CH_2)_nOH \qquad COOH(CH_2-CH_2)_nNH_2$$

34. ஐஸோப்யூட்டிலீன் (Isobutylene)

ஐசோப்யூட்டிலீன் $CH_2=C(CH_3)_2$ (கொதிநிலை—69°) பெட்ரோலியம் சுத்திகரிக்கும் வாயுக்களிலிருந்து பெறப்படுகிறது. இது ஒரு நிறமற்ற வாயு. அது பட்லராஃபினால் 1868-ல் முதலில் தொகுத்துப் பெறப்பட்டது. ஸிங்க்குளோரைடு, போரன்ட்ரை ஃளூரைடு, அலுமினியம்குளோரைடு மற்றும் பல வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் ஐசோப்யூட்டிலீன் பாலிமராகிறது. பாலிமராதல் வினையின் சூழ்நிலைகளுக்கேற்ப, நகரும் நீர்மங்களிலிருந்து மீள்தன்மை திண்ம பொருள்கள்வரை பல்வேறு மூலக்கூறு எடையுடைய பாலிமர்கள் கிடைக்கின்றன. தொழில்துறை முக்கியத்துவம் வாய்ந்த ஒரு பாலிமர் பாலி ஐசோப்யூட்டிலீன் (poly isobutylene) (ஒப்பனால்—oppanol) என்பதாகும். இது 100,000லிருந்து 500,000 வரை சராசரி மூலக்கூறெடையுடைய திண்மம். இது நீருடன் வினைப்படுவதில்லை. இது அரிப்பைத் (corrosion) தடுக்கும் பொருளாகவும், காக்கும் ஏடாகவும் பயன்படுகிறது.

தொழில்துறையில் பயனுள்ள மற்றொரு சேர்மம் 2-3% ஐசோப்ரீனுடன் உள்ள ஐசோப்யூட்டிலீன் கோபாலிமரான ப்யூட்டைல் ரப்பர் (butyl rubber) என்பதாகும். ப்யூட்டைல் ரப்பர் வாயுவால் பாதிக்கப்படாதது. கார் டயர்களின் உட்குழாய்கள், குழாயற்ற டயர்களின் உட்பரப்பு, மற்றும் பல ரப்பர் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

முப்பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள்
(Hydrocarbons with a Triple Bond)

35. அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் அமைப்பும் அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும்

முப்பிணைப்புடன் கூடிய மிக எளிய ஹைட்ரோகார்பன் அசிட்டிலீன் C_2H_2 அல்லது $H-C \equiv C-H$ ஆகும்.

அசிட்டிலீன் மூலக்கூறிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஆல்கைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்து, மூலக்கூறில் ஒரு முப்பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்களின் தொடர் வரிசைச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. ஜெனீவா முறைப்படி அவற்றின் பெயர்கள் 'ஐன்' (yne) என்று முடிவடைகின்றன :

அசிட்டிலீன் — ஈத்தைன்	$CH \equiv CH$
மெத்தில் அசிட்டிலீன் — புரொப்பைன்	$CH \equiv C-CH_3$
எத்தில் அசிட்டிலீன் — ப்யூட்டைன்-1	$CH \equiv C-CH_2-CH_3$
டைமெத்தில் அசிட்டிலீன் — ப்யூட்டைன்-2	$CH_3-C \equiv C-CH_3$

ஒரு முப்பிணைப்புடைய அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறுகளில், அவற்றுக்குச் சரியான நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களில் உள்ளதைவிட நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் குறைவாக உள்ளதால் இவற்றை C_nH_{2n-2} என்ற பொதுவான வாய்பாட்டிலால் குறிப்பிடலாம்.

பல கரிமச் சேர்மங்களை உலர் நிலையில் காய்ச்சி வடிப்பதன் மூலம் அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. 1861-ல் சேவிச் (Savich) விளக்கியபடி, அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுக்களில் இணைந்துள்ள இரு ஹாலஜன் அணுக்களைப் பெற்ற சேர்மங்களிலிருந்து இரு ஹைட்ரஜன்ஹாலிடு மூலக்கூறுகளை நீக்குவதன்மூலம் இவற்றைப் பெறலாம்.

$$CH_2Cl-CH_2Cl + 2KOH \longrightarrow CH \equiv CH + 2KCl + 2H_2O$$

ஒலிஃபீன்களுடன் ஹாலஜன்கள் கூடி இத்தகைய ஹாலஜன் சேர்மங்கள் உண்டாவதால் மேற்கூறிய வினை இரட்டைப் பிணைப்புடைய சேர்மங்களை முப்பிணைப்புடைய சேர்மங்களாக மாற்றுகின்றது.

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl-CHCl-CH_3 \xrightarrow{-2HCl} CH \equiv C-CH_3$$

அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களைப்பற்றி பல வேதியியல் வல்லுநர்கள் ஆய்ந்தறிந்தனர். A. ஃபவர்ஸ்கி [1] (A. Favorsky) மற்றும் N. செலின்ஸ்கி (N. Zelinsky) ஆகிய இருவரும் இத் துறையில் நிகழ்த்திய ஆய்வுகள் உலகப்புகழ் பெற்றவை.

36. அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் பண்புகள்

அசிட்டிலீனும், மெத்தில் அசிட்டிலீனும் வாயுக்கள். இவற்றைத் தொடர்ந்துவரும் இத்தொடர் வரிசைச் சேர்மங்கள் நீர்மங்கள். இவ் வரிசையிலுள்ள உயர் சேர்மங்கள் திண்மங்கள். இவற்றை ஒத்த நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களைவிட அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் கொதிநிலைகள் அதிகமாக உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, n-பென்டேனின் கொதிநிலை 36°. பென்டைன்-1ன் கொதிநிலை 39·7°.

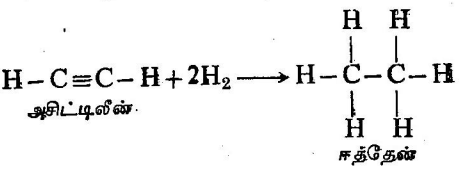
எத்திலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களைவிட அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்கள் குறைந்த நிறைவுற்ற தன்மையுடையவை. இதனால் அவை எளிதில் வினைப்படுகின்றன. அவற்றின் மூலக்கூறுகள் நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அல்லது ஹாலஜன் அணுக்கள் அல்லது மாறுக இரண்டு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு ஆகியவற்றுடன் கூடும் இயல்புடையன.

[1] அலெக்ஸி ஃபவர்ஸ்கி (Alexei Favorsky) (1860 – 1945) பட்லராஃபின் (Butlerov) தலை சிறந்த மாணவராவார்.

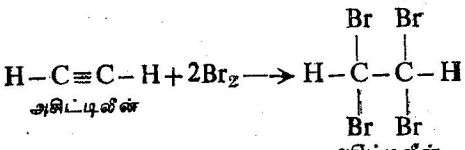
அசிட்டிலீனின் அடிப்படையில் தயாரிக்கப்பட்ட அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களைப்பற்றி விரிவாக ஆராய்ந்தார். ஃபவர்ஸ்கி ஐஸோமெரிஸ. இயற்பாட்டினைக் கண்டுபிடித்து ஆராய்ந்தார். அசிட்டிலீன் மற்றும் அல்லீன் ஹைட்ரோகார்பன்கள் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறும் வினைகளைப்பற்றியும் ஆய்ந்தறிந்தார். பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு தூளின் முன்னிலையில் அசிட்டிலீன் ஆல்கஹால்களுடன் வினைப்படுத்தி வைனைல் ஈத்தர்கள் தயாரிக்கும் ஒரு நுட்பத்தினை வெளியிட்டார். அவருடைய மாணவர்களுடன் இவ் வினையை மேலும் விரிவாக ஆராய்து வைனைல் ஈத்தர்களைத் தொழிற்சாலைகளில் தயாரிக்கும் முறையினைக் கண்டுபிடித்தார் (M. ஷாஸ்டாகோஃப்ஸ்கி - M. Shostakovsky). அசிட்டிலீன் மற்றும் அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் கீட்டோன்களுடன் நிகழும் வினைகளை ஃபவரோஸ்கி (Favorsky) மற்றும் அவர்களுடைய மாணவர்கள் ஆய்ந்து விளக்கினர்கள். இவ் வினைகள் பெரிதும் செய்முறைப் பயனுள்ளவை. தொகுப்பு ரப்பரைத் தயாரிக்கப் பயன்படும் ஐஸோப்ரீன் (isoprene) இம் முறையில் தயாரிக்கப்படுகிறது.

1902-ல் ஃபவர்ஸ்கி செயின்ட் பீட்டர்ஸ்பர்க் பல்கலைக்கழகத்தில் கரிம வேதியியலில் ஆராய்ச்சியைத் தொடர்ந்தார். 1929-ல், U S S R.-ன் அறிவியல் கழகத்தின் அங்கத்தினராகத் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டார். S. லெபெடேஃப் (S. Labedev), B. பைசாஃப் (B. Byzov), I. நசராஃப் (I. Nazarov) மற்றும் பல புகழ்பெற்ற வேதியியல் வல்லுநர்கள் அவருடைய மாணவர்கள்.

1. ஹைட்ரஜனின் சேர்க்கை :



2. ஹாலஜன்களுடன் வினை :



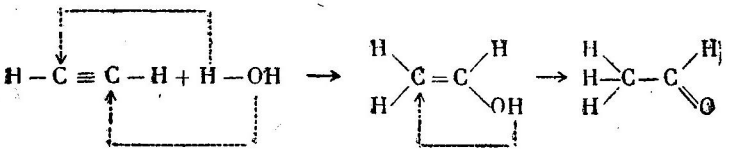
3. ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளுடன் வினை மார்க்கோனிகாஃப் விதிப் (Markovnikov's rule) படி நிகழ்கிறது:

4. அசிட்டிலீன் வாயுவை மெர்க்குரிக் உப்பையும், சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தையும் வினைவேக மாற்றியாகப் பெற்றுள்ள நீரின் வழியாகச் செலுத்தினால், அசிட்டலீன் மூலக்கூறு ஒரு நீர் மூலக்கூறுடன் இணைந்து அசிட்டால்டிஹைடைக் கொடுக்கிறது. இவ் வினை 1881-ல் M. குச்சராஃப்[1] (M. Kucherov) என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இவ் வினை தற்காலத்தில் அசிட்டால்டிஹைடைப் பெருமளவில் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. அசிட்டால்டிஹைடு பிறகு அசிட்டிக் அமிலமாக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது. இச் சூழ் நிலைகளில் அசிட்டிலீனின் சேர்மங்கள் கீட்டோன்களைக் கொடுக்கின்றன.

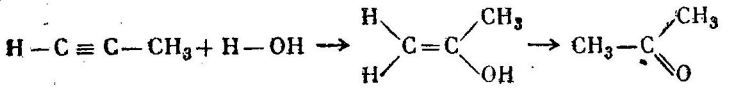
[1] மைக்கேல் குச்சராஃப் (Mikhail kucherov) (1850 — 1911) செயின்ட் பீட்டர்ஸ்பர்க் வேளாண்மைக் கழகத்தில் பேராசிரியராகப் பணி புரிந்தார். 1875-ல் அசிட்டிலீனின் நீரேற்ற வினையினை ஆராய்ந்தறிந்தார். அசிட்டால்டிஹைடைக் கொடுக்கும் வினை 1881-ல் அவரால் கண்டறியப்பட்டது.

குச்சராஃப் தன் ஆராய்ச்சிகளின் தொடர்ச்சியாக, மெத்தில்அசிட்டிலீன் மற்றும் ஃபீனில் அசிட்டிலீன் ஆகிய இரண்டும் ஒன்றுபோல் வினைப்பட்டு ஆல்டிஹைடுகளைக் கொடுக்காமல் கீட்டோன்களைக் கொடுக்கின்றன. ஒலிஃபீன்கள் மெர்க்குரி உப்புக்களுடன் செயல்படும் வினைகளைப்பற்றியும் ஆராய்ந்து விளக்கினார்.

இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.



அசிட்டால்டிஹைடு



மெத்தில் அசிட்டிலீன் அசிட்டோன்

ஒரு நிறைவுறு ஆல்கஹால் முதலில் உண்டாகிறது. A. எல்டிகாஃப் (Eltekov) விளக்கியபடி ஒரு ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி இணைந்துள்ள, இரட்டைப் பிணைப்புடன் சேர்ந்திருக்கும் கார்பன் அணு ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது கீட்டோன்களை உண்டாக்குவதற்கு ஐஸோமராகின்றன.

5. அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்கள் ஆக்ஸிஜனேற்றி களால் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகின்றன. வீரிய ஆக்ஸிஜ னேற்றத்தின்போது முப்பிணைப்புப் பிளக்கிறது.

6. அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பனில் உள்ள முப்பிணைப் பினுல் பிணைக்கப்பட்ட கார்பன் அணு ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுடன் இணைந்திருந்தால், அந்த ஹைட்ரஜன் அணு ஓர் உலோகத்தால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டிலீன அம்மோனியா கலந்த சில்வர்நெட்ரேட் கரைசல் வழியாகச் செலுத்தினுல், சில்வர்அசிட்டிலீடு வெண்ணிற வீழ்ப் படிவாகப் படிகிறது.

$$\underset{\text{அசிட்டிலீன்}}{H-C\equiv C-H} + 2AgNO_3 \longrightarrow \underset{\text{சில்வர் அசிட்டிலீடு}}{Ag-C\equiv C-Ag}$$

அம்மோனியா கலந்த காப்பர் குளோரைடு கரைசல் செம்பழுப்பு நிற க்யுப்ரஸ் அசிட்டிலீடை வீழ்ப்படிவாக்குகிறது. உலர்ந்த க்யூப்ரஸ் மற்றும் சில்வர் அசிட்டிலீடுகள் வெடிக்கும் தன்மை யுடையன ; சூடுபடுத்தினுல் அவை வெடிக்கின்றன.

உலோக அசிட்டிலீடுகள் அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு அசிட்டி லீனைத் திரும்பத் தருகின்றன.

$$Ag-C\equiv C-Ag + 2HNO_3 \longrightarrow H-C\equiv C-H + 2AgNO_3$$

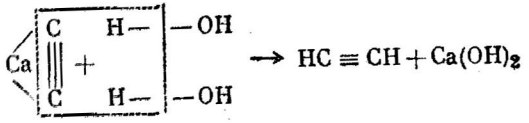
7. அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்கள் பாலிமராகும் தன்மையுடையவை. க்யுப்ரஸ் உப்புக்களின் (வினேவேகமாற்றி) முன்னிலையில் அசிட்டிலீன் வைனில்அசிட்டிலீன் $CH \equiv C-CH = CH_2$ என்ற சேர்மமாகப் பாலிமராகிறது. அசிட்டிலீனில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு வைனில் உறுப்பால் $-CH = CH_2$ பதிலீடுசெய்து இச் சேர்மம் பெறப்படுவதாகக் கருதப்படுகிறது.

வைனில் அசிட்டிலீன் தொகுப்பு ரப்பரைத் தயாரிக்க உதவும் இடைச் சேர்மமாகும். அது 5°-ல் கொதிக்கிறது.

37. அசிட்டிலீன் (Acetylene)

பல கரிமச் சேர்மங்களை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடித்து அசிட்டிலீன் தயாரிக்கப்படுகிறது. 1860-ல் பெர்த்தாலட் (Berthollet) அசிட்டிலீனை அதன் தனிமங்களிலிருந்து தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறை எளிய ஹைட்ரோகார்பன்களுக்குரிய தொகுப்பு முறைகளில் முதலாவதாகும்.

சமீப காலம் வரை கால்சியம் கார்பைடுடன் நீரை வினைப்படுத்தி மட்டுமே அசிட்டிலீன் தயாரிக்கப்பட்டு வந்தது.



இவ் வினை 1852-ல் வோலர் (Wohler) என்பவரால் கண்டு பிடிக்கப்பட்டது. ஆனால், சுண்ணாம்பையும் கரியையும் ஒரு மின் அடுப்பில் சூடுபடுத்தி கால்சியம்கார்பைடு தயாரிக்கும் முறை கண்டுபிடிக்கப்பட்ட பிறகு இதன் செய்முறைப் பயன் அதிகரித்தது. கச்சா பெட்ரோலியம், இயற்கை வாயுக்கள் இவற்றிலிருந்து அசிட்டிலீனைத் தயாரிக்கும் முறை தற்காலத்தில் சிறப்புப் பெற்று விளங்குகிறது. இக் கச்சாப் பொருள்களிலுள்ள மீத்தேன் மிகக் குறுகிய நேரத்தில் மிக உயர்ந்த வெப்பநிலையில் (1400°) அசிட்டிலீனாக மாற்றப்படுகிறது.

$$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2$$

இவ் வினை வெப்பம் உமிழ் வினையாகும். அசிட்டிலீனைத் தயாரிக்கும் முறைகள், அவை ஒவ்வொன்றிலும் வெப்பம் அளிக்கப்படும் விதத்தையொட்டி வேறுபடுகின்றன. (வோல்டா மின்வில், எரியும் மீத்தேனை நேராக வினை நிகழும் பாத்திரத்தில் செலுத்துதல்

ஆகியவை வெப்பம் அளிக்கப்படும் முறைகளில் சிலவாகும்). இதே முறையில், ஆயினும் குறைந்த வெப்ப நிலையில், உயர்ந்த ஹைட்ரோகார்பன்களிலிருந்து (புரோப்பேன், ப்யூட்டேன் அல்லது இலேசான பெட்ரோலியம்) ஆகியவற்றிலிருந்து அசிட்டிலீன் பெறப்படுகிறது. ஹைட்ரோகார்பன்களிலிருந்து அசிட்டிலீன் உண்டாகும் வினை சிக்கலான வகையில் நிகழ்கிறது. இவ் வினையின் போது எத்திலீன், கார்பன் கரி, அசிட்டிலீன் மற்றும் அவற்றின் தொடர் வரிசைச் சேர்மங்கள் கிளேச் சேர்மங்களாக உண்டாகின்றன. வாயுக் கலவையை அதன் பகுதிப் பொருளாகத் தனியே பிரித்து நன்கு தூய்மையாக்க உருவாக்கப்பட்ட முறைகள் அசிட்டிலீனைத் தூய்மையாகப் பிரித்தெடுப்பதைச் சாத்தியமாக்குகிறது.

அசிட்டிலீன் ஒரு நிறமற்ற வாயு; தூய நிலையில் அது இலேசான ஈத்தரின் மணத்தைப் பெற்றிருக்கிறது. கார்பைடிலிருந்து பெறப்பட்டு தூய்மையாக்கப்படாத நிலையில் அதனுடன் பாஸ்ஃபீன், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு ஆகிய மாசுகள் உள்ளதால் அசிட்டிலீன் விரும்பத்தகாத மணமுடையது. நீரில் அசிட்டிலீனின் கரைதிறன் அதிகம். அது மிக எளிதில் நீர்மமாக்கப்படுகிறது. இந்நீர்மம் $-83{\cdot}6°$-ல் கொதிக்கிறது.

எத்திலீன் அல்லது மீத்தேனில் இருப்பதைவிட அசிட்டிலீனில் அதிக சதவீதம் கார்பன் உள்ளதால் அது அதிக புகையுடனும் ஒளியுடனும் எரிகிறது. இருப்பினும் அதிக அளவு காற்றுடன், சில தனிப்பட்ட அசிட்டிலீன் எரி குழாய்களில், அதனைக் கலந்தால் அசிட்டிலீன் பிரகாசமான புகையற்ற ஒளியுடன் எரிகிறது.

அசிட்டிலீனை ஆக்ஸிஜனுடன் எரிக்கும்போது உண்டாகும் வெப்பம், ஹைட்ரஜன் எரிந்து உண்டாகும் வெப்பத்தைவிட மிக அதிகமாக உள்ளது. இதனால் உலோகங்களை வெட்டவும், இணைக்கவும், உருக்கவும் பயன்படும் ஆக்ஸி அசிட்டிலீன் ஊது உலைகளில் அது பயன்படுகிறது.

அழுத்தப்பட்ட, திரவ அசிட்டிலீன் மிக எளிதில் வெடிக்கும் தன்மையுடையது. இதனால் அது எஃகு கொள்கலன்களில் சேமித்து வைக்கப்பட்டு எடுத்துச் செல்லப்படுகிறது. இவற்றில் அசிட்டோன் அதிக அழுத்தத்தில் கரைக்கப்பட்டிருக்கிறது. அசிட்டிலீனின் வெடிக்கும் பண்பு அது ஒரு வெப்பம் உமிழ் பொருளாக இருப்பதனால் ஆகும். அதாவது, அது எரிந்து உண்டாகும் வெப்பம், சம அளவுள்ள கார்பன் மற்றும் ஹைட்ரஜன் எரிந்து உண்டாகும் வெப்பத்தைவிட அதிகமாக உள்ளது. அசிட்டிலீன் கார்பன்,

ஹைட்ரஜனுகச் சிதைவு அடையும்போது ஒரு மோலுக்கு 54·8 கலோரி வெப்பம் வெளிவிடப்படுகிறது.

காற்றுடன் அசிட்டிலீன் அதிகமாக வெடிக்கும் கலவைகளைக் கொடுக்கிறது. அசிட்டிலீன் 3% ஐ விடக் குறைவாகவும் 82% ஐ விட அதிகமாகவும் கலவையைக் கொடுத்தாலன்றி, அத்தகைய கலவைகள் வெடிக்கும் தன்மையுடையவை.

பல வேதிச் சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதற்கு அசிட்டிலீன் பெரு மளவில் பயன்படுகிறது. குச்செராஃப் வினை அசிட்டிலீனை அசிட் டால்டிஹைடாக மாற்றுகிறது. அசிட்டால்டிஹைடு அசிட்டிக் அமிலம் மற்றும் பல சேர்மங்களைத் தயாரிக்க உதவுகிறது. கொழுப்புப் பொருள்களையும், சல்ஃபரையும் கரைப்பதற்கு இரு நல்ல கரைப்பான்கள் அசிட்டிலீனிலிருந்து பெறப்படுகின்றன. அவை டெட்ராகுளோரோ ஈத்தேனும் $CHCl_2-CHCl_2$, ட்ரை குளோரோ ஈத்தேனும் $CHCl=CCl_2$ ஆகும். (பின்னது டெட்ரா குளோரோ ஈத்தேனை சுண்ணும்புடன் சேர்த்துக் கொதிக்க வைத்து பெறப்படுகிறது.)

$$CH\equiv CH + 2Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{1,1,2,2\text{-டெட்ராகுளோரோ}\\ \text{ஈத்தேன்}}}{CHCl_2-CHCl_2}$$

$$2CHCl_2-CHCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{1,1,2\text{-ட்ரைகுளோரோ ஈத்தேன்}}{2CHCl=CCl_2} + CaCl_2 + 2H_2O$$

பலமற்ற கரைப்பான்களைப் போலல்லாமல், அவைகள் அநேகமாக தீப்பிடிக்கும் தன்மையற்றவை. எனவே, தீ விபத்தை இவை உண்டாக்குவதில்லை. பசைத் தன்மையை நீக்குவதற்கும், ரப்பரைப் பதனிடுவதற்கும் அவை பயன்படுகின்றன.

பெருமளவு அசிட்டிலீன், ரப்பரைத் தொகுத்துத் தயாரிப்ப தற்கும், பாலிவைனல் குளோரைடு பிளாஸ்டிக்குகள் தயாரிப்ப தற்கும் பயன்படுகிறது.

அசிட்டிலீனை அலுமினியம் குளோரைடு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஆர்சனிக் ட்ரைகுளோரைடு $AsCl_3$ வழியாக செலுத் தினால் குளோரோ வைனல் டைகுளோரோ ஆர்சீன் கிடைக் கிறது.

$$CH\equiv CH + ClAsCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} Cl-CH=CH-As\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

லூயிசைட் (lewisite)

இப் பொருள் முதல் உலகப்போரின்போது வேதிப் போர் கரணி யாகப் பயன்பட்டது. எனவே, அது லூயிசைட் எனப் பெயரிடப் பட்டது.

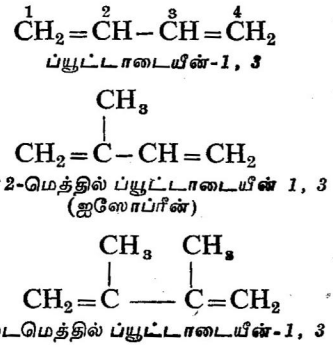
லூயிசைட் ஜெரேனியம் மணமுள்ள ஒரு நீர்மம். எபெரைட் (yperite) டைப்போல் அது காயங்களை உண்டாக்குகிறது. அது ஒரு மயக்கமூட்டும் கரணி.

இரு இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹைட்ரோ கார்பன்கள் ரப்பர்
(Hydrocarbons with Two Double Bonds Rubber)

38. இரு இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்களின் அமைப்பும் பண்புகளும்

ஒவ்வொரு மூலக்கூறிலும் உள்ள ஒவ்வோர் இரட்டைப் பிணைப்பும் அதிலுள்ள ஹைட்ரஜனின் அளவே இரண்டு அணுக்கள் வீதம் குறைக்கிறது. ஓர் மும் பிணைப்பு அதனை நான்கு அணுக்கள் வீதம் குறைக்கிறது. இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளையுடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களைப் போன்ற இயைபினையே பெற்றிருக்கின்றன. அதாவது அவற்றின் இயைபு C_nH_{2n-2} என்னும் வாய்பாட்டால் குறிக்கப்படுகிறது. ஜெனீவா முறைப்படி இந்த ஹைட்ரோகார்பன்களின் பெயர்கள் அடையின் (adiene) என்று முடிகின்றன. இப் பெயர்களில் அடுத்த கார்பன் அணுவுடன் இரட்டைப் பிணைப்பால் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும் கார்பன் அணுக்களின் எண்கள் குறிக்கப்படுகின்றன.

இரு இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்களில் மிகவும் முக்கியமானவை :



ப்யூட்டாடையீன்-1, 3

2-மெத்தில் ப்யூட்டாடையீன் 1, 3 (ஐஸோப்ரீன்)

டைமெத்தில் ப்யூட்டாடையீன்-1, 3

ப்யூட்டாடையீன் அல்லது டைவைனில் $CH_2 = CH - CH = CH_2$ ஒரு வாயு. இது $-5°$-ல் குளிர்ந்து சுருங்குகிறது. 2 + மெத்தில் ப்யூட்டாடையீன் – 1, 3 அல்லது ஐஸோப்ரீன் ஒரு நீர்மம். இதன் கொதிநிலை 70°. இயற்கை ரப்பரை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடித்து ஐஸோப்ரீன் பெருமளவு பெறப்படுகிறது. இது ரப்பராக பாலிமராகிறது.

ப்யூட்டாடையீனிலும், ஐஸோப்ரீனிலும் உள்ள இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளும் ஓர் ஒற்றைப் பிணைப்பினால் இணைந்துள்ள இரு கார்பன் அணுக்களால் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன :

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

இத்தகைய இரட்டைப் பிணைப்பு வகைகளை ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு அமைப்புகள் (conjugated systems) என்கிறோம்.

ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளையுடைய சேர்மங்கள் ஒரு சிறப்புப் பண்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. அவைகள் கூடுதல் வினைகளில் ஈடுபடும்போது அவற்றின் மூலக்கூறில் முதல் மற்றும் நான்காவது கார்பன் அணுக்களில் கூடுதல் நிகழ்கிறது. இரண்டாவது மற்றும் மூன்றாவது கார்பன் அணுக்களுக்கிடையே இரட்டைப் பிணைப்புத் தோன்றுகிறது.

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

1, 4 டைபுரோமோ ப்யுட்டீன்-2

ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புடைய சேர்மங்களின் இச் சிறப்பியல்பை விளக்கும் வகையில் ஒரு கோட்பாடு 1899-ல் ஜெர்மன் நாட்டு விஞ்ஞானி தீலே (Thiele) என்பவரால் அளிக்கப் பட்டது. இக் கோட்பாட்டின்படி, ஓர் பல்பிணைப்பு உண்டாகும் போது கார்பன் அணுக்களின் இணைத்திறன் அல்லது வேதிக் கவர்ச்சி முழுவதும் பயன்படுத்தப்படாமல் இரட்டைப் பிணைப் பினால் இணைந்துள்ள ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் சிறிது எஞ்சிய இணைத்திறன் (residual valency) உள்ளது. இந்த எஞ்சிய இணைத் திறனைப் புள்ளிக்கோட்டின்மூலம் காட்டலாம்.

$$-CH_2 = CH_2-$$
$$\vdots \quad \vdots$$

புரோமின் அணுக்கள் இந்த எஞ்சிய இணைத்திறன்களால் கவரப்படுகின்றன. கார்பன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள இரண்டாவது பிணைப்புப் பிளக்கப்படுகிறது. இதனால் கிடைத்த ஒவ்வோர் இணைத்திறனும் புரோமினின் இணைத்திறன்களால் நிறைவுறுகின்றன.

டைவினைல் மூலக்கூறில் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் எஞ்சிய இணைத்திறன்களைப் பெற்றிருக்கின்றன :

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

2, 3 கார்பன் அணுக்களின் எஞ்சிய அல்லது பகுதி இணைத்திறன்கள் ஒன்றையொன்று பூரிதமாக்குகின்றன. இதனால் இரட்டைப் பிணைப்பை யொத்த ஒருவித பிணைப்பு உண்டாகிறது. சாதாரண இரட்டைப் பிணைப்பிலிருந்து இவ்வாறு உண்டாகும் இரட்டைப் பிணைப்பை வேறுபடுத்திக் காட்டுவதற்கு அதனை ஒரு வளைந்த கோட்டினால் காண்பிக்கலாம்.

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

கார்பன் அணுக்கள் 1-ம் 4-ம் அவற்றின் நிறைவுறு பகுதி இணைத்திறன்களை நிறுத்தி வைத்துக்கொண்டிருக்கின்றன. இவ் விரு அணுக்களில்தான் புரோமின் அணுக்கள் கூடுகின்றன. இதனுடன் 1 மற்றும் 2, 3 மற்றும் 4 ஆகிய கார்பன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள இரண்டாவது பிணைப்புகள் பிளக்கின்றன. இவ்வாறு விடுவிக்கப்பட்ட 2 மற்றும் 3வது அணுக்களின் இணைத்திறன்கள் ஒன்றையொன்று பூரிதமாக்கி, இவ் விரு அணுக்களுக்கும் இடையே ஒரு சாதாரண இரட்டைப் பிணைப்பு உண்டாகிறது. இவ்வாறு பிணைக்கப்பட்ட இரு கார்பன் அணுக்களில் ஒவ்வொன்றும் ஒரு பகுதி இணைத்திறனை நிறுத்திக் கொண்டிருக்கிறது.

$$CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$$

1, 4 டைபுரோமோ பியூட்டீன்-2

இருப்பினும் தீலேயின் விதி பொதுவானதல்ல ; பல சேர்மங்களில் வழக்கமான வழியிலேயே, அதாவது இரட்டைப் பிணைப்பிலேயே கூடுதல் நிகழ்கிறது.

மேற்கூறிய வினைக்கு இணையாக கீழ்க்காணும் வினையும் நிகழ்கிறது:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-CH=CH_2$$

3, 4-டைபுரோமோ ப்யூட்டீன்-1

அதிக அளவு புரோமின் வினைப்பட்டால் இரு இரட்டைப் பிணைப்புகளுக்கு நடுவேயும் ஹாலஜனின் கூடுதல் ஏற்பட்டு கீழ்க் கண்ட சேர்மம் உண்டாகிறது:

$$CH_2=CH-CH=CH_2+2Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-CHBr-CH_2Br$$

1, 2, 3, 4-டெட்ரோபுரோமோ ப்யூட்டீன்

அவற்றின் பாலிமராகும் திறன், ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்களுக்கு உரிய தனிப்பட்ட பண்பாகும். சில சூழ்நிலைகளில் இவ் வகை ஹைட்ரோகார்பன்களின் பாலிமராகும் வினை ரப்பரைப்போன்ற பொருள்களைக் கொடுக்கின்றது.

ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகள் பொருள்களின் சில இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் குறிப்பிடத்தக்க அளவு பாதிக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளையுடைய சேர்மங்களின், ஆய்வுகளிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட மூலக்கூறு விலக்கம், அணு விலக்கங்கள், அதிகரிப்புகள் ஆகியவற்றின் கூட்டுத்தொகையான மூலக்கூறு விலக்கத்தைக்காட்டிலும் அதிகமாக உள்ளன.

இது ஹெக்ஸாடையீனின் இரு ஐஸோமெர்கள் (C_6H_{10}— மூலக்கூறு எடை 82·16) மூலம் விளக்கப்படுகிறது.

(a) விலகிய இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹெக்ஸாடையீன் —1, 5 கீழ்க்கண்ட ஒளிவிலகல் எண்ணையும், அடர்த்திஎண்ணையும் பெற்றிருக்கிறது:

$$n_D^{20} = 1{\cdot}4044\ ;\quad d_4^{20} = 0{\cdot}6880$$

அதன் மூலக்கூறு விலக்கம் =

$$MR_D = \frac{1{\cdot}4044^2-1}{1{\cdot}4044^2+2}\cdot\frac{82{\cdot}16}{0{\cdot}6880} = 29{\cdot}12$$

(b) ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹெக்ஸாடையீன் 1—3 கீழ்க்காணும் ஒளி விலகல் எண்ணையும், அடர்த்தி எண்ணையும் பெற்றிருக்கிறது:

$$n_D^{20} = 1{\cdot}43\ ;\quad d_4^{20} = 0{\cdot}7108$$

அதன் மூலக்கூறு விலக்கம் =

$$MR_D = \frac{1{\cdot}4384^2 - 1}{1{\cdot}4384^2 + 2} \cdot \frac{82{\cdot}16}{0{\cdot}7108} = 30{\cdot}36$$

அணு விலக்கங்களிலிருந்து மூலக்கூறு விலக்கம் MR_D கீழ்க் கண்டவாறு கணக்கிடப்படுகிறது:

C_6	$2{\cdot}418 \times$	6	$= 14{\cdot}508$
H_{10}	$1{\cdot}100 \times$	10	$= 11{\cdot}000$
	$1{\cdot}733 \times$	2	$= 3{\cdot}466$
			$28{\cdot}974$

விலகிய இரட்டைப் பிணைப்புகளையுடைய ஐசோமருக்குக் கண்டறியப்பட்ட மூலக்கூறு விலக்கத்தின் மதிப்புக்கும் கணக்கிடப்பட்ட விலக்கத்தின் மதிப்புக்கும் உள்ள வித்தியாசம் 0·15 ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஐசோமருக்கு இவ் வேறுபாடு 1·39 ஆகும்.

மூலக்கூறு விலக்கத்தின் இவ் வுயர்வு ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புடைய சேர்மங்களில் ஒரு சீராகக் காணப்படுகிறது.

இவ்வாறு மூலக்கூறு விலக்கத்தின் மதிப்பு பல்வேறு நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்களின் அமைப்பினை அறிய உதவுகிறது.

39. ரப்பரும் அதன் பண்புகளும்

இயற்கை ரப்பர் அல்லது காட்சௌக் (caoutchouc) தூய நிலையில் $(C_5H_8)_x$ என்ற பொதுவான வாய்பாடுடைய ஒரு பாலிமராகும். நிலவுலக வெப்பமண்டலப் பகுதியிலுள்ள ஹேவியா பிரேஸிலியன்ஸிஸ் (Hevea Braziliensis) போன்ற பெரிய மரங்கள் மற்றும் பல்வேறு தாவரங்களிலிருந்து தயாரிக்கப்படும் லேடக்ஸ் (latex) என்னும் பால் போன்ற திரவத்திலிருந்து ரப்பர் பெறப்படுகிறது.

தென் அமெரிக்காவிலுள்ள இந்தியர்கள் இப் பால் போன்ற திரவத்தை 'கா-ஓ-சூ' (caa-o-choo) அதாவது 'மரத்தின் கண்ணீர்த் துளிகள்' என அழைத்தனர்.

ஃபிரென்சு அறிவியல் வல்லுநர்கள் இப் பொருளின் பண்புகளை ஆராய்ந்து அதற்கு காட்சௌக் (caoutchouc) எனப் பெயரிட்டனர்.

லேடக்ஸில் காட்சௌக் அல்லது இயற்கை ரப்பர் கூழ்ம நிலையில் உள்ளது. சிறிதளவு அசிட்டிக் அமிலத்தை அதனுடன் சேர்த்தால் அது வீழ்ப்படிவாகி திரவத்திலிருந்து கட்டியாகப் பிரிகிறது. இவ் வீழ்ப்படிவு உருளைகளுக்கு நடுவே அழுத்தப்பட்டு தகடுகளாக மாற்றப்பட்டு உலர்ந்த நிலையில் பெறப்படுகிறது.

ரப்பர், பெட்ரோல் பென்சீன், கார்பன்-டை-சல்ஃபைடு ஆகிய வற்றில் அதிகமாகக் கரைகிறது. குறைந்த வெப்பநிலையில் அது எளிதில் நொறுங்கும் தன்மையைப் பெறுகிறது. சூடுபடுத்தினால் கெட்டியாகிறது. அதன் எந்திர, மற்றும் வேதிப் பண்புகளை அதிகரிப்பதற்கு, அது தொய்வக வலியூட்டப்பட்ட (vulcanized) ரப்பராக மாற்றப்படுகிறது. ரப்பர் பொருள்கள் தயாரிக்கும் போது முதலில் அவைகள் ரப்பர், சல்ஃபர் இரண்டும் கலந்த கலவையாக வார்க்கப்படுகின்றன. பிறகு இதனுடன் கரி, கார்பன் கால்சியம் கார்பனேட், களிமண் மற்றும் பல கரிமச் சேர்மங்களை நிரப்பிகளாகச் சேர்த்து தொய்வக வலியூட்டத்தை ஊக்குவிக்க வேண்டும். இது பிறகு சூடுபடுத்தப்படுகிறது. இம் முறைக்குச் சூடான நிலையில் தொய்வக வலியூட்டும் முறை எனப் பெயர்.

மெல்லிய குழாய்கள்போன்ற சிறிய மெல்லிய பொருள்களுக்கு உதவும் குளிர்ந்த நிலையில் கந்தக வலியூட்டும் முறையில், பொருள் களைக் கார்பன்-டை-சல்பைடு அல்லது சல்ஃபர் குளோரைடில் கரைந்துள்ள சல்ஃபர் கரைசலுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும். 32% வரை சல்ஃபரை அதிகமாகப் பெற்றுள்ள ரப்பர் தொய்யும் தன்மையற்ற திண்மமாகும். இதனை எபொனைட் (ebonite) என அழைக்கிறோம். அது மின் சாதனங்களில் காப்பானாகப் பயன் படுகிறது.

கந்தக வலியூட்டம் சல்ஃபரை வேதியிய முறையில் ரப்பருடன் பிணைக்கிறது. இதைத் தவிர, கந்தக வலியூட்டப்பட்ட ரப்பர் நுண்ணிய தனித்த சல்ஃபர் தூள்களைப் பெற்றிருக்கிறது.

தொழில்வளர்ச்சியும், மோட்டார் ஊர்திகளின் அதிகரித்த பயனும் ஒரு நாட்டின் பொருளாதாரத்தில் ரப்பரை மிக முக்கிய பயனுள்ள பொருளாக ஆக்கின. அதன் பயன்கள் ஏராளம். மோட்டார்கார்கள், சைக்கிள்கள், ஆகாயவிமானம் ஆகிய வற்றின் டயர்கள், புகைவண்டியின் நிறுத்தும் குழாய், அனுப்பீடு ரப்பர் குழாய்கள், மின்கம்பிக்கள், டிராக்டர்கள், பல்வேறு வீட்டுக் குதவும் பொருள்கள், மருத்துவ மற்றும் ஆய்வுக் கூடங்களில் பயன்படும் சாதனங்கள் [1] ஆகியவைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

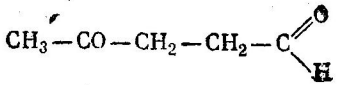
[1] வேதியியல் ஆய்வுக்கூடங்களில் ரப்பர் தக்கைகள், மூடிகள் முதலியனவும், உபகரணங்களின் பல பகுதிகளை இணைக்கவும், நீர், வாயு முதலியவற்றைச் செலுத்து வதற்குப் பல அளவுள்ள ரப்பர் குழாய்களும் பயன்படுகின்றன. அவற்றைப் பயன் படுத்தும்போது ரப்பரின் பண்புகளை நினைவில் வைத்துக் கொள்ளவேண்டும். நீர்த்த காரக் கரைசல்கள், நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் ஆகியவை ரப்பரைப் பாதிப்பதில்லை, ஆனால், அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலம், அடர் நைட்ரிக்அமிலம் முதலியவற்றால் அது வெகுவாகப் பாதிக்கப்படுகிறது. ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகளைப் போன்ற கரிமக் கரைப்பான்கள் ரப்பரைப் பெருக்கச்செய்து கரைக்கின்றன. குளோரின் மற்றும் புரோமின் ஆவிகள் அதனை கடினத் தன்மை யுடையதாகவும் நொறுங்கும் தன்மையுடையதாகவும் செய்கின்றன.

1916-ல் உலகத்தின் ரப்பர் உற்பத்தி 200,000 டன்களாக உயர்ந்தது ; இரண்டாவது உலகப் போரின் துவக்கத்தில் அது ஒரு மில்லியன் டன்னுக அதிகரித்தது. இயற்கையில் கிடைக்கும் ரப்பரில் பெரும்பகுதி தென்கிழக்கு ஆசிய நாடுகளின் தோட்டப் பண்ணைகளிலிருந்து கிடைக்கிறது.

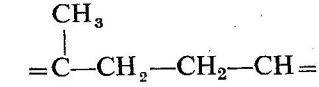
40. ரப்பரின் அமைப்பும் அதன் தொகுப்பு முறையும் (Structure and Synthesis of Rubber)

ரப்பர் அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய ஒரு நிறைவுறு வேதியிய ஹைட்ரோகார்பன். அது சிக்கலான பாலிமர் மூலக்கூறுகளின் ஒரு கலவையாகும். நிறைவுறு சேர்மமாதலால் ரப்பர் புரோமின் மற்றும் ஹைட்ரஜன்ஹாலோடுகளுடன் கூடுதல் வினையில் ஈடுபடுகிறது. ஒரு C_5H_8 தொகுதி இரு புரோமின் அணுக்கள் அல்லது ஒரு ஹைட்ரஜன்ஹாலோடு மூலக்கூறு ஆகியவற்றுடன் கூடுகிறது. இதனுல் ரப்பரில் ஒவ்வொரு C_5H_8 தொகுதிக்கும் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு உள்ளது. ரப்பரை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடித்துப் பெறப்படும் ஹைட்ரோகார்பன்களில் முக்கியமான சேர்மம் ஐஸோப்ரீன் C_5H_8 ஆகும்.

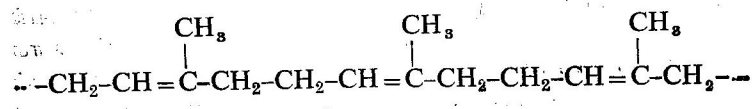
ரப்பரின் அமைப்பைப்பற்றிய முதல் தகவல் 1905-ல் பெறப்பட்டது. C. ஹாரிஸ் (C. Harries) ரப்பரை ஓசோனுடன் வினைப்படுத்திக் கண்ணுடிபோன்ற, $C_{10}H_{16}O_6$ என்ற இயைபினையுடைய ஓசோனைடைப் பெற்ருர். இவ் வோசோனைடு நீரால் சிதைக்கப்பட்டபோது உண்டான விளைபொருள் 90% லெவுலினிக் ஆல்டிஹைடைப் (levulinic aldehyde) பெற்றிருக்கிறது.

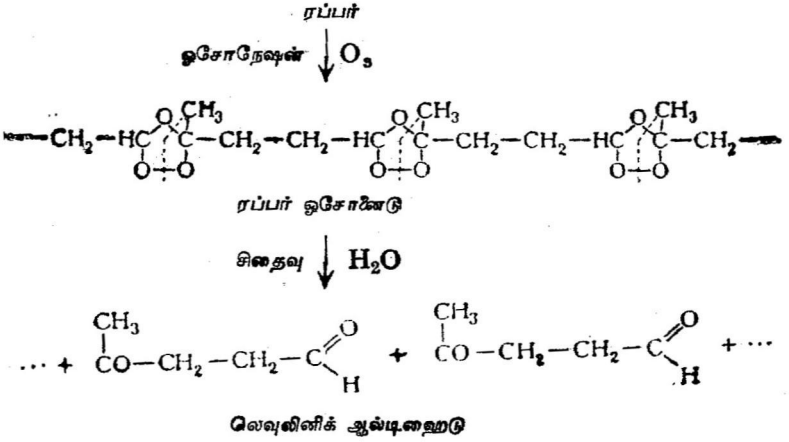


ஓசோனைடை சிதைவடையச் செய்து இச் சேர்மம் உண்டாகும் வின் ரப்பர் மூலக்கூறு சீராக அடுத்தடுத்து வரும் கீழ்க்கண்ட தொகுதியினைப் பெற்றிருப்பதைக் காட்டுகிறது.

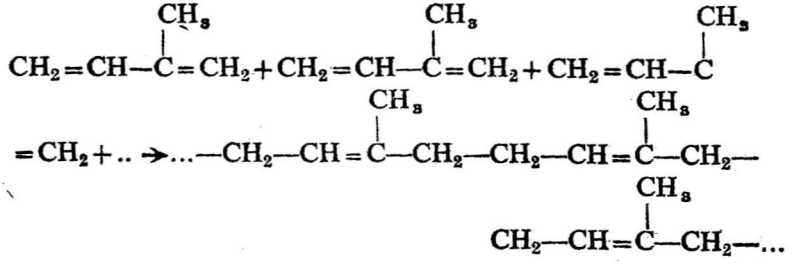


அதாவது ரப்பர் மூலக்கூறில் ஐஸோப்ரீன் தொகுதிகள் அடுத்தடுத்துத் தொடர்ச்சியாக உள்ளன :





ரப்பரின் வாய்பாட்டினை நிறுவுவதற்கு நாம், ஐஸோப்ரீன் மூலக்கூறுகள், ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளையுடைய மூலக்கூறுகள்போல் ஒன்றோடொன்று விணைப்படுகின்றன எனக் கருதலாம். அதாவது சங்கிலித்தொடரின் முனைகளில் கூடுதல் நிகழ்கிறது. நடுவிலுள்ள கார்பன் அணுக்களுக்கிடையே ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு உண்டாகிறது. (இது தீலேயின் விதிப்படி நிகழ்கிறது).



சங்கிலித் தொடரின் முனைகளிலுள்ள தொகுதிகளின் இயைபு இன்னமும் தெளிவாகவில்லை.

இயற்கை ரப்பர் அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய ஒரு சேர்மத்திற்கு ஒரு நல்ல எடுத்துக்காட்டாகும். ஸ்டாடிஞ்ஜர் (Staudinger) என்பவர் ரப்பர் கரைசல்களின் பாகு நிலையைக் கண்டறிந்து, ஹேவியாவிலிருந்து பெறப்படும் காட்சௌக் (caoutchouc) தோராயமாக 170,000 வரை மூலக்கூறு எடையைப் பெற்றிருக்கிறது எனக் காட்டினார். இம் மதிப்பு 2,500 ஐஸோப்ரீன் தொகுதிகளை ஒத்திருக்கிறது; இதன் பொருள் பல

படியாக்கல் அல்லது பாலிமராதல் குணகம் *n* 2,500-க்குச் சமம் என்பதாகும். இயற்கையில் கிடைக்கும் பொருள்களிலிருந்து ரப்பரைப் பிரித்தெடுத்தால் அதன் மூலக்கூறின் சங்கிலித் தொடர் பிளக்கப்படுகிறது. பாலிமராதல் குணகம் மறைந்து விடுகிறது. ஆனால், வணிகத்துறையில் பெறப்படும் அதன் பாலிமராதல் குணகம் 400 ஆகும். ஒரே ரப்பர் வகையில் பாலிமராதல் குணகத்தின் மதிப்பு மூலக்கூறுக்கு மூலக்கூறு மாறுபடுகிறது. ரப்பர் மூலக்கூறுகள் பலவிதமான ஐஸோப்ரீன் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. அவைகள் $(C_5H_8)_n$ பாலிமர் தொடர் வரிசையைச் சேர்ந்த சேர்மங்கள். அவைகள் C_5H_8 தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையில் வேறுபடுகின்றன. இதனால் சராசரி மூலக்கூறு எடையைப்பற்றி மட்டுமே கூறமுடியும்.

மேற்கூறியபடி ரப்பர் சல்ஃபருடன் சூடுபடுத்தப்பட்டுப் பதப்படுத்தப்படுகிறது. இத் தொய்தல் முறையில் தனித்த நேர் கோட்டு அமைப்புடைய ரப்பர் மூலக்கூறுகள், சல்ஃபர் அணுக்களின்மூலம் பல்வேறு பகுதிகளில் இணைந்துள்ளன.

அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய சேர்மங்கள் கூடு அமைப்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. அவைகள் ஆரம்பப் பொருளைவிட குறைவான மீள்தன்மையைப் பெற்றிருக்கின்றன. அதிக அளவு சல்ஃபர் சேர்த்தால், சல்ஃபர் அணுக்களால் உண்டாக்கப்படும் இந்த இணைப்புகள் அதிகரிக்கின்றன. இதனால் அவைகள் அதிகக் கடினத் தன்மையையும், குறைந்த மீள்தன்மையையும் பெறுகின்றன.

ரப்பரின் வெகுவான பயனும், நடைமுறையில் அதன் முக்கியத்துவமும், அதனைத் தொகுப்புமுறையில் தயாரிக்கும் வழியைப்பற்றி ஆராயத் தூண்டின. இருப்பினும் தொழிற் சாலைகளில் ஐஸோப்ரீனைத் தொகுத்துத் தயாரிப்பதே பெரிதும் கடினமாக இருந்தது. இதனால், ரப்பரைப்போன்ற பொருள்களை, ஐஸோப்ரீன்களை யொத்த, ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்களைக் கொண்டு தயாரிக்க முற்பட்டனர்.

$$H_2C=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

இதில் R மற்றும் R′ ஆல்கைல் தொகுதிகளாகும்.

1902-ல் I. கொண்டகாஃப் (I. Kondakov) என்பவரால் ரப்பரைப் போன்ற ஒரு பொருள் முதலில் தயாரிக்கப்பட்டது.

இவர் டைமெத்தில் ப்யூட்டாடையீனைப் பாலிமராக்கி இதனைத் தயாரித்தார். பின்னர் முதல் உலகப் போரின்போது டைமெத்தில் ப்யூட்டாடையீனிலிருந்து ரப்பரைப் பெருமளவு தொகுத்துத் தயாரிக்கும்முறை ஜெர்மனியில் உருவாக்கப்பட்டது. 2 டன்கள் 'மெத்தில் ரப்பர்' மட்டுமே கிடைத்தது. இதன் பயன் மிகவும் குறைவு.

ரப்பர் முதன் முதலில் U.S.S.R.-ல் தொகுத்துப் பெறப்பட்டது. இதனைத் தயாரித்த பெருமை S. லொபெடேவ்[1] (S. Lebedev) என்பவருக்கே உரித்தாகும். அவர் டைவினைல் சேர்மத்தின் அடிப்படையில் ரப்பரைத் தொழில் துறையில் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறையினை வெளியிட்டார்.

லெபெடேவ் முறைப்படி ரப்பரைத் தொகுத்துத் தயாரிக்க எத்தில்ஆல்கஹால் கச்சாப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. எத்தில்ஆல்கஹால் ஆவியை 400 – 500° வெப்பநிலையில், லெபெடேவ் கண்டறிந்த வினைவேக மாற்றியின்மீது செலுத்தினால், பல்வேறு சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. இவற்றிலிருந்து ஈட்டவினைல் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

$$2C_2H_5—OH \longrightarrow \underset{\text{டைவினைல்}}{CH_2=CH—CH=CH_2} + 2H_2O + H_2$$

[1] சர்ஜீ லெபெடேவ் (Sergei Lebedev) (*1874 — 1934*) லுப்லினில் பிறந்தார். வார்ஸாவில் பள்ளிப்படிப்பை முடித்தார். 1895-ல் செயின்ட் பீட்டர்ஸ்பர்க் பல்கலைக் கழகத்தில் பௌதிகம் மற்றும் கணிதத் துறையில் சேர்ந்தார்.

ஃபவோர்ஸ்கி (Favorsky), லேபெடேவின் ஆரம்ப ஆராய்ச்சிகளை மேற்பார்வையிட்டு வழிகாட்டியாக விளங்கினார். 1906-ல் நிறைவுறு கரிமச் சேர்மங்களின் பாலிமராதல் வினையினைப்பற்றிய ஆய்வு லெபெடேவினால் தொடங்கப்பட்டது. 1909ஆம் வருடம் டிசம்பர் மாதத்தில் ரஷ்யாவின் வேதியியல் கழகத்தில் அவர் டையீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் பாலிமராதல் வினையினைப்பற்றிய ஓர் ஆராய்ச்சிக் கட்டுரையை வெளியிட்டார். டைவினைலிலிருந்து ரப்பர் போன்றதொரு சேர்மத்தைத் தயாரித்தார்.

1913ஆம் வருடம் லெபெடேவ் 'டையீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் பாலிமராதல் வினையினைப்பற்றிய ஆய்வுகள்' என்ற அவருடைய எம்.எஸ்.வி ஆராய்ச்சிக் கட்டுரையை அளித்தார்.

1925-ல் லெனின்கிராடு பல்கலைக் கழகத்தில் அவர் பெட்ரோலியம் சுத்தி செய்யும் ஆய்வுக்கூடம் ஒன்றினை நிறுவினார். இங்கு டைவினைல் வழியாக ஆல்கஹாலிலிருந்து ரப்பர் தொகுத்துத் தயாரிக்கப்பட்டது.

இதனைத் தொடர்ந்து லெபெடேவ் 1731ஆம் வருடம் ஜனவரி மாதத்தில் தொழில் வளத்திற்கு உதவும் முதல் சேர்மத்தைத் தயாரித்தார்.

1928-ல் லெபெடேவ் யு.எஸ்.எஸ்.ஆரின் (U.S.S.R.) அறிவியல் கழகத்தின் சாதாரண உறுப்பினராகவும் பின்னர் 1932-ல் அதன் நிரந்தர உறுப்பினராகவும் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டார். ரப்பரைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் பிரச்சினையில் அவர் ஆற்றிய தொண்டுகளுக்கு அவருக்கு லெனின் பரிசு அளிக்கப்பட்டது.

கிளை பொருள்களிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்பட்ட டைவினைல் உலோக சோடியத்தின் முன்னிலையில் பாலிமராகிறது. இதனால் ரப்பரைப்போன்ற பண்புடைய ஒரு கட்டிப் பொருள் கிடைக்கிறது. இது பிறகு சல்ஃபருடன் தொய்ந்து பதப்படுத்தப் படுகிறது.

தற்காலத்தில் டைவினைல் (divinyl) ஆல்கஹாலிலிருந்து மட்டும் தயாரிக்கப்படுவதில்லை. அதிக அளவு பயனுள்ள ஒரு முறை ப்யூட்டேனிலிருந்து அதனைத் தயாரிப்பதாகும். இந்த ப்யூட்டேன் உலை வாயுக்களிலும் பண்பட்ட வாயுக்களில் உள்ள ப்யூட்டிலீனிலிருந்தும் கிடைக்கிறது.

550 – 600° வெப்பநிலையில் ப்யூட்டேனை அலுமினியம் மற்றும் குரோமியம் ஆக்ஸைடுகள் கலந்த வினைவேக மாற்றியின்மீது செலுத்தினால் ஹைட்ரஜன் நீக்க வினை நிகழ்கிறது.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{ப்யூட்டிலீன்}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} + H_2$$

உயர் வெப்பநிலையில் ப்யூட்டிலீன் மீண்டும் மற்றொரு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் நீக்கத்திற்குட் படுகிறது.

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow \underset{\text{டைவினைல்}}{CH_2=CH-CH=CH_2} + H_2$$

தகுந்த வினைவேக மாற்றியினையும் வினையின் சூழ்நிலைகளையும் தேர்ந்தெடுத்தால் இவ் வினையை ஒரே படியில் நிகழ்த்தலாம்.

$$\underset{\text{ப்யூட்டேன்}}{CH_3-CH_2-CH_2=CH_3} \longrightarrow \underset{\text{டைவினைல்}}{CH_2=CH-CH=CH_2} + 2H_2$$

பெட்ரோலியம் ஹைட்ரோகார்பன்களிலிருந்து டைவினைலைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறை முதலில் B. பைசாஃப் (B. Byzov) என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இருப்பினும் அப்போது புழக்கத்தில் இருந்த சாதனங்கள் ஹைட்ரோகார்பன்களைப் போதிய அளவு தூய்ந்த நிலையில் தனித்தனியாகப் பிரித்தெடுப் பதை சாத்தியமாக்கவில்லை. தற்காலத்தில் U.S.S.R. மற்றும் பல நாடுகளில் ப்யூட்டேன் மற்றும் ப்யூட்டிலீன்கள் ஆகியவற்றி லிருந்து ஹைட்ரஜனை நீக்கி டைவினைலைத் தயாரிக்கும்முறை அதிகமாகப் புழக்கத்தில் உள்ளது.

ஒரு வகை தொகுப்பு ரப்பர் அசிட்டிலீனிலிருந்து தயாரிக்கப் படுகிறது. அசிட்டிலீன் பாலிமராகி வைனல் அசிட்டிலீன்

$CH \equiv C - CH = CH_2$ என்னும் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. வைனைல்அசிட்டிலீன் ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன்குளோரைடுடன் இணைந்து 2-குளோரோ ப்யூட்டாடையீன் 1,3- (குளோரோப்ரீன்) என்னும் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH \equiv C-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_2=\overset{\overset{Cl}{|}}{C}-CH=CH_2$$

குளோரோப்ரீன் ஒரு நிறமற்ற திரவம். அதன் கொதிநிலை 51° அது தானாக எளிதில் பாலிமராகி முதலில் பண்படாத ரப்பரைப்போன்ற ஒரு பிளாஸ்டிக்கை முதலிலும் சல்ஃபரில்லாமல் தோய்ந்த ஒரு திண்மத்தைப் பிறகும் கொடுக்கிறது.

$$CH_2=CH-CCl=CH_2 + CH_2=CH-CCl=CH_2 + CH_2=CH-$$

$$-CCl=CH_2 + \ldots \rightarrow \ldots CH_2-\underset{\vdots}{CH}=CCl-CH_2-CH_2-$$

$$-\underset{\vdots}{CH}=CCl-CH_2-\ldots CH_2-\underset{\vdots}{CH}=CCl-CH_2\ldots$$

இவ் வகையைச் சார்ந்த தொகுப்பு ரப்பர் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து சக்ஸினிக் அமிலத்தை $HOOC - CH_2 - CH_2 - COOH$ கொடுக்கிறது. இவ் வினையிலிருந்து ரப்பரின் மேற்கூறிய அமைப்பு உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

குளோரோப்ரீன் ரப்பர் தீப்பிடிக்கும் தன்மையற்றது. வெப்பம், ஒளி போன்றவற்றால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. இதனால் இது ரப்பர் பொருள்களைத் தயாரிக்கப் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

தொழில் துறையில் ரப்பரின் பயன்கள் ஏராளம். அதிக உறுதியும், தொய்யும் தன்மையும் வெப்பத்தினால் பாதிக்கப்படாமையும் இவற்றின் பயன்களை அதிகரிக்கின்றன.

இத் தேவைகள் யாவும் ஏதாவது ஒரு வகை ரப்பரால் பூர்த்தி அடைய முடியாததால் பல்வேறு வகை ரப்பர்கள் பல்வேறு வேதிச் சேர்மங்களிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகின்றன. குளோரோப்ரீன் ரப்பர்கள் மற்றும் ப்யூட்டைல் ரப்பர் ஆகியவற்றின் முக்கியமான பண்புகள் மேலே கூறப்பட்டன. கரிமச் சிலிகான் சேர்மங்களிலிருந்து பெறப்பட்ட ரப்பர்கள் உயர்ந்த மற்றும் குறைந்த வெப்பநிலைகளில் அவற்றின் தொய்யும் பண்புகளை நிலையாகப் பெற்றிருக்கின்றன. கரிமப் ப்ளூரின் சேர்மங்களிலிருந்து பெறப்

பட்ட ரப்பர்கள் வெப்பநிலையினால் பாதிக்கப்படாத தன்மை யினையும் வேதிய வினைகளில் ஈடுபடாத் தன்மையினையும் பெற்றிருக் கின்றன. டைவினைல் மற்றும் அக்ரிலோநைட்ரைல் ஆகியவற்றின் கோபாலிமராதல் வினையில் தயாரிக்கப்பட்ட ரப்பர்கள் பெட்ரோல் மற்றும் பெட்ரோலியம் சேர்மங்களினால் பாதிக்கப் படுவதில்லை. டயர்களைப் பெருமளவு தயாரிப்பதற்கு அதிகமாகப் பயன்படும் ரப்பர் டைவினைல் மற்றும் ஸ்டைரீன் ஆகியவற்றின் கோபாலிமராதல் முறையில் தயாரிக்கப்படுகிறது. இவ் வகை ரப்பர் மிக்க உறுதியானதாகவும் அதிக அளவில் பெறப்படுவ தாகவும் உள்ளது. எனினும் தொய்யும் தன்மையிலும் மற்றும் சில பண்புகளிலும் இது இயற்கை ரப்பருக்குத் தாழ்ந்ததாகவே உள்ளது. இதனால் இதற்குச் சமீப காலம்வரை பல்வேறு வினை பொருள்களைத் தயாரிப்பதற்கு மாற்றுச் சேர்மம் எதுவும் கண்டு பிடிக்கப்படவில்லை. இயற்கை ரப்பரின் சிறப்புப் பண்புகள் பாலிமர் சங்கிலித் தொடரினால் உண்டாகிறது. இச் சங்கிலித் தொடர் அதிக சீரான புறவெளி இணைப்புகளால் வேறுபடுத்திக் காட்டப்படுகிறது. நீண்ட நாட்களாகத் தொகுப்பு ரப்பர்களில் இவ் வமைப்பினைத் தோற்றுவிக்க செய்யப்பட்ட முயற்சிகள் பயனற்றுப் போயின. ஐம்பதாம் வருடங்களில்தான், சிக்கலான கரிம உலோக வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் நிகழும் பாலி மராதல் வினையின்மூலம் சீரான அமைப்பையுடைய பாலிமர்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன என்று கண்டு பிடிக்கப்பட்டது.

இம் முறையில் ப்யூட்டாடையீன், ஐஸோப்ரீன் ஆகியவற் றிலிருந்து தயாரிக்கப்படும் ரப்பர்கள், சில பண்புகளில் இயற்கை ரப்பரை விடவும் சிறந்ததாக உள்ளன.

இத்தகைய குறிப்பிட்ட ஸ்டீரியோ பாலிமராதல் வினையின் கண்டுபிடிப்பு தொகுப்பு ரப்பரைத் தயாரிக்க ஒரு தூண்டு கோலாக அமைந்தது.

பல்வகை தொகுப்பு ரப்பர்கள் இயற்கை ரப்பரைவிட உயர்ந்த சில குறிப்பிட்ட பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன; சான்றாக பெட்ரோல், மசகு எண்ணெய், வெப்பம் ஆகியவற்றினால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. வாயுவின் விரவல், வேதிவினை ஆகியவற் றாலும் இவை பாதிக்கப்படுவதில்லை. இதனால் இயற்கை ரப்பருக் குரிய உயர்ந்த பதலி அரை நூற்றாண்டுக்குமுன் இருந்தது போல் இல்லை.

அத்தியாயம் 2

ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகள்

(Halogen Derivatives of Hydrocarbons)

ஹாலஜனல் இடப் பெயர்ச்சி செய்யப்படும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப, மோனோஹாலஜன், டை ஹாலஜன், டிரைஹாலஜன் மற்றும் பாலிஹாலஜன் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. மீத்தேனின் ஹாலஜன் பெறுதிகளைச் சான்றாக எடுத்துக் கொள்வோம்:

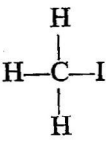
CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
மெத்தில் குளோரைடு	மெத்திலீன் குளோரைடு	குளோரோ ஃபார்ம்	கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு

41. ஆல்கைல்ஹாலைடுகள் அவற்றின் ஐசோமெரிசமும் தயாரிக்கும் முறையும்

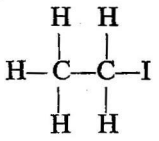
நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் மோனோஹாலஜன் பெறுதிகள் ஆல்கைல்ஹாலைடுகள் என்றழைக்கப் படுகின்றன; அவற்றின் இயைபினை $C_nH_{2n+1}X$, என்ற பொதுவான வாய் பாட்டின்மூலம் குறிக்கலாம். இதில் X என்பது ஃப்ளூரின், குளோரின், புரோமின் அல்லது அயோடினைக் குறிக்கிறது.

மீத்தேன் மூலக்கூறில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் யாவும் சமானமானவை; ஈத்தேன் மூலக்கூறில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக் களும் இவ்வாறே உள்ளன. எனவே மீத்தேன் அல்லது ஈத்தேனில் உள்ள ஒரு அயோடின் அணுவால் இடப்பெயர்ச்சி செய்தால் ஒரே ஒரு ஹாலஜன் பெறுதி மட்டுமே உண்டாகிறது,

ஆனல், புரோப்பேனில் $CH_3-CH_2-CH_3$ உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை இடப்பெயர்ச்சி செய்து இரு புரோப்பைல்அயோ



மெத்தில் அயோடைடு



எத்தில் அயோடைடு

டைடுகள், குளோரைடுகள், புரோமைடுகள் அல்லது ஃப்ளூரைடுகளைப் பெறலாம்:

$CH_3-CH_2-CH_2-I$

ஓரிணைய புரோப்பைல் அயோடைடு
(1-அயோடோ புரோப்பேன்)

$CH_3-CHI-CH_3$

ஈரிணைய புரோப்பைல் அயோடைடு
ஐஸோபுரோப்பைல் அயோடைடு
(2-அயோடோ புரோப்பேன்)

மேற்கூறிய சேர்மங்களில் முதல் மூலக்கூறில் அயோடின் அணு ஓரிணைய கார்பன் அணுவுடனும், இரண்டாவது மூலக்கூறில் அயோடின் அணு ஈரிணைய கார்பன் அணுவுடனும் இணைந்துள்ளது. ஓரிணைய புரோப்பைல்அயோடைடு 102·5°-ல் கொதிக்கிறது. ஐஸோபுரோப்பைல் அயோடைடு 89·5°-ல் கொதிக்கிறது.

ப்யூட்டேன்களிலிருந்து அதிக அளவு ஐசோமர்கள் பெறப்படுகின்றன. நார்மல்ப்யூட்டேனிலிருந்து $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை இடப்பெயர்ச்சி செய்து நார்மல் ஓரிணைய ப்யூட்டைல் அயோடைடையும், நார்மல் ஈரிணைய ப்யூட்டைல் அயோடைடையும் பெறலாம்:

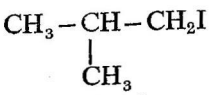
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2I$

நார்மல் ஓரிணைய ப்யூட்டைல் அயோடைடு
(1-அயோடோ ப்யூட்டேன்)

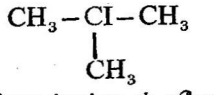
$CH_3-CH_2-CHI-CH_3$

நார்மல் ஈரிணைய ப்யூட்டைல் அயோடைடு
(2-அயோடோ ப்யூட்டேன்)

ஐசோப்யூட்டேனில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை அயோடினல் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும்பொழுது வேறு இரண்டு ஐசோமர்கள் உண்டாகின்றன. ஐசோப்யூட்டைல் அயோடைடு மூவிணைய ப்யூட்டைல் அயோடைடு:



ஐஸோப்யூட்டைல் அயோடைடு
(1-அயோடோ-2-மெத்தில் புரோப்பேன்)



மூவிணைய ப்யூட்டைல் அயோடைடு
(2-அயோடோ-2-மெத்தில் புரோப்பேன்)

இரண்டாவது சேர்மத்தின் மூலக்கூறில் அயோடின் அணு ஒரு மூவிணைய கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ளது.

C_4H_9I என்ற சேர்மத்திற்கு நான்கு ஐசோமர்கள் உள்ளன. ஹைட்ரஜன் அணுவை மற்ற ஹாலஜன் அணுக்களாலும் இடப் பெயர்ச்சி செய்து இதே அளவு எண்ணிக்கையுள்ள ஐசோமர்கள் பெறப்படுகின்றன.

ஆல்கைல் ஹாலைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகள்: 1. நிறை வுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களை குளோரின் அல்லது புரோமினுடன் வினைப்படுத்துதல்:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

மேற்கூறியபடி, குளோரினேற்றம், புரோமினேற்றம் ஆகிய வினைகள் சூரிய ஒளியில் நிகழ்கின்றன.

2. ஒலிஃபீன்களுடன் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளின் சேர்க்கை, இக் கூடுதல் வினை மார்க்கோனிகாஃப் (Markovnikov's rule) விதிப் படி நிகழ்கிறது:

$$CH_3-CH=CH_2-HI \longrightarrow CH_3-CHI-CH_3$$

3. ஒரு ஆல்கஹாலின் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை ஒரு ஹாலஜன் அணுவால் பதிலீடு செய்தல். இவ் வினையில் ஒரு ஆல்க ஹால் அடர்ஹாலஜன் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது.

$$C_2H_5OH + HBr \rightleftharpoons C_2H_5Br + H_2O$$

அல்லது ஆல்கஹால்களை பாஸ்ஃபரஸின் ஹாலஜன் சேர்மங்க ளுடன் வினைப்படுத்துதல்

$$3CH_3OH + PI_3 \longrightarrow 3CH_3I + P(OH)_3$$

ஆல்கஹாலுக்கும் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுக்கும் இடையே நிகழும் வினை ஒரு மீளும் வினையாகும்.

$$CH_3OH + HCl \rightleftharpoons CH_3Cl + H_2O$$

சமநிலையை வலப்புறம் நகர்த்த நீரற்ற ஆல்கஹால் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலமும் இவ்வாறே ஆல்கைல் ஹாலைடின் விளைச்சலை அதிகரிக்கிறது.

42. ஆல்கைல் ஹாலைடுகளின் பண்புகள்

தாழ்ந்த ஆல்கைல் ஹாலைடுகள் வாயுக்கள், இவற்றைத் தொடர்ந்துவரும் சேர்மங்கள் நீர்மங்கள். உயர்ந்த ஹாலைடுகள் திண்மங்கள். அட்டவணை–3. சில ஆல்கைல் ஹாலைடுகளின் கொதி நிலைகள், அடர்த்தி ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது. இந்த அளவுகள் நார்மல் ஒரினைய சேர்மங்களுக்குரியவை.

அட்டவணையிலிருந்து அயோடைடுகள் அதிக அடர்த்தி யுள்ளவை என்றும் ஒத்த புரோமைடுகளைவிட அதிக வெப்பநிலை யில் கொதிக்கின்றன என்றும் அறியப்படுகிறது. இவ்வாறே புரோமைடுகள், குளோரைடுகளைவிட அதிக அடர்த்தியையும், கொதிநிலையையும் உடையவை.

ஹாலஜன் பெறுதிகளின் கொதிநிலை, அடர்த்தி ஆகியவை மூலக்கூறில் உள்ள ஹாலஜனின் அணு எடை அதிகரிப்புக்கு ஏற்ப அதிகரிக்கின்றன.

மூலக்கூறிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையின் அதி கரிப்புக்கேற்ப ஹாலஜன் பெறுதிகளின் கொதிநிலைகள் அதிகரிக் கின்றன. அடர்த்தி குறைகிறது.

ஆல்கைல் ஹாலைடுகள் நீரில் கரைவதில்லை. இவற்றில் மிகத் தாழ்ந்த சேர்மம் குறிப்பிடத்தக்க மணமுடையது; ஒரு தாமிரக் கம்பியில் இப் பெறுதியை எடுத்துக்கொண்டு சுடரில் காண்பித்தால் அதன் ஓரங்களில் பச்சை நிறம் தோன்றுகிறது. (ஹாலஜன்களுக் குரிய பீல்ஸ்டீன் சோதனை)

கரிம வேதியியலில் வீரியமிக்க சேர்மங்களில் ஹாலஜன் பெறுதி களும் இடம் பெறுகின்றன. அவை எளிதில் மற்ற தொகுதி களுடன் வினைப்பட்டு ஹாலஜன் அணு பதிலிடப்படுகிறது.

1. சில்வர்ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது நீர், சிறப்பாகக் காரப் பொருள்களின் முன்னிலையில் ஆல்கைல் ஹாலைடுகள் ஆல்கஹால் களைக் கொடுக்கின்றன:

$$C_2H_5I + AgOH \longrightarrow C_2H_5-OH + AgI \qquad (1)$$

$$C_2H_5-\boxed{I+H}-O-H \rightleftarrows C_2H_5-OH + HI \qquad (2)$$

2வது வினை மீள்தன்மையுள்ளது. அதிக ஆல்கஹால் உண் டாவதற்கு இவ் வினையில் அதிக அளவு நீரைச் சேர்க்கவேண்டும். அல்லது உண்டாகும் ஹாலஜன் அமிலத்தைக் காய்ச்சிவடித்தோ

அல்லது சோடியம்ஹைட்ராக்ஸைடு, சோடா அல்லது மற்ற ஆல்கலிகளைச் சேர்த்தோ நீக்கிவிட வேண்டும்.

$$CH_3-CH_2I+NaOH \longrightarrow CH_3CH_2OH+NaI$$

2. பொட்டாசியம்சயனேடுடன் ஆல்கைல் ஹாலேடுகள், ஆல்கைல்சயனேடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$CH_3-\boxed{I+K}-CN \longrightarrow CH_3-CN+KI$$

மெத்தில் சயனேடு
(அல்லது அசிட்டோ நைட்ரைல்)

3. ஆல்கைல் ஹாலேடுகளுடன் உலோக சோடியம் வினைப்பட்டு பாரஃபின்கள் உண்டாகின்றன. (உர்ட்ஸ் வினை)

$$CH_3-\boxed{I+2Na+I}-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_3+2NaI$$

அதிக அளவு இவ்வகை வினைகள் தெரிந்துள்ளன. இதனால் மற்ற சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதற்கு ஆல்கைல் ஹாலேடுகள் பெரிதும் பயன்படுகின்றன

4. ஆல்கைல் ஹாலேடுகளுடன் ஃசிங்க் வினைப்பட்டு கரிம உலோகச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது:

$$2C_2H_5I + 2Zn \longrightarrow (C_2H_5)_2Zn + ZnI_2$$

மக்னீசியம் ஆல்கைல் ஹாலேடுகளுடன் எத்தில் ஈத்தர் கரைசலின் முன்னிலையில் வினைப்பட்டு கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களைக் (க்ரிக்னர்டு வினைப்பொருள்) கொடுக்கிறது :

$$CH_3I + Mg \longrightarrow CH_3MgI$$

5. ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல் ஆல்கைல் ஹாலேடுகளிலிருந்து ஒரு ஹைட்ரஜன் ஹாலேடு மூலக்கூறை நீக்கி ஒரு ஒலிஃபீனை உண்டாக்குகிறது :

$$CH_3-CH_2-CH_2Br+KOH \longrightarrow CH_3-CH=CH_2+KBr+H_2O$$

மேலும், ஒலிஃபீனுடன் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடைச் சேர்த்தால் வேறுபட்ட அமைப்பினையுடைய ஓர் ஆல்கைல் ஹாலேடு உண்டாகிறது.

ஆல்கைல் ஹாலேடுகளில் அயோடைடுகள் மிக்க வீரியமுள்ளவையாவும், குளோரைடுகள் மிகக் குறைந்த வீரியமுள்ளவையாவும் உள்ளன.

அட்டவணை–3 சில முதனிலை ஆல்கைல் ஹாலைடுகளின் கொதிநிலைகளும் அடர்த்திகளும்
(இயல்பான அமைப்பு)

ஆல்கைல் ஹாலைடு	கொதி நிலை °C	d_4^{20}	ஆல்கைல் ஹாலைடு	கொதி நிலை °C	d_4^{20}	ஆல்கைல் ஹாலைடு	கொதி நிலை °C	d_4^{20}
CH_3Cl மீதைல் குளோரைடு	–23·7	0·952 (0°-ல்)	CH_3Br மீதைல் புரோமைடு	3·5	1·732 (0°-ல்)	CH_3I மீதைல் அயோடைடு	42·5	2·279
C_2H_5Cl ஈதைல் குளோரைடு	13·1	0·918 (8°-ல்)	C_2H_5Br ஈதைல் புரோமைடு	38·4	1·461	C_2H_5I ஈதைல் அயோடைடு	72·3	1·936
C_3H_7Cl புரொப்பைல் குளோரைடு	46·6	0·892	C_3H_7Br புரொப்பைல் புரோமைடு	71·0	1·351	C_3H_7I புரொப்பைல் அயோடைடு	102·5	1·749
C_4H_9Cl ப்யூட்டைல் குளோரைடு	78·5	0·887	C_4H_9Br ப்யூட்டைல் புரோமைடு	101·6	1·276	C_4H_9I ப்யூட்டைல் அயோடைடு	130·4	1·615
$C_5H_{11}Cl$ அமைல் குளோரைடு	108·4	0·878	$C_5H_{11}Br$ அமைல் புரோமைடு	127·9	1·218	$C_5H_{11}I$ அமைல் அயோடைடு	154·2	1·510

ஆல்கைல் ஹாலைடுகளில் உள்ள ஹாலஜன் அணு வீரிய முள்ளதாக இருப்பினும், ஆல்கைல் ஹாலைடுகள் அயனிச் சேர்மங்கள் அல்ல. கரைசலில் மிகக் குறைந்த அளவே அயனியாகின்றன. இதனால் சாதாரண வெப்பநிலையில் சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் அவை மிகவும் மெதுவாக வினைப்படுகின்றன.

எத்தில் குளோரைடு C_2H_5Cl குறைந்த அழுத்தத்தில் திரவமாக மாறுகிறது. இத் திரவம் 13·1°-ல் கொதிக்கிறது. சிறிதளவு இத் திரவத்தைத் தோலின்மேல் ஊற்றினால் அது வேகமாக ஆவியாகிறது. இதனால் அடுத்துள்ள தோல்பகுதி மிகவும் குளிர்ச்சி அடைகிறது. இப் பண்பினால், அறுவைசிகிச்சையின்போது எத்தில்குளோரைடு குறிப்பிட்ட பகுதிக்கு உணர்வு நீக்கியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

எத்தில் குளோரைடு சிறிய நன்கு மூடப்பட்ட கண்ணாடிக் குழாய்களில் வைக்கப்படுகிறது.

43. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் டைஹாலஜன் பெறுதிகள்

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் மிக எளிய டைஹாலஜன் பெறுதிகள் மீத்தேனின் சேர்மங்களாகும்..

CH_2Cl_2	CH_2Br_2	CH_2I_2
மெத்திலீன் குளோரைடு	மெத்திலீன் புரோமைடு	மெத்திலீன் அயோடைடு

அவைகள் ஈரிணை திறனுள்ள மெத்திலீன் $CH_2\diagdown\!\!\diagup$, உறுப்பின் ஹாலஜன் சேர்மங்கள் எனக் கருதப்படுகின்றன.

ஈத்தேனிலிருந்து, C_2H_6, இரண்டு டைஹாலஜன் ஐஸோமெர்கள் பெறப்படுகின்றன : அவை எத்திலீன் டை குளோரைடு $CH_2Cl - CH_2Cl$ (1, 2 - டைகுளோரோ ஈத்தேன்) மற்றும் எத்திலிடீன் குளோரைடு $CH_3 - CHCl_2$ (1,1-டைகுளோரோ ஈத்தேன்) எத்திலீன் டைகுளோரைடு மூலக்கூறில் குளோரின் அணுக்கள் வெவ்வேறு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ளன ; எத்திலிடீன் குளோரைடு மூலக்கூறில் அவை ஒரே கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன.

$-CH_2-CH_2-$ என்ற ஈரிணை திறனுள்ள உறுப்பு எத்திலீன் எனவும், $CH_3-CH\diagdown\!\!\diagup$ என்ற ஈரிணை திறன் உறுப்பு எத்திலிடீன் எனவும் வழங்கப்படுகின்றன.

புரோப்பேன் $CH_3 - CH_2 - CH_3$ நான்கு டைஹாலஜன் ஐசோமர் பெறுதிகளைப் பெற்றிருக்கிறது.

$CH_3—CH_2—CHCl_2$
1, 1-டைகுளோரோ புரோப்பேன்

$CH_3—CCl_2—CH_3$
2, 2-டைகுளோரோ புரோப்பேன்

$CH_3—CHCl—CH_2Cl$
1, 2-டைகுளோரோ புரோப்பேன்

$CH_2Cl—CH_2—CH_2Cl$
1,3-டைகுளோரோ புரோப்பேன்
(டிரைமெத்திலீன் குளோரைடு)

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் டைஹாலஜன் பெறுதிகள் கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கப்படுகின்றன.

1. ஒலிஃபீன்களுடன் ஹாலஜனைச் சேர்த்தல்.

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl - CH_2Cl$$

அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஹாலஜன் அணுக்களை உடைய சேர்மங்கள் இம் முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

2. பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடு அல்லது பாஸ்பரஸ் பென்டாபுரோமைடு, ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது கீட்டோன்களுடன் வினைப்படுதல்.

$$CH_3-C(=O)-H + PCl_5 \longrightarrow CH_3-CHCl_2 + POCl_3$$

அசிட்டால்டிஹைடு — பாஸ்பரஸ் ஆக்ஸிகுளோரைடு

$$CH_3—CO—CH_3 + PBr_5 \longrightarrow CH_3-CBr_2—CH_3 + POBr_3$$

அசிடோன் — பாஸ்பரஸ் ஆக்ஸிபுரோமைடு

கிடைக்கும் சேர்மங்களில் ஒரே கார்பன் அணுவுடன் இரு ஹாலஜன் அணுக்கள் இணைந்துள்ளன.

அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுக்கள் அல்லாத மற்ற கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள ஹாலஜன் அணுக்கள் உடைய டைஹாலஜன் பெறுதிகள், பெராக்ஸைடுகளின் முன்னிலையில் நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பனின் ஹாலஜன் பெறுதிகளை ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் வினைப்படுத்திப் பெறப்படுகின்றன.

$$CH_2=CH—CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_2Br—CH_2-CH_2Br$$

இவ் வினையில் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு மார்க்கோனிகாஃப் விதிக்கு எதிராகச் செயல்படுகிறது.

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் டைஹாலஜன் பெறுதிகள் அடர்மிகு எண்ணெய்கள் அல்லது திண்மங்கள் இவை நீரில் கரைவதில்லை.

மெத்திலீன் அயோடைடு CH_2I_2 அடர்மிகு ஒரு நீர்மம். பதினைந்து டிகிரியில் அதன் அடர்த்தி 3·333 ஆகும். அதன் கொதிநிலை 180°. கனிம வேதியியலில் கனிமங்களை அவற்றின் அடர்த்திக்கேற்பப் பிரிப்பதற்கு அது பயன்படுகிறது. 1858-ல் மெத்திலீன் அயோடைடு முதன்முதலில் பட்லராஃபினால் தயாரிக்கப்பட்டது.

எத்திலீன் டைகுளோரைடு அல்லது 1, 2 டைகுளோரோ ஈத்தேன் $CH_2Cl - CH_2Cl$ ஒரு நீர்மமாகும். (20°-ல் அதன் அடர்த்தி = 1·25) அதன் கொதிநிலை 84°.

குளோரினை எத்திலீனுடன் வினைப்படுத்தி அது பெறப்படுகிறது. அது ஒரு கரைப்பானாகவும், பயிர்களைக் காப்பதற்கு பூச்சி கொல்லியாகவும் கிளைக்காலை, $CH_2(OH) - CH_2(OH)$ பெருமளவு தயாரிப்பதற்கும் இது பயன்படுகிறது.

எத்திலிடீன் குளோரைடு ; $CH_3 - CHCl_2$ இது ஒரு நீர்மம். இதன் அடர்த்தி 0°-ல் 1·189. கொதிநிலை 58°.

44. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் பாலிஹாலஜன் பெறுதிகள்

பல ஹாலஜன் அணுக்களை மூலக்கூறில் பெற்றுள்ள மிக முக்கியமான சேர்மங்கள் மீத்தேனின் ஹாலஜன் பெறுதிகள் ஆகும். க்ளாரோஃபார்ம் $CHCl_3$, அயோடோஃபார்ம் CHI_3. கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு CCl_4.

குளோரோஃபார்ம்-$CHCl_3$: இது ஆல்கஹால் அல்லது சலவைத் தூளின் காரக்கரைசலை வினைப்படுத்திப் பெறப்படுகிறது. அது ஒரு தனித்த இனிய மணமுடைய நீர்மம்; அதன் கொதிநிலை 61·2°. 15°-ல் அதன் அடர்த்தி 1·498. ஒளி, மற்றும் காற்று இவற்றினால் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டு Cl_2, HCl, CO_2, ஃபாஸ்ஜீன் $COCl_2$ ஆகிய வற்றைக் கொடுக்கிறது. குளோரோஃபார்ம் ஆவியை உள்ளிழுத்தால் நினைவிழப்பு உண்டாகிறது. இதனால் இது அறுவைசிகிச்சைகளில் பயன்படுகிறது.

அயோடோஃபார்ம் - CHI_3 : குளோரோஃபார்மைப்போல, அயோடோஃபார்மும், ஆல்கஹால் அல்லது அசிட்டோனை, அயோடின் மற்றும் ஒரு காரக் கரைசல் இவற்றுடன் வினைப்படுத்தித் தயா

ரிக்கப்படுகிறது. அயோடோஃபார்ம் படிகங்கள் மஞ்சள் நிறம் உடையவை. குங்குமப்பூவின் மணமுடையவை. எளிதில் பதங்க மாகின்றன. இதன் உருகுநிலை 119°. அயோடோஃபார்ம் காயங்களைக் குணப்படுத்தப் பயன்படுகிறது.

கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு - CCl_4 : கார்பன்-டை-சல்பைடையும், குளோரினையும் வினைப்படுத்தி இது தயாரிக்கப்படுகிறது:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு ஒரு நீர்மம். அதன் கொதிநிலை 76·5°; 21° ல் அதன் அடர்த்தி 1·58. அதன் ஆவி தீப்பிடிக்கும் தன்மையற்றது. கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு, பிசின்கள், கொழுப்புப் பொருள்கள், ரப்பர் மற்றும் பல்வகைப் பொருள்களுக்குச் சிறந்த கரைப்பானாகப் பயன்படுகிறது. தீயணைக்கும் கரணியாகவும் பயன்படுகிறது.

45. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஃப்ளூரோ சேர்மங்கள்

ஃப்ளூரின் தனிம நிலையில் ஹைட்ரோகார்பன்களுடன் மிக்க வீரியத்துடன் வினைப்படுகின்றது. இவ் வினையின்போது ஹைட்ரோகார்பன்கள் முழுவதும் கருகி விடுகின்றன. உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் கோபால்டிக்ஃப்ளூரைடின் வழியாக நைட்ரஜனுடன் கலக்கப்பட்ட நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன் ஆவியைச் செலுத்தி ஃப்ளூரினேற்றம் நிகழ்த்தப்படுகிறது :

$$R-H + 2CoF_3 \xrightarrow[200-350^\circ]{} R-F + 2CoF_2 + HF$$

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் எல்லாவற்றையும் படிப்படியாக ஃப்ளூரினால் இடப் பெயர்ச்சி செய்து கார்பன் பெர்ஃப்ளூரைடுகள் பெறப்படுகின்றன. ஹைட்ரஜனுக்குப் பதிலீட்டுத் தனிமமாக ஃப்ளூரின் தனக்கென ஒரு தனித்த இடத்தைப் பெற்றிருக்கிறது. ஒரு மூலக்கூறில் ஒரு ஒற்றைக் கார்பன் அணுவுடன் குறைந்தது இரு ஃப்ளோரின் அணுக்களாவது இணைக்கப்பட்டுள்ள சேர்மம் மிக்க நிலையானது. கார்பன் பெர்ஃப்ளூரைடுகள் யாவும் நிலையான சேர்மங்கள்; அவை 400—500° வெப்ப நிலைக்குச் சூடுபடுத்தும்போதும் சிதைவடைவதில்லை. இதுவரைத் தயாரிக்கப்பட்டுள்ள பெர்ஃப்ளூரைடுகளில் டெட்ராஃப்ளூரோ மீத்தேனும் CF_4 ஒன்றாகும். இது ஒரு வாயு. —128°-ல் கொதிக்கும் ஒரு கனமான திரவமாக இது சுருங்குகிறது. இதைப்போல ஹெக்ஸா ஃப்ளூரோ ஈத்தேனும் C_2F_6 ஒரு வாயு. இதன் கொதிநிலை —78·2°. பல கார்பன் பெர்ஃப்ளூரைடுகள்

அறியப்பட்டுள்ளன. இவற்றில் கடைசியில் அறியப்பட்ட சேர்மம் ஹெக்ஸாடெக்கேன் $C_{16}F_{34}$ ஆகும். இது நிறமற்ற தகடுகள் போன்ற திண்மம். உருகுநிலை 115°

அதிக அளவு பயனுள்ள ஃப்ளூரின் சேர்மங்கள் குறைந்த கொதி நிலையுடைய சேர்மங்களாகும். இவற்றின் மூலக்கூறுகள் CF_2Cl_2-ல் உள்ளதுபோல (டைகுளோரோடைஃப்ளூரோ மீத்தேன்), ஃப்ளூரின், குளோரின் ஆகிய இரு தனிமங்களையும் பெற்றிருக்கின்றன. தொழில்துறையில் இச் சேர்மங்கள் ஃப்ரியான்கள் (Freons) என்று வழங்கப்படுகின்றன. அவை குளிர் பதனச் சாதனங்களில் பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

டைகுளோரோ டைஃப்ளூரோ மீத்தேன் CF_2Cl_2 சாதாரண சூழ்நிலைகளில் ஒரு நிறமற்ற, மணமற்ற வாயு. $-30°$ ல் குளிர்ந்து திரவமாகிக் கொதிக்கிறது. அது கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு, ஆன்டிமனி, டிரைஃப்ளூரைடு இவற்றை வினைப்படுத்திப் பெறப்படுகிறது. இவ் வினையில் புரோமின் அல்லது ஆன்டிமனி பென்டாகுளோரைடு வினையைத் துவக்கி வைக்கிறது.

$$3CCl_4 + 2SbF_3 \longrightarrow 3CF_2Cl_2 + 2SbCl_3$$

டைகுளோரோ டைஃப்ளூரோ மீத்தேன் ஒரு நிலையான சேர்மம். அதன் ஆவி போதையளிப்பதாக இல்லை. இச் சேர்மத்தில் குளோரின், ஃப்ளூரின் இரண்டும் வீரியமற்றவை.

46. நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகள் (Halogen Derivatives of Unsaturated Hydrocarbons)

ஒலிஃபீன்களின் மிக எளிய ஹாலஜன் பெறுதிகள் எத்திலீனின் ஹாலஜன் பெறுதிகளாகும்.

$CH_2 = CHCl$
வைனில் குளோரைடு
(குளோரோ ஈத்தீன்)

$CH_2 = CHBr$
வைனில் புரோமைடு
(புரோமோ ஈத்தீன்)

அவை ஓரிணை திறனுள்ள வைனில் இறுப்பின் $CH_2 = CH-$ ஹாலஜன் சேர்மங்களெனக் கருதப்படுகின்றன.

புரோப்பிலீனின் மோனோஹாலஜன் சேர்மத்திற்கு மூன்று ஐசோமர்கள் உள்ளன.

$CHCl = CH - CH_3$
α-குளோரோ ப்ரோப்பிலீன்
(1-குளோரோ ப்ரோப்பீன்-1)

$CH_2 = CCl - CH_3$
β-குளோரோ ப்ரோப்பிலீன்
(2-குளோரோ ப்ரோப்பீன்-1)

$CH_2 = CH - CH_2Cl$
அல்லில் குளோரோரைடு
(3-குளோரோ ப்ரோப்பீன்-1)

ஹாலஜன் அணுக்களின் வீரியத் தன்மைக்கு ஏற்ப, எத்திலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் மோனோ ஹாலஜன் பெறுதிகளை இரு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

(1) மற்றொரு கார்பனுடன் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பின் மூலம் இணைந்துள்ள ஒரு கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள ஹாலஜன் அணுவைக் கொண்ட சேர்மங்கள்.

(2) மற்ற வேறு ஏதாவது கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள ஹாலஜன் அணுவைப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்கள்.

வைனில் குளோரைடு, α மற்றும் β-குளோரோ ப்ரொப்பிலீன் ஆகியவை முதல் வகைச் சேர்மங்களாகும். அல்லில் குளோரைடு இரண்டாம் வகையைச் சேர்ந்தது.

முதல் வகைச் சேர்மங்கள் கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கப்படு கின்றன.

(1) இரு ஹாலஜன் அணுக்கள் ஒரே கார்பன் அணுவுடன் அல்லது அடுத்தடுத்த இரு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்திருக்கும் டைஹாலஜன் சேர்மங்களிலிருந்து ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் ஹாலைடை நீக்குதல்.

$$CH_2Cl—CH_2Cl + KOH \longrightarrow \underset{\text{வைனில் குளோரைடு}}{CH_2=CHCl} + KCl + H_2O$$

(2) ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் ஹாலைடை அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பனுடன் சேர்த்தல்.

$$HC \equiv CH + HCl \longrightarrow \underset{\text{வைனில் குளோரைடு}}{CH_2 = CHCl}$$

இவ் வகைச் சேர்மங்கள் வேதிப் பண்பில் ஆல்கைல் ஹாலைடு களிலிருந்து பெரிதும் வேறுபடுகின்றன. ஆல்கைல் ஹாலைடுகளில் உள்ள ஹாலஜன் அணு ஒரு ஹைட்ராக்ஸில் அல்லது வேறு தொகுதிகளினால் எளிதில் இடப் பெயர்ச்சி செய்யப்படுகிறது. ஆனால், இரட்டைப் பிணைப்பினால் இணைந்துள்ள கார்பன் அணு வுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள ஹாலஜனைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்கள் இவ் வினைகளுக்கு ஈடுபடுவதில்லை. இவற்றிலுள்ள ஹாலஜன் அணு வீரியமற்றது ; செயலற்றது. மாறாக, அல்லில் குளோரைடு வகையைச் சேர்ந்த ஹாலஜன் சேர்மங்கள், ஆல்கைல் ஹாலைடு களைவிட மிகவும் எளிதாகப் பரிமாற்ற வினைகளில் ஈடுபடுகின்றன.

வைனில் குளோரைடு $CH_2 = CHCl$: இது ஒரு வாயு. கொதிநிலை — 13°. உயர் மூலக்கூறு எடையுடைய சேர்மங்களைக்

கொடுத்து அது எளிதில் பாலிமராகிறது. பிளாஸ்டிக்குகளைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

அல்லில் குளோரைடு, புரோமைடு, அயோடைடு $CH_2 = CH - CH_2X$ (X = Cl, Br, I) : இவைகள் யாவும் நீர்மங்கள். இவற்றின் கொதிநிலைகள் முறையே 45°, 71°, 103° ஆகும். அவை கடுகைப்போன்ற மணமுடையவை. அல்லில் குளோரைடு மற்றும் அல்லில் புரோமைடு ஆகியவை, பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா ஹாலைடுகள் அல்லது ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளை அல்லில் ஆல்கஹாலுடன் $CH_2 = CH - CH_2OH$ வினைப்படுத்திப் பெறப்படுகின்றன.

டெட்ராஃப்ளூரோ எத்திலீன் $CF_2 = CF_2$ இது ஒரு நிறமற்ற, மணமற்ற வாயு (கொதிநிலை —76·3°). டைஃப்ளூரோமோனோ குளோரோமீத்தேனை வெப்பத்தினால் சிதைத்து இது தயாரிக்கப் படுகிறது.

$$2CHF_2Cl \longrightarrow CF_2 = CF_2 + 2HCl$$

47. அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய சேர்மங்கள் - பிளாஸ்டிக்குகள் (High Molecular Compounds - Plastics)

நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்களும் அவற்றின் ஹாலஜன் பெறுதிகளும் பாலிமராதல் வினைக்கு உள்படுகின்றன. இவ் வினைகளில் கிடைக்கும் பாலிமர்கள் பல லட்சக்கணக்கான மூலக்கூறு எடையுடைய சேர்மங்கள். அவைகள், பிளாஸ்டிக்குகள், தொகுப்பு ரப்பர், தொகுப்பு இழை (fibre), அயனிபரிமாற்ற ரெசின்கள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கப் பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

பிளாஸ்டிக்குகள் அல்லது குழைமங்களின் மூலக்கூறு எடை அதிகம். அதிக வெப்பநிலை, அதிக அழுத்தம் ஆகிய சூழ்நிலைகளில் அவைகள் பிளாஸ்டிக் நிலைக்கு மாற்றப்பட்டு, தேவையான உருவத்திற்கு வார்ப்புகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. தொகுப்பு ரப்பரைப் போலன்றி, பிளாஸ்டிக்குகள் சாதாரண வெப்ப நிலையில் தொய்யும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதில்லை. இவை அரை நூற்றாண்டுக்கு முன்தான் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. என்றாலும், பிளாஸ்டிக்குகள் தொழில்துறையிலும், வீட்டிற்குத் தேவையான பொருள்கள் தயாரிப்பதிலும் பெரும் முக்கியத்துவத்தை அடைந்துவிட்டன. அவைகள் உலோகங்கள், மரம், கண்ணாடி, விலை மதிப்புள்ள கற்கள், சீனக்கண்ணாடி ஆகியவற்றிற்குப் பதிலாகச் சிறப்பாக பதிலிடப்படுகின்றன. இதைத்தவிர, இயந்திரங்களை உருவாக்குவதற்கும், மோட்டார் தயாரிக்கும்

தொழில், ஆகாயவிமானங்கள், தயாரிக்கும் நிறுவனம். கப்பற் கட்டும் தொழில், மின்பொறியியல், வேதியியல் தொழில்துறை மற்றும் நாட்டின் பொருளாதார வளர்ச்சிக்கு உதவும் பல்வேறு தொழில்துறைகளில் பிளாஸ்டிக்கின் பங்கு இன்றியமையாததாகிறது.

பிளாஸ்டிக்குகள் பல பயனுள்ள பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. இவற்றிலிருந்து பெறப்படும் உறுதி வாய்ந்த பொருளுக்கு எஃகு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும். மரமும் அலுமினியமும் முறையே இலேசான மற்றும் கடினமான பொருள்களாகும். கண்ணாடி ஓர் ஒளிபுகும் பொருளுக்கு உதாரணமாகும். இருப்பினும் எஃகு வேதியிய முறையில் வகுப்படத் தக்கது. — அதாவது, அது துருப் பிடிக்கிறது. மேலும், சாதாரண கரணிகளுடன் அது வினைப்படுவதில்லை. இதைப் போலவே மரம் கெட்டுவிடுகிறது; மேலும், இதன் வழியே ஒளி புகுவதில்லை. இது ஒரு குறைந்த மின்காப்பானுகும். இறுதியாக, கண்ணாடி வலுவற்றது. இதனால் குளிர்ந்த நிலையில் எவ்வித வினைகளிலும் இது ஈடுபடுவதில்லை. ஆனால், பிளாஸ்டிக்குகளில் இத்தகையக் குறைபாடுகள் ஏதுமில்லை. பிளாஸ்டிக்குகளில் பெரும்பாலானவை நல்ல கார்பன்களாகும். இவை மிக உறுதி வாய்ந்தவை. இவை எளிதில் இயந்திர நுட்பம் சார்ந்த பல்வகை வினைகளுக்கு உள்படுகின்றன. பல பிளாஸ்டிக்குகளின் வழியாக ஒளி புகமுடியும். இவை வீரிய அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றின் வினையைத் தடை செய்வதில்லை.

ஒரு பிளாஸ்டிக்கின் அடிப்படைப் பொருள் அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய ரெசின் என்பதாகும். ரெசின்கள் இயற்கையில் உண்டாகும் மண்டித்தைலம் அல்லது கர்ப்பூரத்தைல வண்டல் (rosin), நிலக்கீல் (pitch), புகைக்கீல் (asphalt) ஆகியவைகளாகவும், கரிமச் சேர்மங்களின் பாலிமராதல் அல்லது பாலிசுருக்க வினையில் உண்டாகும் தொகுப்பு ரெசின்களாகவும் உள்ளன. தொகுப்பு ரெசின்கள் தற்காலத்தில் மிகவும் முக்கியமானவை.

பாலிமராதல் மற்றும் பாலிசுருக்க வினைகள் (polycondensation) ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று வேறுபட்டு விளங்குகிறது.

பாலிமராதல் வினையில் ஒத்த மூலக்கூறுகள் எளிய மூலக்கூறுகளை விடுவிக்காமல் வினைப்படுகின்றன; இணைகின்றன. உண்டாகும் பாலிமரின் மூலக்கூறு எடை வினைப்படும் மூலக்கூறுகளின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமம். பல்வேறு பொருள்கள் இணைந்து பாலிமர் உண்டாகும் வினையை இணை பலபடியாக்கல் வினை (co-polymerization) என்கிறோம்.

பலபடி சுருக்க வினைகளில் எளிய மூலக்கூறுகள், H_2O, HCl, NH_3 போன்ற எளிய மூலக்கூறுகளை வெளியேற்றி, இணைந்து ஒரு பாலிமரைக் கொடுக்கின்றன. உண்டாகும் பாலிமரின் மூலக்கூறு எடை ஆரம்ப மூலக்கூறுகளின் எடைகளின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமமல்ல.

தொகுப்பு ரெசின்கள் பலபடியாக்கல் வினையைத் தூண்டும் கரணிகளின் முன்னிலையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

சான்றாக, பாலிவைனில் குளோரைடு (— CH_2 — CHCl —)$_n$ — என்னும் வைனில் குளோரைடின் பாலிமர், பராக்ஸைடு பொருள்களின் முன்னிலையில் வைனில் குளோரைடின் $CH_2 = CHCl$ நீர் பால்மக் கரைசலை பலபடியாக்கல் வினைக்கு உட்படுத்திப் பெறப்படுகிறது.

அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய சேர்மங்கள் பாகுநிலை திரவங்களாகவோ அல்லது திண்மங்களாகவோ இருக்கின்றன. இவை சூடுபடுத்தினால் மென்மையாகின்றன. பிளாஸ்டிக்குகளை வகைப்படுத்தி, பாலிவைனில் குளோரைடு பிளாஸ்டிக்குகள், ஃபீனால் ஃபார்மால்டிஹைடு பிளாஸ்டிக்குகள், மெலமீன்ஃபார்மால்டிஹைடு பிளாஸ்டிக்குகள் போன்ற ரெசின்களின் வேதிப்பண்புக்கு ஏற்றவாறு வேறுபடுத்திக் காட்டுவதும் வழக்கம்.

பாலித்தீன் மற்றும் பாலிஅமைடுகள் போன்ற சில பிளாஸ்டிக்குகள் முழுதும் பாலிமர்களையே பெற்றிருக்கின்றன. மற்ற வகை பிளாஸ்டிக்குகளில் அதிக மூலக்கூறு எடை சேர்மங்களின் அளவு 20—50 சதவீதத்துக்கு அதிகமாவதில்லை. இவற்றில் எஞ்சியுள்ளது மரமாவு, கண்ணாடி கம்பளி, அஸ்பெஸ்டாஸ் போன்ற நிரப்பிகளாக உள்ளன. பிளாஸ்டிக்குகளின் பண்புகளைத் தேவைக்கு ஏற்றவாறு உறுதியும், வலிவும் உள்ளவைகளாகவும் வெப்பத்தைத் தாங்கும்தன்மை உடையவையாகவும் இந்த நிரப்பிகள் மாற்றுகின்றன. ஃபீனால்ஃபார்மால்டிஹைடு, யூரியாஃபார்மால்டிஹைடு, ஈபாக்ஸி, மற்றும் பல ரெஸீன்களிலிருந்து பிளாஸ்டிக்குகளைத் தயாரிப்பதற்கு நிரப்பிகள் பெரிதும் உதவுகின்றன.

பாலிவைனில் குளோரைடு போன்ற பாலிமர்களை பிளாஸ்டிக்குகளாக மாற்றுவதற்கு குழைப்பொருள் குழுமத்தை (plastics) வளமாக்கும் பொருள்கள் (plasticizers) தேவைப்படுகின்றன.

பிளாஸ்டிக்குகளை வளமாக்கும் இப் பொருள்கள் பாலிமர்களுக்கு குழைவுத் தன்மையை அளிக்கும் பொருள்களாகும். அதாவது திண்ம மற்றும் எளிதில் நொறுங்கத்தக்க பொருள்களை, தேவையான வடிவத்திற்கு வார்ப்பதற்கு ஏற்றவாறு பிசைந்த மாவுபோல் மாற்றுகின்றன. மேலும், அதிகமாக பிளாஸ்டிக்குகளை வளமாக்கும் பொருள்களை சேர்ப்பதன்மூலம் ரப்பரைப் போன்ற தொய்யும் தன்மையுள்ள பொருள்களைப் பெறமுடிகிறது.

பாலிவைனில் குளோரைடு ரெஸின்கள் திண்மங்களாகவோ அல்லது மென்மையான வெண்ணிறத் தூளாகவோ உள்ளன. தாவிக் அமிலம் அல்லது பாஸ்பாரிக் அமிலம் ஆகியவற்றின் எஸ்டர்களான பிளாஸ்டிக் வளமாக்கும் பொருள்களுடன் அதனைக் கலந்தும், அதிக அழுத்தத்திற்கு உள்படுத்தியோ அல்லது நாள்

காட்டி சுருள்களின் வழியாக செலுத்தியோ அதனை மற்றொரு வகை பிளாஸ்டிக்காக மாற்றலாம். இது காலணிகள், கைப்பைகள், எண்ணெய்த் துணிகள் ஆகியவற்றைச் செய்வதற்குப் பயன்படுகிறது.

இன்னும் சில வகைகளில் நிலைப்படுத்திகள் (stabilizers) என்னும் சேர்மங்களும் பிளாஸ்டிக்குகளுடன் இணைந்திருக்கின்றன. இவை அதிக மூலக்கூறு எடை சேர்மங்களை வினைகளின்போது சிதையாமல் காப்பதற்கும், இச் சேர்மங்களின் பயன்படும் காலத்தில் ஒளி, வெப்பம் ஆகியவற்றினால் அவை பாதிக்கப்படாமலும் காக்கின்றன. இச் சேர்மங்களை நிறமுள்ளதாக்க இவற்றுடன் சாயங்களும் சேர்க்கப்படுகின்றன.

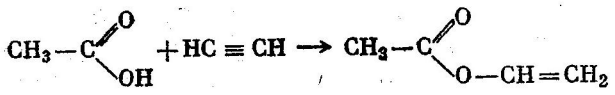
வைனல் பாலிமர்களின் அடிப்படையில் அமைந்த தொகுப்புப் பொருள்கள் (Synthetic Materials based on Vinyl Polymers) **வைனல் குளோரைடு** (Vinyl Chloride) $CH_2=CHCl$ ஒளி, மற்றும் வெப்பம் இவற்றின் செயலினால் இது ஒரு பாலிமரைக் கொடுக்கிறது. இப் பாலிமர் ஒரு வெண்ணிறத் தூள் போன்ற திண்மம்.

பாலிவைனல் குளோரைடிலிருந்து பெறப்படும் மலிவான, எளிதில் பெறப்படும், தீப்பிடிக்கும் தன்மையற்ற பிளாஸ்டிக்குகள் பல தொழில்துறைகளிலும், வீடுகளிலும் பயனாகின்றன.

பிளாஸ்டிக்காக மாற்றப்பட்ட பாலிவைனல் குளோரைடு செய்தித் தாங்கிச் செல்லும் கேபிள்கள் (cables) மற்றும் கம்பிகளின் மீது சுற்றுவதற்குப் பெருமளவுப் பயன்படுகிறது; இப் பண்பில், அது, ரப்பர், லெட் மற்றும் பருத்தி இழை ஆகியவற்றை ஈடு செய்கிறது. மேலும், போலித்தோல், லினோலியம், மழைச்சட்டை, தளர்மேலுடுப்பு, கைப்பைகள் மற்றும் பல அன்றாடத் தேவைக்குரிய வீட்டுப் பொருள்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. பிளாஸ்டிக்குகளை வளமாக்கும் பொருள்களைப் பயன்படுத்தாமல் வினைப்படுத்தினால், பாலிவைனல் குளோரைடு வளமாக்கப்படாத பாலிவைனல் குளோரைடு பிளாஸ்டிக்கினைக் கொடுக்கிறது. இது ஒரு கடினமான பொருள். எளிதில் வார்க்கப்படுகிறது. அது புகைப் போக்கிகள், குழாய்கள் மற்றும் பல உபகரணங்களின் பாகங்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

பாலிவைனல் குளோரைடுடன் குளோரினேற்றம் செய்தால் பெர்வைனல்குளோரைடு ரெசின் உண்டாகிறது. அரக்குசாயம், வச்சிரப்பசை போன்ற வடிவத்தில் உபகரணங்களின்மீது மெருகு பூசுவதற்குப் பயன்படுகிறது. ஒரு நூலிழையும் இதிலிருந்து பெறப்படுகிறது.

வைனல் அசிட்டேட் (Vinyl Acetate) $CH_2 = CHOCOCH_3$ அசிட்டிலீன், அசிட்டிக் அமிலம் ஆகியவற்றை வாயு நிலைமையில் வினைப்படுத்தி வைனல் அசிட்டேட் தயாரிக்கப்படுகிறது :



வைனல் அசிட்டேட் பாலிவைனல் அசிட்டேட்டாக பாலிமராக்கப்படுகிறது. இது நீர்வண்ணப்பூச்சுகளைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. இவ் வண்ணப்பூச்சுகளைக் கரைப்பானில்லாமல் பயன்படுத்தலாம். மடிப்புக் கலையாத நூலிழைகளையுடைய துணி வகைகளைத் தயாரிப்பதற்கும், காகிதம், தோல், மரம், உலோகங்கள் ஆகியவற்றின்மேல் பசைப் பொருளாகவும் பாலிவைனல் அசிட்டேட் பயன்படுகிறது. வைனல் குளோரைடு, வைனல் அசிட்டேட் ஆகியவற்றின் இணைப்பாலிமர்கள் உயர்வகை அரக்குச் சாயத்தைத் தோற்றுவிக்கும் ரெசின்களையும், நீண்ட நேரம் இசைக்கும் இசைத்தட்டுக்களுக்குரிய ரெசின்களையும் உண்டாக்குவதற்குப் பயன்படுகிறது.

வைனல் குளோரைடு, வைனலிடீன் குளோரைடு $CH_2 - CCl_2$ ஆகியவற்றின் இணைப்பாலிமர்கள், நீண்டநேரம் இசைக்கும், இசைத்தட்டுகளுக்குரிய ரெசின்களைப் பெருமளவு பூசுவதற்குப் பயனாகிறது. இவ் வினைப் பாலிமர்கள், குழாய்கள், செருகுக் குழாய்கள், ஆடைகளுக்கு அதிகம் பயன்படாத தொகுப்பு நூலிழைகள் ஆகியவற்றைப் பெறுவதற்கு உதவுகிறது. ஆனால் இந் நூலிழைகள் வண்டி மெத்தை, திண்டுவேலை (upholstery), அலங்காரப் பொருள்கள் ஆகியவற்றைப் பெருமளவு உண்டாக்கப் பயன்படுகிறது.

ஃப்ளூரினின் பாலிமர்கள் (Fluorine — containing Polymers) ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறில் இரண்டுக்குக் குறையாமல் இணைக்கப்படும் ஃப்ளூரின் அணுக்கள் சேர்மத்தின் நிலைப்புத் தன்மையைப் பெரிதும் அதிகரிக்கிறது. இதனால் ஃப்ளூரினைப் பெற்றிருக்கும் பாலிமர்கள் வெப்பத்தினால் பாதிக்கப்படாமலும், வேதிக் கரணிகளுடன் வினைப்படாமலும் இருக்கின்றன.

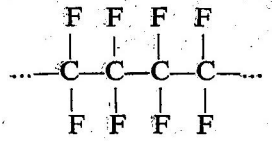
ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறுகள் எளிதில் அழிந்து விடுவதால் அவற்றுடன் ப்ளூரினை நேரிடையாகச் சேர்க்க இயலாது. ஃப்ளூரோகார்பன்களும், ஃப்ளூரின், கார்பன் ஆகியவற்றைப் பெற்றிருக்கும் ஃப்ளூரினேற்றம் அடைந்த சேர்மங்களும், குளோரின் பெறுதிகளை ஒத்த சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன.

டெட்ராஃப்ளூரோ எத்திலீன் (Tetrafluoroethylene) $CF_2=CF_2$: இது ஒரு நிறமற்ற வாயு; இதன் கொதிநிலை $=-76°$ டெட்ராஃப்ளூரோ எத்திலீன் குளோரோஃபார்மிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CHCl_3 + 2HF \longrightarrow CHClF_2 + 2HCl$$

$$2CHClF_2 \longrightarrow CF_2=CF_2 + 2HCl$$

இச் சேர்மம் எளிதில் 60°லும், போதுமான அழுத்தத்திலும், பெராக்ஸைடு சேர்மங்களின் முன்னிலையில் பாலிமராகிறது. கிடைக்கும் பாலிமர் ஒரு சீரான நேர்க்கோட்டு அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது.



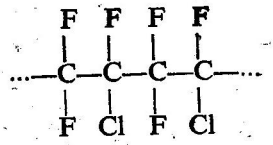
பாலிடெட்ராஃப்ளூரோ எத்திலீன் (polytetrafluoro ethylene), PTFE சேர்மத்தின் அடிப்படையில் உண்டாகும் பிளாஸ்டிக்குகள் டெஃப்ளான் பிளாஸ்டிக்குகள் (Teflon plastics) என்று வழங்கப்படுகின்றன. அவை—183°-ல் இருந்து 300° வரை உள்ள அதிக வெப்பநிலைப்புத் தன்மையினையும், வேதிவினையில் பங்குபெறுத் தன்மையையும் பெற்றிருக்கின்றன. இவ் வகை பிளாஸ்டிக்குகள், சூடான புகையும் நைட்ரிக் அமிலம், அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் அல்லது உருகிய சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு இவற்றுல் பாதிக்கப்படுவதில்லை. உருகிய உலோகச் சோடியம் மட்டுமே அவற்றைச் சீராகச் சிதைக்கிறது.

வேதியிய பொறியியல்துறை, சில சிறப்பான ஏடுகள் ஆகியவற்றில் பயன்படும் செருகு குழாய்கள், அரிமானத்தைத் தடுக்கும் வகையில் காப்பாளுகப் பயன்படும் பல உபகரணங்கள், சாதனங்கள் ஆகியவற்றின் உறுப்புகளைத் தயாரிக்க டெஃப்ளான் (Teflon) பெருமளவு பயன்படுகிறது.

டெஃப்ளான் எவ்விதக் கரைப்பானிலும் கரையாதிருப்பதாலும், ஒரு திட்ட உருகு நிலையைப் பெற்றிராததாலும், அதனைப் பயன்படுத்தச் சில தனிப்பட்ட கட்டுமான நுட்பங்களைப் பயன்படுத்துவது ஒரு முக்கியமான குறைபாடாகும்.

பாலிகுளோரோட்ரைஃப்ளூரோ எத்திலீன் பிளாஸ்டிக்குகள் (Plastics based on Polychlorotrifluoro ethylene): குளோரோட்ரை

ப்ளூரோஎத்திலீன் (Chlorotrifluoroethylene) $CF_2=CFCl$ ஒரு நிற மற்ற வாயு. இது -27° ல் சுருங்கி நீர்மமாகிறது. அது எளிதில் அறை வெப்பநிலையில் பாலிமராகி பாலிகுளோரோ டிரை ஃப்ளூரோ எத்திலீனைக் கொடுக்கிறது:



பாலிகுளோரோ டிரைஃப்ளூரோஎத்திலீன் PTFE - ஐவிடக் குறைந்த வெப்பநிலைப்புத் தன்மையையும், வேதிவினையில் பங்கு பெறுத் தன்மையையும் பெற்றிருக்கிறது. ஆனால், இது எளிதில் உருவாக்கப்படுகிறது.

50%- க்கும் அதிக எடையுள்ள ஃப்ளூரினைப் பெற்றிருக்கும், வைனிலிடீன் ஃப்ளூரைடு $CH_2=CF_2$, பாலிகுளோரோடிரை ஃப்ளூரோ எத்திலீனின் இணைப்பாலிமர்கள் அதிகத் தொய்யும் தன்மையைப் பெற்று, ஃப்ளூரோ ரப்பர்களின் வகையைச் சார்ந் திருக்கின்றன. அதிக வெப்பநிலைகள், வீரிய கரணிகள் ஆகிய வற்றுல் பாதிக்கப்படாத ரப்பர் சேர்மங்களைத் தயாரிக்க அது பயன்படுகிறது.

அத்தியாயம் 3

கரிமத் தனிமச் சேர்மங்கள்
(Organoelement Compounds)

48. கரிமத் தனிமச் சேர்மங்களும் அவற்றின் சிறப்பும் (Organoelement Compounds and their Importance)

கரிமச் சேர்மங்களின் இயைபினை ஆராயும்போது அவற்றில் எப்பொழுதும் நிலையாக உள்ள கார்பனைத் தவிர, ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன், சல்ஃபர் மற்றும் ஹாலஜன்களும் பல சேர்மங்களில் உள்ளன என்று அறியப்படுகிறது. இத் தனிமங்கள் அடிக்கடி கரிமத் தனிமங்கள் எனக் குறிப்பிடப்படுகின்றன, எனினும் இயற்கையாகவும், செயற்கையாகவும் தயாரிக்கப்பட்டு Na, K, Al, Zn, Mg, Hg, Pb மற்றும் Sn ஆகிய உலோகங்களையும், P, Si, B மற்றும் As ஆகிய அலோகங்களையும் (கனிமத் தனிமங்கள்) பெற்றிருக்கும் சேர்மங்கள் மிகுதியாக உள்ளன.

தனிமங்களை உலோகங்கள், அலோகங்கள் என்று பிரிக்கும் பிரிவு எவ்வாறு ஒரு தழுவிய வகையீடாக (As, Te, I) இருக்கிறதோ அவ்வாறே தனிமங்களைக் கரிமத் தனிமங்கள் என்றும், கரிமத் தனிமங்கள் அல்லாதவை என்றும் பிரிக்கும் வகையீடும் ஒரு தழுவிய வகையீடாகும்.

கரிமத் தனிமச் சேர்மங்களில் முதலாவதாகக் கண்டுபிடிக்கப் பட்டவை (ஃபிராங்க்லன்டு, 1849) ஓர் உலோகத்தைப் பெற்றி ருக்கும் சேர்மங்களாகும். இவற்றின் மிக அதிக வீரியத் தன்மை யினால் இச் சேர்மங்கள் தனிச் சிறப்பைப் பெற்றுக் கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் (organometallic compounds) என்ற ஒரு சிறப்புப் பிரி வாக வகைப்படுத்தப்பட்டன. கரிம வேதியியலில் ஏற்பட்ட பல வளர்ச்சிகளின் வாயிலாக அலோகங்களைப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங் களும் இவற்றுடன் சேர்க்கப்பட்டுக் கரிமத் தனிமச் சேர்மங்கள் என்று பொதுவாக வழங்கப்படுகின்றன.

சில உலோக (அல்லது அலோக) தனிம அணு ஒரு கார்பன் அணுவுடன் நேரடியாகப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் சேர்மங்கள் மட்டுமே கரிமத் தனிமச் சேர்மங்கள் என வழங்கப்படுகின்றன. இச் சேர்மங்களுக்குச் சில எடுத்துக்காட்டுகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

CH_3Na	$(C_3H_7)_2Zn$	$(C_2H_5)_2Hg$	$(C_2H_5)_4Pb$
மீதைல் சோடியம்	டைபுரொபைல் ஃசிங்க்	டைமீதைல் மெர்க்குரி	டெட்ரா எதில்லெட்

ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புடன் நேரடியாக இல்லாமல் ஓர் ஆக்ஸிஜன் அணுவின் வழியாக இணைக்கப்பட்டிருக்கும் உலோக அணுக்கள் பாஸ்ஃபரஸ் அல்லது மற்ற கரிமத் தனிமங்களற்ற அணுக்கள் ஆகியவற்றைப் பெற்றிருக்கும் கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் உப்புகள், ஆல்காக்ஸைடுகள், பாஸ்ஃபாரிக் அமில எஸ்டர்கள் ஆகியவற்றையும் கரிமத் தனிமச் சேர்மங்கள் என்று கருதுவது தவருகும்.

$$CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—ONa \qquad C_2H_5ONa$$

மேற்கூறிய கரிமத் தனிமச் சேர்மங்களின் எடுத்துக்காட்டுகளிலிருந்து பல்வேறு தனிமங்களின் அணுக்கள் பல்வேறு எண்ணிக்கையுள்ள உறுப்புகளுடன் இணைகின்றன என்பது விளங்குகிறது.

சரிணைதிறன் மற்றும் பல் இணைதிறனுள்ள உலோகங்கள் இரு வகைக் கரிம உலோகச் சேர்மங்களை உண்டாக்க முடியும். அவை எளிய மற்றும் கலப்புச் சேர்மங்களாகும். முதல் வகைச் சேர்மங்களில் உலோக அணு ஹைட்ரோகார்பன். உறுப்புகளுடன் மட்டுமே இணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இரண்டாம் வகைச் சேர்மங்களில் கரிம உறுப்பைத்தவிர ஒரு கனிம உறுப்பும் உள்ளது. எளிய கரிம உலோகச் சேர்மங்களுக்கு உதாரணங்கள் மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. கலப்புக் கரிம உலோகச் சேர்மங்களுக்குச் சில எடுத்துக்காட்டுகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன:

$CH_3—Zn—I$	$C_3H_7—Mg—I$	$(CH_3)_2SiCl_2$
மீதைல் ஃசிங்க் அயோடைடு	புரொப்பைல் மக்னீசியம் அயோடைடு	டைமீதைல் சிலிகேன் டைகுளோரைடு

எளிய கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் பெரும்பாலும் திரவங்களாகும். இவற்றைச் சிதைவில்லாமல் காய்ச்சி வடிக்கலாம். கரிமச் சோடியம் மற்றும் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்கள் வெப்பத்தினால் சிதைவடைகின்றன. கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் எளிதில் ஆவியாகும் சேர்மங்களாதலின் அவை அலுமினியம், டின், லெட் ஆகிய

டலோகங்களின் அணு எடைகள், இணைதிறன்கள் ஆகியவற்றைக் ண்டறியப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

உலோக அணுவுக்கும், கார்பனுக்கும் இடையிலுள்ள ிணைப்பு உறுதியற்றது; உலோகம் மற்ற அணுக்கள் அல்லது -றுப்புகளுடன் எளிதில் இணைகிறது. கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் ுதிக வீரியத்தன்மையுடையதால் பல சேர்மங்களைத் தயாரிக்க -தவுகிறது. கரிமத் தொகுப்பு வினைகளில் ஃசிங்க், மக்னீசியம் ஆகியவற்றின் சேர்மங்கள் சிறந்து விளங்குகின்றன.

கரிம உலோகச் சேர்மங்கள், கரிம வேதியியலின் வளர்ச்சி ிலும், சிறப்பாகப் பல்வேறு தொகுப்பு முறைகளிலும் பெரும் ங்காற்றின. சென்ற நூற்றாண்டின் இறுதியில் A. பட்லரோவ் A. Butlerov), A. செயிட்சஃப் (A. Zaitsev), Y. வேக்னர் Y. Wagner), F. பீல்ஸ்டீன் (F. Beilstein), S. ரிஃபார்மட்ஸ்கி S. Reformatsky) ஆகியோரும், அவர்களுடைய மாணவர்களும் ரிம சிங்க் சேர்மங்களிலிருந்து, கீட்டோன்கள், மூவிணைய ற்றும் ஈரிணைய ஆல்கஹால்கள் மற்றும் சில கரிம உலோகச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளை நிறுவினர்.

கலப்புக் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்கள் முதலில் க்ரிக்னர்டு Grignard) [1] என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. இவை ்தாகுப்பு வினைகளில் பெரும் பங்காற்றுகின்றன.

ஹைட்ரோகார்பன்கள், ஆல்கஹால்கள், ஈதர்கள், ட்டோன்கள், ஆல்டிஹைடுகள், கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள், ஸ்டர்கள், நைட்ரைல்கள் மற்றும் பல கரிம உலோகச் சேர்மங் ளைத் தயாரிப்பதற்கு இவை பெரிதும் உதவுகின்றன.

[1] ஃபிரான்காயிஸ் அகஸ்ட் விக்டர் கிரிக்னர்டு (Francois August Victor Grignard) என்ற புகழ்பெற்ற ஃபிரென்ச் கரிம வேதியியல் வல்லுநர் (1871 — 1935) லப்பு கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களின் தயாரிப்பைப்பற்றியும் அவற்றின் தொகுப்புப் யன்களையும் ஆராய்ந்தறிந்தார். அவர் மக்னீசிய உலோகம் முற்றிலும் உலர்ந்த தரில் கரைந்திருக்கும் ஆல்கைல் அயோடைடுடன் வினைப்படுத்தி கலப்புக் கரிம க்னீசியம் சேர்மங்களின் ஈதர் கரைசலைத் தோற்றுவிக்கிறது என வெளியிட்டார்.

$$AlkI + Mg \longrightarrow Alk — Mg — I$$

கிரிக்னர்டு, ஆல்கைல் அயோடைடுகள் சிங்க்குடன் வினைப்படும் செயிட்சஃப் Zaitsev) வினையிலிருந்து தொடங்கி சிங்க்குக்குப் பதில் மக்னீசியத்தைப் பதிலீடு சய்து நீரற்ற ஈதரைக் கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தி வினையை நிகழ்த்தினார். க்னீசியம் ஒரு வீரிய உலோகமாதலால் இது ஆல்கைல் மற்றும் அரைல் அயோடைடு ளுடன் சிங்க்கைப்போல் வினைப்படுவது மட்டுமின்றி புரோமைடுகள், குளோரைடு ள் ஆகியவற்றுடனும் வினைப்படுகிறது. இதனால் கரிம உலோகச் சேர்மங்களின் யன்கள் விரிவடைந்தன. 1912-ல் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களின் கண்டுபிடிப்புக்காக ரிக்னர்டுக்கு நோபல் பரிசு வழங்கப்பட்டது.

டெட்ராஎதில் லெட் $(C_2H_5)_4Pb$, கரிம உலோகச் சேர்மங்களில் சிறந்து விளங்குகிறது. இப் பொருள் உள் வெப்பாலையில் வெடிப்புத் தடுக்கும் பொருளாக [1] (anti-knock) பெரிதும் பயன்படுகிறது. இதனால், இதனைப் பெருமளவு தயாரிப்பதற்குப் பல நாடுகளில் சாதனங்கள் நிறுவப்பட்டன.

டெட்ரா எதில் லெட் $(C_2H_5)_4Pb$ நிறமற்ற இனிய மணமற்ற திரவம். இதன் ஒப்பு அடர்த்தி 1·65.

எதில்குளோரைடை லெட், சோடியம் இவற்றின் உலோகக் கலவையுடன் வினைப்படுத்தி இது பெறப்படுகிறது.

$$4C_2H_5Cl + 4NaPb \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb + 4NaCl$$

டெட்ராஎதில்லெட் ஆவி நச்சுத்தன்மை உடையது.

49. கரிம சிங்க் சேர்மங்கள் (Organozinc Compounds)

கரிம சிங்க் சேர்மங்கள் ஆல்கைல் அயோடைடுகளை சிங்குடன் சூடுபடுத்தித் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவ் வினை இரு படிகளில் நிகழ்கிறது. முதலில் படிக எத்தில் சிங்க் அயோடைடு என்ற கலப்புக் கரிம உலோகச் சேர்மம் உண்டாகிறது.

$$C_2H_5I + Zn \longrightarrow C_2H_5-Zn-I$$

இது ஓர் உயர் வெப்பநிலையில் டை ஈதைல் சிங்க் என்ற நீர்மமாக மாற்றப்படுகிறது.

$$\begin{matrix} C_2H_5-Zn-I \\ C_2H_5-Zn-I \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!Zn + ZnI_2$$

காற்றில் திறந்து வைத்திருந்தால் கரிம சிங்க் சேர்மங்கள் தானாகத் தீப்பிடித்து ஒரு நீலநிறச் சுடருடன் எரிகின்றன. நீர்

$$Zn\!<\!\begin{matrix} CH_3+H-O-H \\ CH_3+H-O-H \end{matrix} \rightarrow 2CH_4 + Zn(OH)_2$$

அவற்றை ஹைட்ரோகார்பன்களாகவும் சிங்க் ஹைட்ராக்ஸைடாகவும் சிதைக்கிறது.

[1] உள் வெப்பாலையில் வெடிப்புத் தடுக்கும் காரணிகள் (Anti-knock agents) உள்ளெரி பொறிகளின் உருளைப் பகுதிகளில் பெட்ரோல் வெடிக்காமலிருப்பதற்காக அதனுடன் சேர்க்கப்படுகின்றன.

கரிம சிங்க் சேர்மங்கள் மிக எளிதில் தாழ்வுத் தீப்பிடித்துக் கொள்வதால் அவற்றின் வினைகள் யாவும் உலர்ந்த கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு, ஹைட்ரஜன் அல்லது நைட்ரஜனின் சூழ்நிலையிலேயே நிகழ்த்தப்படுகின்றன.

50. கரிம மக்னீசியச் சேர்மங்கள் (Organomagnesium Compounds)

நீரற்ற ஈத்தரில்[1] வைக்கப்பட்டுள்ள மக்னீசிய உலோகத் துண்டுகளுடன் ஓர் ஆல்கைல் ஹாலைடைச் சேர்த்து வினைப்படுத்திக் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவ் வினை மிக வீரியத்துடன் நிகழ்ந்து ஈத்தர் கொதிக்கத் துவங்குகிறது.

இவ் வினையிலிருந்து ஒரு கலப்புக் கரிம உலோகச் சேர்மமான $R - Mg - X$ (R என்பது ஓர் உறுப்பு; X, ஒரு ஹாலஜன்) உண்டாகிறது.

$$C_3H_7I + Mg \longrightarrow C_3H_7MgI$$

இவ்வாறு தயாரிக்கப்பட்ட கரிம உலோகச் சேர்மங்கள் ஈத்தருடன் வேதிப் பிணைப்பில் இணைந்துள்ளன. இருப்பினும் ஈத்தர் நீக்கப்பட்ட கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களைப் போலவே அவைகளும் வினைப்படுகின்றன. அதனால், அவற்றைக் கரைசலிலிருந்து பிரித்து விடாமல், இதே வகையில் மற்ற தொகுப்பு வினைகளுக்குப் பயன் படுத்துவது வழக்கமாகும். V. செலின்ட்செஃப் (V. Chelintsev) காட்டியபடி, ஈத்தர் நீக்கப்பட்ட, தனிப்பட்ட கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்கள், ஓர் ஆல்கைல் ஹாலிடின் பென்சீன் கரைசலுடன் மக்னீசியம் துருவல்கள் மற்றும் சில துளிகள் ஈத்தர் அல்லது டைமெத்தில் அனிலீன் ஆகியவற்றைச் சேர்த்துத் தயாரிக்கப் படுகின்றன. இவ் வினையில் டைமெத்தில் அனிலீன் வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது.

கலப்புக் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்கள் காற்றில் திறந்து வைத்திருந்தால் தீப்பிடித்துக் கொள்வதில்லை. நீர், ஆல்கஹால்கள் மற்றும் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் மற்ற சேர்மங்கள் (ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய அமீன்களும்) ஆகியவை இச் சேர்மங்களைச் சிதைத்து ஹைட்ரோகார்பன்களை உண்டாக்குகின்றன.

[1] ஈத்தர் ஊடகத்தில் இல்லாவிடில் மக்னீசிய உலோகம் ஆல்கைல் ஹாலைடுகளுடன் வினைப்படுவது கடினமாக உள்ளது. இவ் வினைக்கு ஈத்தர் ஒரு வினைவேக மாற்றியாகக் கருதப்படுகிறது.

$$2CH_3-\boxed{Mg-I+H-O}-H \longrightarrow 2CH_4 + Mg(OH)I$$

$$CH_3-\boxed{Mg-I+C_2H_5-O}-H \longrightarrow CH_4 + C_2H_5OMgI$$

இம் முறை 1920-ல் L. சுகாஃப் (L. Chugayev) என்பவரால் கூறப்பட்டு, F. செர்விட்டினாஃப் (F. Tserevitinov) என்பவரால் விரிவாக்கப்பட்ட, கரிமச் சேர்மங்களில் உள்ள ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளின் அளவரி பகுப்பு முறைக்கு அடிப்படையாக அமைந்தது; ஆய்வினுள்ள பொருளின் குறிப்பிட்ட எடை தெரிந்த அளவை மெத்தில்மக்னீசியம் அயோடைடுடன் வினைப்படுத்தி, வெளிவரும் மீத்தேனின் கனஅளவைக் கணக்கிட வேண்டும்.

51. கரிம அலுமினியச் சேர்மங்கள் (Organoaluminium Compounds)

அலுமினியத்துடன் ஆல்கைல் அயோடைடுகளை வினைப்படுத்தி இச் சேர்மங்கள் வழக்கமாகத் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

$$2Al + 3CH_3I \longrightarrow CH_3AlI_2 + (CH_3)_2AlI$$

$$2(CH_3)_2AlI \longrightarrow Al(CH_3)_3 + CH_3AlI_2$$

தொழிற்சாலைகளில் அதிக அழுத்தத்திலும், 100—120° வெப்பநிலையிலும் நுண்ணிய அலுமினியத்தை, ஒலிஃபீன், ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றுடன் வினைப்படுத்தி டிரைஆல்கைல் அலுமினியம் உண்டாக்கப்படுகிறது.

$$Al + 3CH_2 = CH_2 + 1\tfrac{1}{2}H_2 \longrightarrow Al(C_2H_5)_3$$

டிரை மெத்தில் அலுமினியம் [Trimethylaluminium $Al(CH_3)_3$] ஒரு திரவம். இது 130°-ல் கொதிக்கிறது. காற்றில் திறந்து வைத்தால் தீப்பிடித்துக் கொள்கிறது.

டிரை எத்தில் அலுமினியம் (Triethylaluminium) $Al(C_2H_5)_3$ 194°-ல் கொதிக்கிறது. அலுமினியத்தின் ஒரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய பெறுதிகள் நமக்குத் தெரிந்திருக்கின்றன.

பல முக்கிய தொழில்துறைத் தொகுப்பு முறைகளுக்குக் கரிம அலுமினியம் சேர்மங்கள் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, கிளோச் சங்கிலித் தொடரற்ற அமைப்பினையுடைய பாலித்தீன் ட்ரை எத்தில் அலுமினியத்தின் முன்னிலையில் தயாரிக்கப்படுகிறது.

52. கரிம சிலிக்கன் சேர்மங்கள் (Organosilicon Compounds)

கார்பனைப்போல, சிலிக்கன் தனிம வரிசை அட்டவணையில் தொகுதி IV-ல் உள்ளது. இதன் எளிய சேர்மங்கள் கார்பனின் சேர்மங்களை ஒத்திருக்கின்றன. எனினும், அவற்றின் வேதிப் பண்புகளில், கார்பன், சிலிக்கன் ஆகியவற்றின் சேர்மங்கள் பெரிதும் வேறுபட்டு விளங்குகின்றன. சங்கிலித் தொடரை உண்டாக்கும் இயல்பில் இவ் வேறுபாடு தெளிவாகிறது. கார்பன் அணுக்கள் ஒன்றோடொன்று இணைந்து ஏராளமான எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களையுடைய C—C போன்ற நீண்ட சங்கிலித் தொடரை உண்டாக்கும் பண்பினைப் பெற்றிருக்கின்றன. ஆனால் சிலிக்கன் ஆறு சிலிக்கன் அணுக்களைக் கொண்ட சங்கிலித் தொடர்களைத்தான் உண்டாக்க முடியும். அதற்கு அதிகமான சிலிக்கன் அணுக்களைக் கொண்ட பிணைப்புகள் இல்லை. சிலிக்கன் ஹைட்ரைடுகள் அல்லது சிலேன்கள் (silanes) மிகவும் நிலையற்ற சேர்மங்கள். காற்றில் திறந்து வைத்திருந்தால் தானாகத் தீப்பிடித்துக் கொள்கின்றன. சிலேன் வரிசையில் முதலில் உள்ள சில சேர்மங்கள் வாயுக்களாகவோ அல்லது குறைந்த கொதிநிலையுடைய திரவங்களாகவோ உள்ளன. அவைகள், மோனோசிலேன் SiH_4 (கொதிநிலை — 112°), டைசிலேன், Si_2H_6 (கொதிநிலை — 44°) மற்றும் ட்ரைசிலேன் Si_3H_8 (கொதிநிலை 53°) ஆகும்.

சிலேன்களின் குளோரின் பெறுதிகள் நிலையற்றவையாகவும், அதிக வீரியத் தன்மையுடையனவாகவும் இருக்கின்றன சிலிக்கனின் இச் சேர்மங்கள்: குளோரோசிலேன் SiH_3Cl, டிரைகுளோரோசிலேன் (சிலிக்கோ குளோரோஃபார்ம்) $SiHCl_3$ மற்றும் சிலிக்கன் டெட்ரா குளோன்ரடு $SiCl_4$. இச் சேர்மங்கள் யாவும் வீரியமாக நீரால் பகுக்கப்படுகின்றன. கரிம சிங்க் மற்றும் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களுடன் இவை வினைப்பட்டு கரிமச் சிலிக்கன் சேர்மங்களைக் (ஆல்கைல் சிலேன்கள்) கொடுக்கின்றன :

$$C_2H_5\text{-}MgBr + Cl\text{-}SiH_3 \rightarrow C_2H_5-SiH_3$$

$$SiCl_4 \xrightarrow{+CH_3MgI} \underset{\text{டிரைகுளோரோ மெத்தில் சிலேன்}}{CH_3-SiCl_3} \xrightarrow{+CH_3MgI} \underset{\text{டைகுளோரோ டைமெத்தில்சிலேன்}}{(CH_3)_2-SiCl_2} \xrightarrow{2CH_3MgI} \underset{\text{டெட்ராமெத்தில் சிலேன்}}{(CH_3)_4Si}$$

நடைமுறையில் ஓர் ஆல்கைல் ஹாலைடும், மக்னீசியமும், கலப்புக் கரிம மக்னீசியமும் சேர்மங்களுக்குப் பதிலாகப் பயன் படுத்தப்படுகிறது.

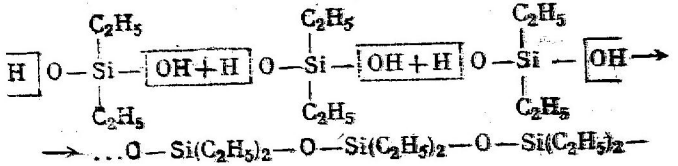
$$SiCl_4 \xrightarrow{C_2H_5Br+Mg} C_2H_5-SiCl_3 \xrightarrow{C_2H_5Br+Mg} (C_2H_5)_2SiCl_2$$

டெட்ரா ஆல்கைல் சிலேன்கள், ஆல்கைல் சிலேன்களின் அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடையவை. இவற்றில் சிலிக்கனுடன் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இணைந்திருக்கவில்லை.

ஆல்கைல் குளோரோசிலேன்கள் செய்முறைப் பயனுள்ளவை: அவற்றை நீராற் பகுத்தால் சிலனால்கள் அல்லது சிலிக்கால்கள் (silicols) உண்டாகின்றன:

$$(C_2H_5)_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{டைஎத்தில் சிலேன்டையால்}}{(C_2H_5)_2Si(OH)_2} + 2HCl$$

டைஆல்கைல்சிலேன்டையால்கள் மிகவும் நிலையற்றவை: அவை எளிதில் நீரை நீக்கி இணைந்து சிலாக்சேன்கள் (siloxanes) அல்லது சிலிக்கோன்களாக் (silicones) கொடுக்கின்றன.



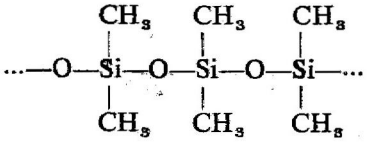
சிலாக்சேன் சங்கிலித் தொடர்களை ஏற்படுத்தும் திறன் சிலிக் கனுக்குரிய தனிச் சிறப்பாகும்.

கரிமச் சிலிக்கன் பாலிமர்கள் நீர்மமாகவோ அல்லது திண்மமா கவோ இருக்கின்றன. அவைகள் நொறுங்கும் தன்மை உடையவை யாகவும், ரப்பரைப்போலத் தொய்யும் தன்மை உடையவைகளா கவும் இருக்கின்றன. கரிமப் பாலிமர்களைவிட அதிக வெப்பத் தடுப்புச் சக்தியைப் பெற்றிருப்பது அவற்றின் மிக முக்கிய பண் பாகும்.

மிகக் குறைந்த (−110°) மற்றும் மிக அதிக (300° மற்றும் அதற்கு மேல்) வெப்ப நிலைகளைத் தாங்கும் திறன் கரிமச் சிலிக்கன் பாலிமர்களை நவீன தொழில்துறையில் மிகப் பயனுள்ள பொருள் களாகச் செய்திருக்கின்றன. சிறப்பாக மின்சாரத் தொழில்துறை யில் மின்சார மோட்டார்கள், போக்குவரத்துச் சாதனங்கள்

மற்றும் ரேடியோ பொறியியல், ஆகாயவிமானத் தொழில்துறை ஆகியவற்றில் இவை பெரிதும் பயனுகின்றன.

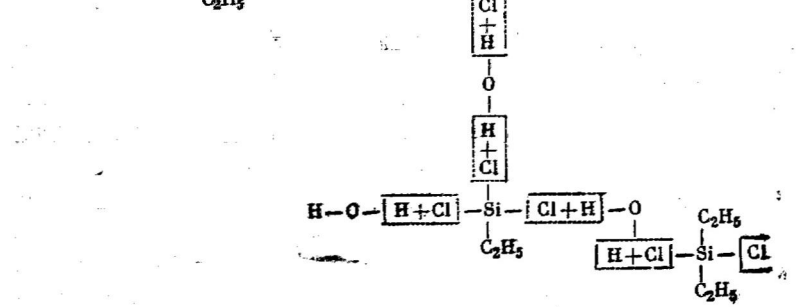
டைகுளோரோடைமெத்தில்சிலேன் நீரால் பகுப்பு அடைந்து தொய்யும் தன்மையுள்ள சிலிக்கோன் ரப்பர் (silicone rubber) என்ற கரிமச் சிலிக்கன் பாலிமரைக் கொடுக்கிறது. இதில் சிலாக்ஸேன் பிணைப்பு கீழ்க்கண்ட அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது.



சிலிக்கோன் ரப்பர் வெண்ணிற, குறைந்த எந்திர வலுவுள்ள பாலிமர். அதிக அளவு வெப்பநிலையில் தொய்யும் தன்மையை நிலைநிறுத்திக் கொள்ளும் இயல்புடைய பொருளைத் தயாரிப்பதற்கு இது பெரிதும் இன்றியமையாதது.

கரிமச் சிலிக்கன் பாலிமர்கள் மற்ற முக்கியத் தொழில்துறைகளிலும் பயனுகின்றன. சிலிக்கோன் உயவு எண்ணெய் (lubricants) ஆய்வுக் கூடங்களிலும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அவை பெரிதும் நிலைப்புத் தன்மையுடையவை. ஓசோன்போன்ற வீரியமிக்க ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாலும் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுவதில்லை.

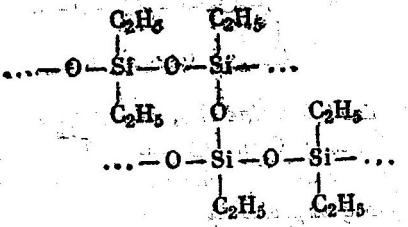
பாலிமர் மூலக்கூறுகள் சமச்சீரானவை. எனவே, முனைவுத் தன்மையற்றவை; இதனுல் இவைகள் மின்கடத்தாப் பொருள்கள்.



ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புகள் அவற்றிற்கு நீரை வெறுக்கும் பண்புகளை அளிக்கின்றன. இதன்மூலம் அவற்றின் பல முக்கிய

மான பயன்கள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன. அட்டைகள், பீங்கான், செங்கற்கள்போன்ற நீரால் பாதிக்கப்படாத, ஆனால் காற்றுப் புகா அளவுக்கு நெருக்கமற்ற பொருள்கள் இப்போது தயாரிக்கப் படுகின்றன. அவற்றைக் கரிமச் சிலிக்கன் சேர்மங்களின் ஆவியுடன் வினைப்படுத்தி இவை பெறப்படுகின்றன. கரிமச் சிலிக்கன் சேர்மங்கள் நீருடன் கீழ்க்கண்டவாறு வினைப்படுகின்றனவ.

இதனால், நீரினால் பாதிக்கப்படாத சிலிக்கோன் ஏடுகள் பொருளின் நுண்துளைகளில் உண்டாகின்றன.



கரிமச் சிலிக்கன் சேர்மங்களின் அடிப்படையில் அமைந்துள்ள பிளாஸ்டிக்குகள் மின் பொறியியல்துறையில் வெப்பத்தினால் பாதிக்கப்படாத காக்கும் பொருள்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படு கின்றன.

K. ஆண்ட்ரியனோஃப் (K. Andrianov) என்பவரின் ஆய்வுகள் கரிமச் சிலிக்கன் பாலிமர் சேர்மங்களைப்பற்றிய வேதியியல் வளர்ச்சிக்கு வெகுவாக உதவின.

53. கரிம பாஸ்ஃபரஸ் மற்றும் கரிம ஆர்சனிக் சேர்மங்கள் (Organophosphorus and Organoarsenic Compounds)

பாஸ்ஃபரஸும் ஆர்சனிக்கும், நைட்ரஜனுப்போலத் தனிம வரிசை அட்டவணையில் ஐந்தாவது தொகுதியில் உள்ளன. அவை ஹைட்ரஜனுடன், NH_3-ஐ ஒத்த PH_3, AsH_3 ஆகிய சேர்மங் களைக் கொடுக்கின்றன. அம்மோனியாவைப்போல, பாஸ்ஃபரஸ் ஏற்றம் அடைந்த ஹைட்ரஜன் அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டுப் பாஸ்ஃபோனியம் அயோடைடு PH_4I என்ற பாஸ்ஃபோனியம் உப்புகளைத் தருகின்றது. பாஸ்ஃபோனியம் உப்புகள் அம்மோ னியம் உப்புகளைவிடக் குறைந்த நிலைப்புத் தன்மையுடையவை. இவை எளிதில் நீராற் பகுப்பு அடைகின்றன. ஆர்சனிக் ஏற்றம் அடைந்த ஹைட்ரஜன் அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு உப்புகளைக் கொடுப்பதில்லை. ஏனெனில் AsH_3 குறைந்த காரத்தன்மையுடை யவை.

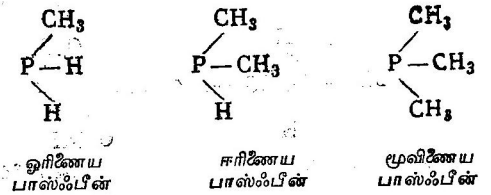
அம்மோனியாவின் கரிமப் பெறுதிகளைப்போல பாஸ்ஃபரஸ் ஏற்றம் அடைந்த ஹைட்ரஜனும் (பாஸ்ஃபீன்) ஆர்சனிக் ஏற்றம் அடைந்த ஹைட்ரஜனும் (ஆர்சீன்) உள்ளன.

இரு வகையான கரிமப் பாஸ்ஃபரஸ் சேர்மங்கள் உள்ளன. அவை பாஸ்ஃபீன்கள் (phosphines) மற்றும் பாஸ்ஃபினிக் அமிலங்களாகும் (phosphinic acids).

கரிம உலோகச் சேர்மங்களுடன் பாஸ்ஃபரஸ்டிரைஹாலைடுகள் வினைப்படுவதால் பாஸ்ஃபீன்கள் உண்டாகின்றன.

$$2PCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 \longrightarrow 2P(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$$

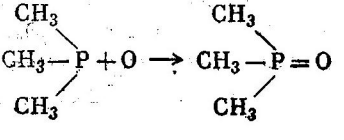
ஓரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய அமீன்களைப்போல ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய பாஸ்ஃபீன்களும் உள்ளன :



அம்மோனியா பெறுதிகளில் உள்ளது போல பாஸ்ஃபீன் மூலக்கூறில் ஆல்கைல் தொகுதிகளைப் புகுத்துவதால், அதன் காரத் தன்மை அதிகரிக்கிறது. சான்றாக, மூவிணைய பாஸ்ஃபீன்கள் ஆல்கைல்ஹாலைடுகளுடன் கூடி குவாட்டர்னரி பாஸ்ஃபோனியம் உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$P(CH_3)_3 + CH_3I \longrightarrow [P(CH_3)_4]I$$

பாஸ்ஃபீன்கள் விரும்பத்தகாத மணமுடைய வாயு அல்லது நீர்மச் சேர்மங்கள். அவை பெரிதும் போதையூட்டும் பொருள்கள். நீரில் கரைவதில்லை. காற்றில் திறந்து வைத்திருந்தால் அவை எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகின்றன. அவை தானாகத் தீப்பிடித்துக் கொள்ளும் தன்மையுடையவை. இவை ஆக்ஸிஜன் ஏற்றமடைந்து பாஸ்ஃபீன் ஆக்ஸைடுகள் உண்டாகின்றன.



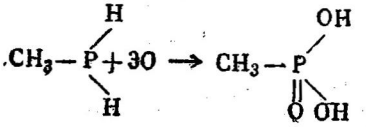
பாஸ்ஃபீன்களின் நீர்க் கரைசல்கள் அமீன்களைப் போலன்றிக் காரத் தன்மையற்றவை. ஆனால் வீரியமிக்க அமிலங்களுடன் உப்புகளை உண்டாக்குகின்றன.

$$PH_2(CH_3) + HCl \longrightarrow [PH_3(CH_3)]Cl$$

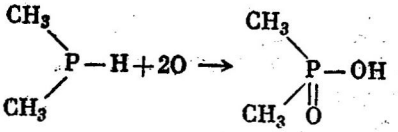
மூவிணைய பாஸ்ஃபீன்கள் கார்பன்-டை-சல்ஃபைடுடன் வினைப்பட்டு பிரகாசமான சிவப்பு நிற, குறைந்த கரைதிறன் உடைய கூடுதல் சேர்மங்களை உண்டாக்குவதால் கார்பன்-டை-சல்ஃபைடைக் கண்டறிய இவை பயன்படுகின்றன.

$$(C_2H_5)_3P + CS_2 \longrightarrow (C_2H_5)_3P{\cdot}CS_2$$

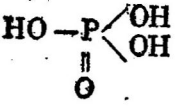
பாஸ்ஃபீனிக் அமிலங்கள் : ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய பாஸ்ஃபீன்கள் நைட்ரிக் அமிலத்தினால் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டுப் பாஸ்ஃபீனிக் அமிலங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.



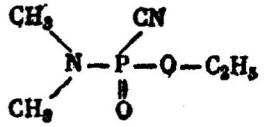
ஓரிணைய பாஸ்ஃபீன் மெத்தில் பாஸ்ஃபீனிக் அமிலம்



ஈரிணைய பாஸ்ஃபீன் டைமெத்தில் பாஸ்ஃபீனிக் அமிலம்

ஆல்கைல் பாஸ்ஃபீனிக் அமிலங்களின் அமைப்பு வாய்பாடுகளிலிருந்து அவற்றை ஆர்த்தோ பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தின்  பெறுதிகள் எனக் கருதலாம். இவற்றில் ஒன்று அல்லது இரண்டு ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகள் ஆல்கைல் தொகுதிகளால் பதிலிடப் பட்டிருக்கின்றன. பாஸ்ஃபீனிக் அமிலங்கள் நிறமற்ற, நீரில் கண்டு கரையும் படிகத் திண்மங்கள். அவற்றின் பெறுதிகளில் முக்கியமானது டாபூன் (tabun) என்னும் N-டைமெத்தில் அமிடோசயனோ பாஸ்ஃபீனிக் அமிலத்தின் எத்தில் எஸ்டராகும்.

சாதாரண வெப்பநிலையில் நீரில் குறைந்த கரை திறனுடைய நீர்மமாக டாபூன் உள்ளது. இலேசான பழ மணத்தையும், அதிக

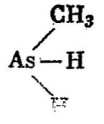


போதையூட்டும் தன்மையினையும் இது பெற்றிருக்கிறது. அதன் ஆவி மூச்சுப் பாதையில் போதையை விளைவிப்பதாக உள்ளது. அது தோலின்வழியே ஊடுருவிச் சென்று தலைவலியினை உண்டாக்கிக் கண்விழிப் பாப்பாவைச் சுருங்கச் செய்கிறது. அதிக அடர்வுடைய டாபூன் உயிருக்கு ஆபத்தை விளைவிக்கும்.

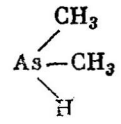
பல பாஸ்ஃபீனிக் அமில எஸ்டர்கள் பூச்சிக் கொல்லியாகப் பயன்படுகின்றன. இவ் வமிலங்களும் அவற்றின் பெறுதிகளும் A. ஆர்புசாவ் (A. Arbuzov), B. ஆர்புசாவ் (B. Arbuzov) ஆகியவர்களால் ஆராயப்பட்டுள்ளன.

கரிம பாஸ்ஃபரஸ் சேர்மங்களைப் போலவே ஆர்சனிக் சேர்மங்களும் உண்டாகின்றன. இவற்றுக்கு ஆர்சீன்கள் எனப் பெயர்.

ஆர்சீன்கள் நீரில் குறைந்த அளவே கரைகின்றன ; அவைகள் எரிச்சலூட்டும் மணத்தையும், போதையூட்டும் தன்மையையும் பெற்றிருக்கின்றன.



மெத்தில் ஆர்சீன்

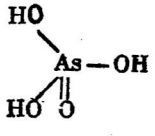


டைமெத்தில் ஆர்சீன்

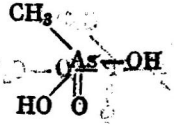
ஆர்சீன்கள் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனால் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகின்றன. அவைகள் நடுநிலைத் தன்மையுடையவை. உப்புகளை உண்டாக்குவதில்லை.

முதல் உலகப் போரின்போது சில ஆர்சீன்கள் வேதியப் போர்க் கரணிகளாகப் பயன்படுத்தப்பட்டன. அவற்றில் மிகவும் நச்சுத் தன்மையுடையது லூயிசைட் (Lewisite) என்பதாகும்.

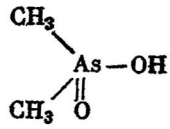
ஆர்சனிக் அமிலத்தில் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளை ஆல்கைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்டப் பெறுதிகளாக ஆர்சினிக் அமிலங்கள் கருதப்படுகின்றன.



ஆர்சனிக் அமிலம்

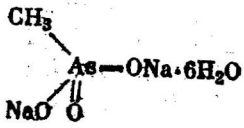


மெத்தில் ஆர்சனிக் அமிலம்

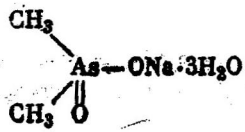


டைமெத்தில் ஆர்சனிக் அமிலம்

ஆர்சீன்களைவிட ஆர்சனிக் அமிலங்கள் குறைந்த அளவு போதையூட்டுபவை. ஆர்ஹீனல் (Arrhenal) போன்ற சில ஆர்சனிக் அமிலங்கள் மருந்துகளாகப் பயனாகின்றன. ஆர்ஹீனல் மெத்தில் ஆர்சனிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பாகும்.



டைமெத்தில் ஆர்சனிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு (cacodyl) சோடியம் கேக்கொடிலேட் எனப்படும்:



அத்தியாயம் 4

ஆல்கஹால்களும் அவற்றின் பெறுதிகளும்
(Alcohols and Their Derivatives)

நிறைவுற்ற மோனே ஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்கள்
(Saturated Monohydroxy of Alcohols)

54. ஆல்கஹால்களின் அமைப்பு (Structure Alcohols)

உர்ட்ஸ் (Wurtz) மற்றும் ஜெர்ஹார்ட் (Gerhardt) ஆகிய வர்கள், நீரிலிருந்து ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு ஹைட்ரோ கார்பன் உறுப்பினுல் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்ட சேர்மங்களே ஆல்கஹால்கள் என்னும் கருத்தினை வெளியிட்டனர்.

$$O\begin{Bmatrix} H \\ H \end{Bmatrix} \qquad O\begin{Bmatrix} Alk \\ H \end{Bmatrix}$$

ஆல்கைல் ஹாலைடுகளுக்கும், ஈர சில்வர் ஆக்ஸைடுக்கும் இடையே நிகழும் வினை ஆல்கஹால்களின் இவ் வமைப்பினை உறுதிப்படுத்தியது, ஈர சில்வர் ஆக்ஸைடு சில்வர் ஹைட்ராக் ஸைடாக வினையில் ஈடுபடுகிறது.

$$\underset{\text{மெத்தில் அயோடைடு}}{CH_3I} + Ag - OH \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் ஆல்கஹால்}}{CH_3 - OH} + AgI$$

$$\underset{\text{எத்தில் அயோடைடு}}{CH_3 - CH_2I} + Ag - OH \longrightarrow \underset{\text{எத்தில் ஆல்கஹால்}}{CH_3 - CH_2 - OH} + AgI$$

இதனைப் பொதுவாகக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிடலாம் :

$$R - I + Ag—OH \longrightarrow R - OH + AgI$$

குறைந்த வெப்பநிலையிலும் ஆல்கைல் ஹாலைடுகளில் உள்ள ஹாலஜன் அணுவை ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியினால் இடப் பெயர்ச்சி செய்து ஒரு ஆல்கஹாலையும், கரையாத சில்வர் அயோடைடையும் உண்டாக்க முடியும், இதனால் ஆல்கஹால் உண்டாகும் வினை மீள்தன்மையற்ற வினையாக முடிவுறுகிறது.

எனவே, ஒரு ஆல்கஹால், ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியினால் பதிலிடப்பட்ட ஹைட்ரோகார்பன் என்று கருதலாம். கார்பன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களிலிருந்து, ஆக்ஸிஜனுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஹைட்ராக்ஸில் ஹைட்ரஜன் பெரிதும் வேறுபடுகிறது.

ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப ஆல்கஹால்கள் மோனோ ஹைட்ராக்ஸி, டைஹைட்ராக்ஸி, ட்ரை ஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்கள் என வகைப்படுத்தப்படுகின்றன.

55. ஆல்கஹால்களின் தொடர் வரிசையும், ஐஸோமெரிசமும் (Alcohol Homology and Isomerism)

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களைப்போல மோனோ ஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்கள் ஒரு தொடர் வரிசையை ஏற்படுத்துகின்றன.

$C_nH_{2n+1}-H$	$C_nH_{2n+1}-OH$
பாரஃபின்கள்	நிறைவுற்ற மோனோ ஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்கள்

பாரஃபின்களின் தொடர்வரிசையைப் போலவே ஆல்கஹால் வரிசையிலுள்ள சேர்மங்களும், அவற்றிற்கு முன்னும் பின்னும் உள்ள சேர்மங்களிலிருந்து ஒரு CH_2 தொகுதியில் வேறுபடுகின்றன.

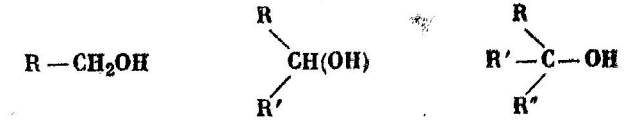
இத்தொடர் வரிசையில் தாழ்ந்த சேர்மங்களிலிருந்து உயர்ந்த சேர்மங்களில் ஆக்ஸிஜனின் அளவில் அதிகக் குறைவும் கார்பனின் அளவில் அதிகரிப்பும் காணப்படுகின்றன:

	%C	%H	%O
CH_3-OH	37·48	12·58	49·93
C_2H_5-OH	52·14	13·13	34·73
C_3H_7-OH	59·96	13·42	26·62
C_4H_9-OH	64·81	13·60	21·59
$C_5H_{11}-OH$	68·13	13·72	18·15

இத்தகைய மாற்றம் மெத்தில்ஆல்கஹால், எத்தில்ஆல்கஹால் ஆகியவை நிறமற்ற சுடருடன் எரிவதையும், உயர்ந்த ஆல்கஹால்கள் புகையுள்ள சுடருடன் எரிவதையும் உறுதிப்படுத்துகின்றன.

ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் அணுவின் வகைக்கு ஏற்ப, ஆல்கஹால்கள் ஓரிணைய (primary) ஈரிணைய (secondary) மற்றும் மூவிணைய (tertiary) ஆல்கஹால்கள் என வேறுபடுத்தப் படுகின்றன. ஓரிணைய ஆல்கஹால் மூலக் கூறுகள், ஓர் ஒற்றை உறுப்புடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஓரிணை திறனுள்ள $-CH_2OH$ தொகுதியினைப் பெற்றிருக்கின்றன. (ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணு ஓரிணைய அணுவாகும்). ஈரிணைய ஆல்கஹால்கள் இரு உறுப்புகளுடன் இணைக்கப் $\rangle CH(OH)$ பட்டுள்ள ஈரிணை திறனுள்ள தொகுதியைப் பெற்றிருக்கின்றன. (ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணு ஈரிணைய அணுவாகும்) மூவிணைய ஆல்கஹால்கள் மூன்று உறுப்புகளுடன் இணைந்திருக்கும் மூவிணை திறனுள்ள $\rangle C-OH$ தொகுதியைப் பெற்றிருக்கின்றன.

(ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணு மூவிணைய அணுவாகும்.) இவ் வுறுப்பினை R எனக் குறித்தால் ஆல்கஹால்களின் பொதுவான வாய்பாடுகளைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம் :



ஓரிணைய ஆல்கஹால் ஈரிணைய ஆல்கஹால் மூவிணைய ஆல்கஹால்

ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கை மற்றும் இயல்பில் $C_nH_{2n+1}-OH$ ஆல்கஹால்கள் $C_nH_{2n+1}Cl$ ஆல்கைல்ஹாலைடுகளை ஒத்திருக்கின்றன. ஆல்கஹால் வரிசையிலுள்ள முதல் சில சேர்மங்களின் ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கையைக் கீழ்க்கண்டவாறு கணக்கிடலாம். மிக எளிய மெத்தில்ஆல்கஹால் அல்லது கார்பினைலை H_3C-OH எடுத்துக் கொள்வோம். கார்பனுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் ஏதாவது ஒன்று ஒரு மெத்தில்

தொகுதியினுல் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டாலும் ஒரே ஆல்க ஹால், CH_3-CH_2-OH, மெத்தில் கார்பினுல் பெறப்படுகிறது. இது எத்தில் ஆல்கஹால் எனவும் பெயர் பெறுகிறது. தொடர் வரிசையில் அடுத்த சேர்மமான C_3H_7-OH இரு ஐஸோமர்களைப் பெற்றிருக்கிறது. எத்தில் ஆல்கஹாலிலுள்ள CH_3 தொகுதியில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு மெத்தில் தொகுதியினுல் பதிலீடு செய்து முதல் ஐஸோமர் பெறப்படுகிறது:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$$

எத்தில் கார்பினுல் அல்லது
n-புரொப்பைல் ஆல்கஹால்

இரண்டாவது ஐசோமர், மெத்திலீன் தொகுதியிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜனைப் பதிலீடுசெய்து கிடைக்கிறது.

$CH_3\,CH\,(OH) - CH_3$ அல்லது $(CH_3)_2\,CH - OH$

டைமெத்தில் கார்பினுல்

ஐஸோப்ரொப்பைல் ஆல்கஹால்

இவ் விரு ஐஸோமர்களும் புரோப்பேன் ஹைட்ரோகார்பனுக் குரிய $CH_3 - CH_2 - CH_3$ என்ற கார்பன் சங்கிலித் தொடர் அமைப்பையே பெற்றிருக்கின்றன. இவைகள் சங்கிலித் தொடரி லுள்ள ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியின் இடத்தில் மட்டுமே வேறு படுகின்றன.

அடுத்த சேர்மம் $C_4H_9 - OH$ நான்கு ஐஸோமர்களைப் பெற்றிருக்கிறது.

1. இவற்றில் இரண்டு நார்மல் கார்பன் சங்கிலித் தொடர் அமைப்பினைப் பெற்றிருக்கின்றன.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH \qquad (1)$$

நார்மல் ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்
அல்லது புரொப்பைல் கார்பினுல்

$$CH_3 - CH_2 - CH\,(OH) - CH_3 \qquad (2)$$

சரிநிலை ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்
அல்லது
மெத்தில் எத்தில் கார்பினுல்

2. மற்ற இரு ஐஸோமர்கள் ஐஸோப்யூட்டேனின் (2-மெத்தில் புரோப்பேன்) கார்பன் கிளைச் சங்கிலித் தொடர் அமைப்பினைப் பெற்றிருக்கின்றன.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2(OH) \qquad (3)$$

ஐஸோப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்
அல்லது
ஐஸோப்ரொப்பைல் கார்பினால்

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) - CH_3 \qquad (4)$$

மூவிணைய ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்
அல்லது
ட்ரைமெத்தில் கார்பினால்

உயர்ந்த சேர்மங்களில், சாத்தியமாக உள்ள ஐஸோமர்களின் எண்ணிக்கை [1] வெகுவாக அதிகரிக்கிறது.

C_1—1	C_5—8
C_2—1	C_6—17
C_3—2	C_7—39
C_4—4	C_{10}—507
	C_{20}—5,622,109

மேற்கூறிய மெத்தில்கார்பினால், எத்தில்கார்பினால்போன்ற ஐசோமர்களிலிருந்து, மிக எளிய ஆல்கஹால்களின் பெயர்கள் கார்பினால் பெயரிடு முறையின் அடிப்படையில் அமைந்திருக்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது. கார்பினாலில், CH_3-OH, உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களைத் தேவையான உறுப்புகளால் பதிலீடு செய்து பெறப்படும் ஐசோமர்கார்பினாலின் பெறுதியாகக் கணக்கிடப்படுகிறது. எனினும் இம்முறை எளிய ஆல்கஹால்களின் பெயரை அளிப்பதற்குமட்டுமே போதுமானதாயிருக்கிறது.

ஜெனீவா பெயரிடும் முறையில் ஹைட்ரோகார்பன்கள் மற்றும் ஹாலஜன் பெறுதிகள் ஆகியவற்றைப் பெயரிடும் வழியிலேயே ஆல்கஹால்களின் பெயர்களும் பெறப்படுகின்றன. ஹைட்ரோ கார்பனின் பெயரின் அடிப்படையில் ஆல்கஹாலின் பெயர்கள் அமைந்துள்ளன. ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இருப்பதைக் குறிக்க இச் சேர்மங்களின் பெயர் 'ஆல்' (ol) என்று முடிகிறது. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணுவின் எண்ணிக்கை இதனைத் தொடர்ந்து அளிக்கப்படுகிறது. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணுவுக்கு மிகச்

[1] ஸ்டீரியோ ஐஸோமர்களின் எண்ணிக்கை இந்த அளவீடுகளில் சேர்க்கப்படவில்லை.

சிறிய எண் அளிக்கப்படுகிறது. இவ் வரிசையில் முதலில் உள்ள இரு சேர்மங்களான மெத்தனால் CH_3OH மற்றும் எத்தனால் C_2H_5OH ஆகியவற்றுக்கு எண்ணிக்கைத் தேவையில்லை.

$\overset{3}{C}H_3—\overset{2}{C}H_2—\overset{1}{C}H_2OH$ புரொப்பனால்-1

$\overset{3}{C}H_3—\overset{2}{C}H(OH)—\overset{1}{C}H_3$ புரொப்பனால்-2

$\overset{1}{C}H_2(OH)—\overset{2}{C}H(\overset{3}{C}H_3)—CH_3$ 2-மெத்தில் புரொப்பனால்-1

$\overset{4}{C}H_2(OH)—\overset{3}{C}H_2—\overset{2}{C}H(\overset{1}{C}H_3)—CH_3$ 2-மெத்தில் பியூட்டனால்-4

கடைசியில் உள்ள உதாரணத்தில் கிளைச்சங்கிலித் தொடருடைய சேர்மங்களில், கிளைச்சங்கிலித் தொடருக்கு அருகில் உள்ள கார்பன் அணுவில் இருந்து எண்ணிக்கைக் கொடுக்கப்படுகிறது.

56. மோனோஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்களைத் தயாரிக்கும் முறைகள் (Preparation of Monohydroxy Alcohols)

1. கரிமச் சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகளில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைச் சேர்க்கும் பொதுவான முறைகளில் ஒன்று, ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகளை காரநீர்க்கரைசல்களில்[1] நீராற் பகுப்பதாகும்.

$$C_nH_{2n+1}X + H—OH \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}OH + HX$$

இதில் X என்பது ஹாலஜனைக் (Cl, Br, I) குறிக்கிறது.

சான்றாக

$$CH_3CH(CH_3)—Br + H—OH \rightleftharpoons CH_3CH(CH_3)—OH + HBr$$

ஆல்கலி அல்லது காரக்கரைசல் வினையை ஊக்குவிக்கிறது. உண்டாகும் அமிலத்தை நடுநிலையாக்குவதால் வினை மீளாத்தன்மையை அடைகிறது. ஆனால், இவ் வினையில் கார்பன் சங்கிலித்

[1] ஹாலஜன் பெறுதிகள் காரங்களின் ஆல்கஹால் கரைசல்களுடன் வினைப்படும் பொழுது ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள் விடுவிக்கப்பட்டு நிறைவுறுப் பிணைப்புகள் உண்டாகின்றன.

தொடர் பாதிக்கப்படவில்லை. ஹாலஜன் பெறுதியிலுள்ள ஹாலஜன் முனைவற்றப் பிணைப்பினால் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. ஹாலஜன் பெறுதிகள் நீரில் குறைந்த அளவு கரைவதால் இவ் வினையை அதிக நேரம் சூடுபடுத்துவது அவசியமாகிறது.

நீராற் பகுப்படையும் தன்மை ஹாலஜனின் இயல்பைப் பொருத்திருக்கிறது. வெளியேறும் தன்மையின் வேகம் ஹாலஜன் களில் கீழ்க்கண்டவாறு மாறுகிறது :

குளோரைடுகள் < புரோமைடுகள் < அயோடைடுகள்

புரோமைடுகள், குளோரைடுகள் ஆகியவற்றைவிட அயோடை டுகள் மிக எளிதில் நீராற் பகுக்கப்படுகின்றன.

மூவிணைய கார்பனுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஹாலஜன் உடைய ஹாலஜன் பெறுதிகள், ஈரிணைய, ஓரிணைய பெறுதிகளை விட மிக எளிதில் நீராற் பகுக்கப்படுகின்றன.

2. எத்திலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களை நீருடன் வினைப்படுத்தி ஆல்கஹால்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன :

$$CH_2 = CH_2 + HOH \longrightarrow CH_3 - CH_2OH$$

சல்ஃப்யூரிக்அமிலம், ஃசிங்க் குளோரைடு போன்ற வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் எத்திலீன் ஹைட்ரோகார்பன்களை நீருடன் சூடுபடுத்தி இவ்வினை நிகழ்த்தப்படுகிறது. எத்திலீன் ஒரு ஓரிணைய ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது.

எத்திலீனிலிருந்து எத்தில் ஆல்கஹால் உண்டாகும் வினை பட்லராஃபினால் நன்கு ஆராயப்பட்டது. அவர், சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் எத்திலீனை நீரேற்றம் செய்து எத்தில் ஆல்கஹாலைத் தயாரித்தார். தற்காலத்தில் தொழில் துறையில் நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்களை நீரேற்றம் செய்து ஆல்கஹால்கள் பெருமளவு தயாரிக்கப்படுகின்றன. சான்றாக, புரோப்பிலீனிலிருந்து அதிக அளவு ஐஸோப்ரொப்பைல் ஆல்கஹால் பெறப்படுகிறது. உணவுப் பொருள்களை கச்சாப் பொருள்களாக எடுத்துக்கொள்ளும் அவசியம் எத்திலீனிலிருந்து எத்தில் ஆல்கஹால் பெறும் முறையினை ஏற்படுத்தியது : 10 வளி மண்டல அழுத்தத்தில் 70° வெப்ப நிலையில் சூடுபடுத்தப்பட்ட சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தினுள், பெட்ரோலியம் சிதைவு வாயுக்களிலிருந்து பெறப்பட்ட எத்திலீன் வாயுவை செலுத்தினால் எத்தில் ஆல்க ஹால் உண்டாகிறது.

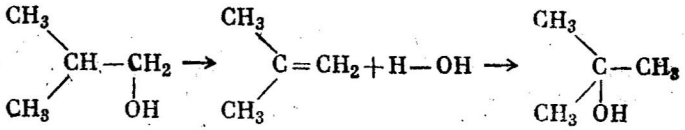
திண்ம வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் எத்திலீனை நேரடியாக நீரேற்றம் செய்யும் வினையின் அடிப்படையில் தற்கால பல முறைகள் உள்ளன.

எத்திலீன் தொடர்வரிசைச் சேர்மங்கள், ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கின்றன. நீர் மூலக்கூறு இவ் ஒலிஃபீன் சேர்மங்களுடன் மார்க்கோனிகாஃப் விதிக்கு உள்பட்டு

இணைகின்றன. அதாவது, ஹைட்ரஜன் அணு அதிக ஹைட்ரஜனைப் பெற்றிருக்கும் கார்பனுடன் இணைகிறது.

$$\underset{\text{புரொப்பிலீன்}}{CH_3—CH=CH_2} + HOH \longrightarrow \underset{\substack{\text{ஐசோப்புரொப்பைல்}\\\text{ஆல்கஹால்}}}{CH_3—CH(OH)—CH_3}$$

ஓர் ஆல்கஹாலிலிருந்து மற்றொன்றைத் தயாரிக்கும் முறையினைக் கவனிப்போம். ஓரிணை ஐசோப்யூட்டைல்ஆல்கஹாலிலிருந்து நீர் நீக்கம் செய்தால் ஐசோப்யூட்டிலீன் உண்டாகிறது. ஐசோப்யூட்டிலீனில் நீரேற்றம் செய்தால் மூவிணைய ஆல்கஹாலான, டிரைமெத்தில் கார்பினால் கிடைக்கிறது:



2-மெத்தில்புரோப்பனால்-1 2-மெத்தில்புரோப்பீன் 2-மெத்தில்புரோப்பனால்-2

3. ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றை ஒடுக்கி ஆல்கஹால்கள் பெறப்படுகின்றன. ஆல்டிஹைடுகள் ஓரிணைய ஆல்கஹால்களையும், கீட்டோன்கள் ஈரிணைய ஆல்கஹால்களையும் கொடுக்கின்றன.

4. $R—NH_2$ என்ற பொதுவான வாய்பாட்டினையுடைய ஓரிணைய அமீன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு, நைட்ரஜன் வெளியேற்றி, ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கின்றன. இவ்வினை சிக்கலான வழியில் நிகழ்ந்து, ஐசோமெரிச இயற்பாட்டினையும் உடன்விளைவாகக் கொண்டுள்ளது.

5. குறிப்பாக, சோதனைச்சாலைகளில், கரிம சிங்க் மற்றும் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களிலிருந்து ஆல்கஹால்களைத் தொகுத்து தயாரிக்கும்முறை சிறப்பாகப் பயன்படுகிறது. இம் முறை, எஸ்டர்கள், அமிலகுளோரைடுகள், கீட்டோன்கள், ஆல்டிஹைடுகள் ஆகிய தொடக்கச் சேர்மங்களைவிட சிக்கலான கார்பன் கூட்டமைப்பைக் கொண்ட ஆல்கஹால்கள் உண்டாவதைச் சாத்தியமாக்குகிறது.

6. ஸ்டார்ச்சைப் பெற்றிருக்கும் தாவரப் பொருள்களிலிருந்து தொழில் துறையில் பெருமளவு எத்தில் ஆல்கஹால் தயாரிக்கப்படுகிறது. இத் தாவரப் பொருள்கள் உருளைக்கிழங்கு, பருப்பு வகைகள் ஆகியவையாகும். தற்போது உணவுப் பொருள்களைத் தவிர வேறு பொருள்களிலிருந்து ஆல்கஹாலைத் தயாரிக்கும் பல முறைகள் உருவாக்கப்பட்டுள்ளன. சான்றாக, மரத் தொழிலில் கழிவுப்

பொருளாகக் கிடைக்கும் மரத்தூள் போன்றவற்றிலிருக்கும் செல்லுலோஸை அமிலத்தினுல் நீராற் பகுத்துப் பெறப்படும் கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் (குளூக்கோஸ்) கலவையை நொதித்து எத்தில் ஆல்கஹால் பெறப்படுகிறது. இதற்கு 'நீராற் பகுப்பு ஆல்கஹால்' (hydrolysis alcohol) எனப் பெயர். (அதில் சிறிதளவு மெத்தில் ஆல்கஹாலும் இருக்கிறது). தொகுப்பு ரப்பரைப் பெருமளவு தயாரிக்க இது பயன்படுகிறது. சல்ஃபைட் திரவத்திலிருந்தும், பச்சைத் தாவரத்திலிருந்தும் பெறப்பட்ட நீராற் பகுப்பு பொருள்களிலிருந்து ஆல்கஹால்கள் தயாரிக்கும் முறைகள் கண்டறியப்பட்டுள்ளன.

அதிக அளவு ஆல்கஹால் மேற்கூறியவாறு எத்திலீனில் நீரேற்றம் செய்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

57. பௌதிகப் பண்புகள்

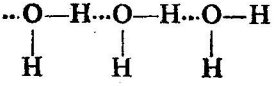
ஒரு தொடர் வரிசையிலுள்ள பல சேர்மங்களின் சில பௌதிகப் பண்புகளை ஒப்பிடும் பொழுது சில சீரான மாற்றங்கள் வெளியாகின்றன. நார்மல் அமைப்பினையுடைய சேர்மங்களின் கொதிநிலைகள் இதற்கு சிறந்த எடுத்துக்காட்டாக விளங்குகின்றன. ஓரிணைய ஆல்கஹால்கள், குளோரின், புரோமின் மற்றும் அயோடின் பெறுதிகள், நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் ஆகியவற்றில் CH_2- தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையின் அதிகரிப்புக் கேற்ப அவற்றின் கொதிநிலைகளும் சீராக அதிகரிக்கின்றன. ஹாலஜன் பெறுதிகளின் பண்புகளை ஒப்பிடும் பொழுது ஒரே ஹைட்ரோகார்பன் மூலக்கூறில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுக்கு பதிலாக Cl, Br அல்லது I பதிலிடப்படுவதால் சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடை அதிகரிக்கிறதென்றும், இதனால் கொதிநிலை உயருகிறது என்றும் தெளிவாகிறது. ஆனால், ஒரு குளோரின் அணு (சமான எடை = 35·5) இலேசான OH தொகுதியினால் (சமான எடை = 17) பதிலிடப்பட்டால் கொதிநிலை குறைவதற்குப் பதிலாக நன்கு அதிகரிக்கிறது :

	மூலக்கூறு எடை	கொதிநிலை-°C
C_2H_5Cl	64·5	13
C_2H_5Br	108·91	38·4
C_2H_5I	155·91	72·3
C_2H_5OH	46·0	78·4

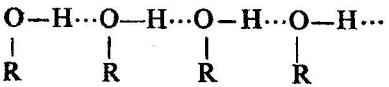
இத்தகைய மாற்றத்திற்குக் காரணம் என்ன? ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள் (வாயுக்கள்) நீரைவிட மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கின்றன. ஆல்கஹால், நீர் இவற்றை ஒப்பிடும்போது அவற்றுக்கிடையேயுள்ள ஓர் ஒற்றுமை தெளிவாகிறது. சான்றாக, இரண்டும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கின்றன. நீர் மூலக்கூறில் இருப்பதைப்போல, ஆல்கஹால் மூலக்கூறிலும் ஆக்ஸிஜன், ஹைட்ரஜனுக்கு இடையேயுள்ள பிணைப்பு சிறிதளவு

அயனித்தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது. நீர் மூலக்கூறில் ஆக்ஸிஜனே உச்சியில் பெற்று, ஆக்ஸிஜன் அணுவுக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கும் இடையேயுள்ள பிணைப்புகள் ஒரு குறிப்பிட்ட கோண அளவில் உள்ளன. இதனால் நீர் மூலக்கூறில் மின்னேற்றங்களின் பங்கீடு சமச் சீரற்றதாக இருக்கிறது. இது நீர் மூலக்கூறுக்கு கணிசமான அளவு இருமுனைத் திருப்புத்திறனைத் தோற்றுவிக்கிறது. ($\mu = 1 \cdot 85$); ஆக்ஸிஜன் சிறிதளவு எதிர்மின்னேற்றத்தினையும், ஹைட்ரஜன் பகுதியளவு நேர்மின்னேற்றத்தினையும் பெற்று, ஆக்ஸிஜனுக்கும் ஹைட்ரஜனுக்குமிடையே ஒரு பகுதியளவு அயனிப் பிணைப்பு உண்டாகிறது. இம் மின்னேற்றங்கள் ஓர் எலெக்ட்ரானின் மின்னேற்றத்தில் மூன்றில் ஒரு பங்கு உள்ளன:

நீர் மூலக்கூறுகளின் முனைவுத் தன்மையினால் அவை ஒன்றையொன்று கவர்கின்றன. இதனால் நீர் ஓர் இணக்கமடைந்த சேர்மமாக (associated compound), $(H_2O)_x$ உள்ளது.



எத்தில் ஆல்கஹாலின் இருமுனைத்திருப்புத்திறன் (dipolemoment) ($\mu = 1 \cdot 7$) நீரின் மதிப்புக்கு அநேகமாக சமமாக உள்ளது. நீர் மூலக்கூறுகளைப் போலவே ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகளும் இணைந்த நிலையில் இருக்க வேண்டும்.



மெத்தில் அயோடைடு அல்லது ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் கொதிநிலைகளுடன் ஒப்பிடும்பொழுது, மெத்தில் ஆல்கஹால், நீர் ஆகியவை மிக அதிக கொதிநிலைகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதற்குக் காரணம் இச் சேர்மங்கள் இணக்கமடைந்த நிலையில் இருப்பதேயாகும்.

மற்றபடி வரிசைகளில் உள்ளதுபோல, இயல்பான அமைப்பினையுடைய ஆல்கஹால்கள் வரிசையிலும் தாழ்ந்த சேர்மத்திலிருந்து உயர்ந்த சேர்மத்திற்கு கொதிநிலை சீராக உயருகிறது. ஆல்கஹால் ஐசோமர்களில் மூவிணைய ஆல்கஹால்கள் மிகக்

குறைந்த கொதிநிலைகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. ஓரிணைய பக்க சங்கிலித் தொடரற்ற ஆல்கஹால்கள் மிக அதிக கொதிநிலைகளைப் பெற்றிருக்கின்றன.

ஆல்கஹால்கள், நீர் இவற்றுக்கிடையேயுள்ள ஒற்றுமை அவற்றின் கரைதிறன்களிலும் வெளிப்படுகிறது. மெத்தில், எத்தில் மற்றும் புரோப்பைல் ஆல்கஹால்கள் நீருடன் எல்லா விதத்திலும் கலக்கின்றன. ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகளைப்போல நீர் மூலக்கூறுகள் அதிக இருமுனைத் திருப்புத்திறன்களைப் பெற்றுள்ளன. இதனால் இவை இரண்டுக்குமிடையேயும் வினை நிகழலாம். இது மேற்கூறிய ஆல்கஹால்களின் நீரில் அதிகக் கரை திறனை விளக்குகிறது. இதைத் தவிர, ஆல்கஹால் நீருடன் ஹைட்ரேட்டுகளைக் கொடுக்கின்றன. ஆல்கஹால் நீருடன் கலக்கும் போது வெப்பநிலை உயருவதும், கலவையின் கன அளவு ஆல்கஹால், நீர் ஆகியவற்றின் கன அளவுகளைவிடக் குறைவாக இருப்பதும் இப் பண்பினை விளக்குகின்றன.

ப்யூட்டைல் மற்றும் அமைல் ஆல்கஹால்கள் நீரில் குறைந்த அளவு கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கின்றன. உயர்ந்த ஆல்கஹால் கள் நீரில் கரைவதில்லை. மூவிணைய ஆல்கஹால்களின் கரை திறன், மூலக்கூறில் அதே எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும் ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய ஆல்கஹால்களின் கரை திறனைவிட அதிகமாக உள்ளது.

அட்டவணை-4 ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்களின் பௌதிகப் பண்புகள்

ஆல்கஹால்	வாய்பாடு	உருகுநிலை 0° C	கொதிநிலை 0°, 760 மி.மீ.-ல்	20°-ல் 100 கி. நீரில் கரை திறன் (கிராமில்)
நார்மல் ப்யூட்டைல்	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	− 89·6	117·9	8·3
ஐசோப்யூட்டைல்	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	− 108	108·1	9·5
ஈரிணைய ப்யூட்டைல்	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	− 114·7	99·5	13
மூவிணைய ப்யூட்டைல்	$(CH_3)_3C(OH)$	25 5	82·8	எல்லா விதங் களிலும் கரை கிறது.

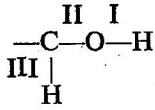
ஆல்கஹால்களின் ஒப்பு அடர்த்திகள் ஒன்றைவிடக் குறைவு; அதாவது அவையாவும் நீரைவிட இலேசானவை. தாழ்ந்த ஆல்கஹால்கள் இலேசான தனித்த மணமுடையவை; இடைப் பட்ட சேர்மங்கள் வீரிய அல்லது வெறுக்கத்தக்க மணமுடையவை.

58. வேதிப் பண்புகள்

ஆல்கஹால்கள் அமில அல்லது காரப்பண்புகளைப் பெற்றி ருக்கவில்லை. ஆல்கஹால்களோ அல்லது அவற்றின் நீர்க்கரை சல்களோ மின்சாரத்தைக் கடத்துவதில்லை. இவற்றின் அணுக் களுக்கிடையே உள்ள பிணைப்பு ஒத்தமுனைவுப் பிணைப்பு (homopolor) ஆகும்.

ஆல்கஹால்கள் அதிக அளவு உள்ளதாலும், எளிதில் பல்வேறு வினைகளில் ஈடுபடும் தன்மையினை அவைகள் பெற்றிருப்பதாலும் எல்லா வகைத் தொகுப்பு வினைகளிலும் அவை பெரிதும் பயன் படுகின்றன.

பல்வேறு வினைகளில் ஆல்கஹாலிலுள்ள பகுதி அணுக்கள் பங்குபெறும் தன்மைக்கேற்ப ஆல்கஹால்களின் வேதி வினைகள் கீழ்க்கண்ட மூன்று பிரிவுகளாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன:



1. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணு மட்டும் செயல்படும் வினைகள்.

2. ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிக்குரிய பண்புகள்.

3. ஆல்கைல் உறுப்பின் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், ஹைட் ராக்ஸில் தொகுதி ஆகிய இரண்டும் பங்கு பெறும் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைகள். சில சேர்மங்களில் இவ் வினையில் கார்பன் அணுக்களும் ஈடுபடுகின்றன. (மூவினைய ஆல்கஹால்கள்).

I. ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி ஹைட்ரஜன் பங்குபெறும் வினைகள் (Reactions involving the Hydroxyl Group Hydrogen): ஹைட்ராக் ஸில் ஹைட்ரஜன் எளிதில் இடப்பெயர்ச்சி அடையும் தன்மை யுடையது.

1. **ஹைட்ராக்ஸில் ஹைட்ரஜன உலோகத்தால் பதிலிடும் வினை:** இப் பதிலீட்டு வினையின்மூலம் கிடைக்கும் சேர்மங்கள் ஆல்கஹ லேட்டுகள் (alcoholates) அல்லது ஆல்காக்ஸைடுகள் (alkoxyds) எனப்படுகின்றன.

$$2R—OH + 2Na \longrightarrow 2R—ONa + H_2$$

சோடியம் ஆல்கஹலேட்

மெத்தில் ஆல்கஹாலிலிருந்து கிடைக்கும் ஆல்கஹலேட்டுகள் மெதிலேட்டுகள் எனவும், எத்தில் ஆல்கஹாலிலிருந்து கிடைப் பவை எதிலேட்டுகள் எனவும் வழங்கப்படுகின்றன.

ஆல்கஹலேட்டுகள் எளிதில் ஆல்கஹாலில் கரையும் திண் மங்கள். சோடியம் ஆல்கஹலேட்டுகள் நிலையற்றச் சேர்மங்கள். இவற்றைக் காற்றில் திறந்து வைத்திருந்தால் அல்லது சூடுபடுத் தினால் கருமையடைகின்றன. சோடியம் மெத்திலேட் மிக்க நிலை யானது. ஈரத்துளிகள் சோடியம் ஆல்கஹலேட்டுகளைச் சிதைத்து ஆல்கஹாலைத் தோற்றுவிக்கின்றன.

$$R—ONa + HOH \longrightarrow R—OH + NaOH$$

ஆல்கஹால், நீர் இவற்றுக்கிடையேயுள்ள ஒற்றுமை ஆல்கஹலேட் உண்டாகும் வினையிலிருந்தும் மேலும் வெளிப்படுகிறது. உலோக சோடியம் நீருடன் வீரியத்துடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜன வெளியேற்றுகிறது. நீரைப் பெரிதும் ஒத்திருக்கும் தாழ்ந்த ஆல்கஹால்களான CH_3-OH மற்றும் C_2H_5-OH ஆகியவை சோடியத்துடன் வீரியமாக வினைப்படுகின்றன; இடைப்பட்ட ஆல்கஹால்கள் குறைந்த வீரியத்துடன் வினைப்படுகின்றன. உயர்ந்த ஆல்க ஹால்கள் சூடுபடுத்தினால் மட்டுமே வினைப்படுகின்றன. மக்னீசியம், அலுமினியம் போன்ற உலோகங்களும் வினைப்பட்டு ஆல்கஹலேட்டுகள் கிடைக்கின்றன.

ஆல்கஹலேட்டுகள் உண்டாகும் வினையில் ஆல்கஹால்கள் அமிலத் தன்மையைக் காட்டுகின்றன. ஆனால், புழக்கத்தில் உள்ள நிறங்காட்டிகள் அவற்றில் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் இருப்பதைக் காட்டுவதில்லை.

2. **எஸ்டர்கள் உண்டாகும் வினை:** ஹைட்ராக்ஸில், ஹைட் ரஜன் அசிட்டைல் போன்ற உறுப்புகளால் பதிலிடப்பட்டு எஸ்டர்கள் உண்டாகின்றன. இவ் வினைகளில் ஆல்கஹால் ஒரு கரிம அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு எஸ்டர் உண்டாகிறது.

$$CH_3-O\boxed{H+HO}-OC-CH_3 \rightleftarrows CH_3-O-OCCH_3+H_2O$$

மெத்தில் ஆல்கஹால் — அசிடிக் அமிலம் — மெத்தில் அசிட்டேட்

எஸ்டர்கள் உண்டாகும் வினைக்கு எஸ்டராதல் வினை என்று பெயர். உண்மையில் அது நடுநிலையாக்கல் வினையைப் போன்றது. இவ் வினையில் ஆல்கஹால் ஒரு காரத்தின் பங்கையும், எஸ்டர் ஓர்

உப்பின் பங்கையும் பெற்றிருக்கின்றன. ஆனால், ஆல்கஹால்கள் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியை, OH, பெற்றிருந்தாலும் அவை காரங்களல்ல. லிட்மஸ், பினாஃப்தலின் ஆகியவற்றுடன் ஆல்கஹால்கள் நடுநிலைச் சேர்மங்களாக விளங்குகின்றன. ஆல்கஹால்களும், எஸ்டர்களும் அயனித் தன்மையற்ற அல்லது மூனவற்ற சேர்மங்கள். எனவே, எஸ்டராதல் மற்றும் நடுநிலையாக்கல் வினைகளுக்கிடையேயுள்ள ஒற்றுமை பெரிதும் விளங்குகிறது. எஸ்டராதல் வினை மீள்தன்மையுள்ளது. அவை நீராற் பகுப்புக்கு உள்பட்டு ஆரம்ப அமிலத்தையும், ஆல்கஹாலையும் கொடுக்கின்றன. எஸ்டர்கள் நீரால் சிதைவுறும் இவ் வினைக்கு நீராற் பகுப்புவினை (hydrolysis) என்று பெயர்.

எஸ்டராதல் வினையும், உண்டாகும் எஸ்டர்களும் அதிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை.

II. ஆல்கஹால் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி பங்கு பெறும் வினைகள் (Reactions involving the Alcohol Hydroxyl Group): ஆல்கஹால் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி சிதைவடைவதில்லை. எனினும் சில வினைகளில் அவற்றை இடப்பெயர்ச்சி செய்யமுடியும்.

1. ஹாலஜன் பதிலீட்டு வினை: பாஸ்ஃபரஸ் அல்லது ஹைட்ரஜன் ஹாலீடுகளுடன் ஆல்கஹால் வினைப்படும்போது, ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி ஒரு ஹாலஜன் அணுவினால் பதிலிடப்பட்டு ஹைட்ரோகார்பனின் ஹாலஜன் பெறுதிகள் உண்டாகின்றன.

$$3C_2H_5-OH + PI_3 \rightleftarrows 3C_2H_5-I + H_3PO_3$$

$$C_2H_5-\boxed{OH+H}\,Br \rightleftarrows C_2H_5-Br + H_2O$$

ஆல்கஹால்கள் ஹைட்ரஜன்ஹாலீடு அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகள் தயாரிக்கப்படும் வினை எஸ்டராதல் வினையின் ஒரு தனிப்பட்ட வகையாகும். மேற்கூறியவாறு ஆல்கஹால், அமிலங்கள் வினைப்பட்டுக் கிடைக்கும் சேர்மங்கள் எஸ்டர்களாகும். எனவே, ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகள், ஆல்கஹால்கள், ஹைட்ரஜன் ஹாலீடு அமிலங்கள் இவை வினைப்பட்டு உண்டாகும் எஸ்டர்கள் எனக் கருதப்படுகின்றன.

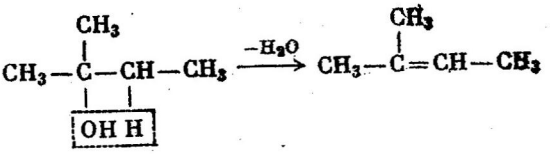
ஹைட்ரஜன் ஹாலீடு அமிலங்களும், ஆல்கஹால்களும் இணையும் வினையில் உண்டாகும் நீர் கிடைக்கும் ஆல்கைல் ஹாலீடை (மேற்கூறிய வினையில் எத்தில் புரோமைடு) சிதைத்து வினைப்படு பொருள்கள் திரும்பவும் கிடைப்பதால் இவ் வினை மீள்தன்மையுள்ளது. அதிக அளவு எத்தில் புரோமைடைப் பெறுவதற்கு சம நிலையை இடப்பக்கமிருந்து வலப்பக்கமாக நகரும்படிச் செய்யவேண்டும். ஆரம்ப வினைப்படும் பொருள்களின் அடர்வை அதிகரிப்பதன்மூலமோ அல்லது வினைக்கலவையிலிருந்து நீரை நீக்கியோ இதனை செய்யலாம். செய்முறையில் அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் போன்ற நீர் நீக்கிகளின்முன்னிலையில் வினை நிகழ்த்தப்

படுகிறது. அல்லது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு தனி ஆல்கஹாலில் செலுத்தப் படுகிறது. அமிலத்தில் உள்ள நீரின் அளவைக் குறைப்பதற்காக ஹைட்ரஜன் ஹாலீடு அமிலத்தின் ஒரு உப்பீனை அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி ஹாலஜன் அமிலம் பெறப்படுகிறது. இவ்வாறு உண்டாகும் ஹைட்ரஜன் ஹாலீடு பிறவிநிலையில் அதிக வீரியமுள்ளது.

2. நீர் நீக்கி ஒலிஃபீன்கள் பெறும் வினை : ஓர் ஆல்கஹாலை அதிக அளவு அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் அல்லது சிங்க் குளோரைடு இவற்றுடன் 165-170° வெப்பநிலைக்கு சூடுபடுத்தினாலோ அல்லது ஆல்கஹால் ஆவியை 350-500° யில் அலுமினியம் ஆக்ஸைடு உள்ள ஒரு பீங்கான் குழாயின் வழியே செலுத்தினாலோ, ஆல்கஹால் நீர் நீக்கமடைந்து எத்திலீன் ஹைட்ரோ கார்பன்களைக் கொடுக்கின்றது. எடுத்துக்காட்டாக, எத்தில் ஆல்கஹால் எத்திலீனைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3-CH_2OH \longrightarrow CH_2=CH_2+H_2O$$

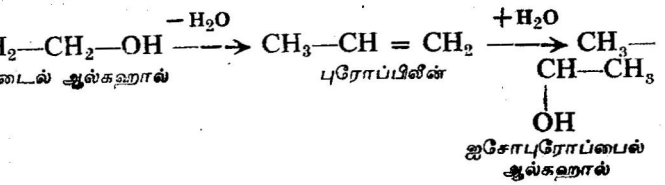
ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியும் அடுத்துள்ள கார்பன் அணுவிலிருந்து ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவும் இணைந்து நீர் மூலக்கூறு உண்டாகிறது.



2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-2 2-மெத்தில் ப்யூட்டீன்-2

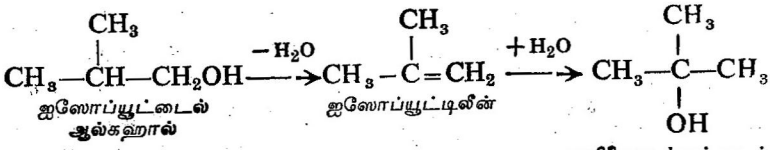
ஆல்கஹால்கள் நீர் நீக்கமடையும் தன்மை கீழ்க்கண்ட வரிசையால் அதிகரிக்கிறது; ஒரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய.

ஆல்கஹால்களிலிருந்து எத்திலீன் ஹைட்ரோகார்பன்கள் உண்டாகும் வினை ஒரிணைய ஆல்கஹாலை, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்கஹால்களாக மாற்றுவதை எளிதாக்கியது. ஒலிஃபீன்கள் நீரேற்கும்வினை மார்க்கோனிகாஃப் விதிக்கு உள்பட்டு நிகழ்கிறது. சான்றாக, ஒரிணைய புரொப்பைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து நீரை நீக்கிப் புரோப்பிலீனை அடைகிறோம். புரோப்பிலீனுடன் ஒரு நீர் மூலக்கூறைச் சேர்த்தால் ஐஸோ புரொப்பைல் ஆல்கஹால் உண்டாகிறது.



ஐசோப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் புரோப்பிலீன் ஐசோபுரோப்பைல் ஆல்கஹால்

இதைப்போன்றே ஐஸோப்யூட்டைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து நீரை நீக்கி, கிடைக்கும் ஐஸோப்யூட்டிலீனுடன் ஒரு மூலக்கூறு நீரைச் சேர்த்து மூவிணைய ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் பெறப்படுகிறது.



ஐஸோப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் — ஐஸோப்யூட்டிலீன் — மூவிணைய ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்

அதிக அளவு ஆல்கஹால் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் 140 வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தப்பட்டால் அல்லது ஆல்கஹால் ஆவியை தூளாக்கப்பட்ட நீரற்ற அலுமினியம் சல்ஃபேட்டின் வழியாக 200° க்கு செலுத்தினால் ஈத்தர்கள் உண்டாகின்றன.

$$C_2H_5O\boxed{H+HO}-C_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_2O+H_2O$$

3. ஹைட்ரஜன் நீக்க வினை : 200-300° வெப்பநிலையில் ஆல்கஹால் ஆவி அயர்ன், சிங்க், நுண்ணிய காப்பர்போன்ற உலோகங்களின் வழியே செலுத்தப்பட்டால் ஓரிணைய ஆல்கஹால் ஆல்டிஹைடு மற்றும் ஹைட்ரஜனாகச் சிதைவடைகிறது. ஈரிணைய ஆல்கஹால்கள் ஒரு கீட்டோனையும், ஹைட்ரஜனையும் கொடுக்கின்றன.

$$\underset{\text{எத்தில் ஆல்கஹால்}}{CH_3-CH_2-OH} \longrightarrow \underset{\text{அசிட்டால்டிஹைடு}}{CH_3CHO}+H_2$$

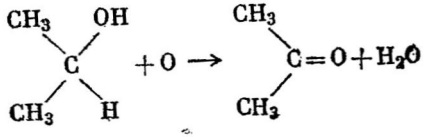
$$\underset{\text{ஐஸோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால்}}{CH_3-CH(OH)-CH_3} \longrightarrow \underset{\text{அசிட்டோன்}}{CH_3-CO-CH_3}+H_2$$

III. ஆல்கஹால் ஆக்சிஜனேற்றம்: $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, அல்லது $KMnO_4 + H_2SO_4$ போன்ற வீரிய மிக்க ஆக்ஸிஜனேற்றிகளால் ஆல்கஹால்கள் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகின்றன. ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணு ஆக்ஸிஜனேற்றியால் தாக்கப்படுகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றத்துக்குள்படும் ஆல்கஹால், ஓரிணைய, ஈரிணைய அல்லது மூவிணைய வகையைச் சேர்ந்திருந்தால் அதற்கேற்பப் பல்வேறு ஆக்ஸிஜனேற்ற விளை பொருள்கள் உண்டாகின்றன.

ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணுவுடன் ஹைட்ரஜன் இணைந்திருந்த மூவிணைய ஆல்கஹால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும்போது கார்பன் பிணைப்புகள் பிளக்கப்

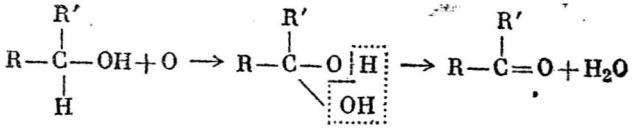
படுகின்றன. இதனால், ஆல்கஹாலைவிட குறைந்த கார்பன் அணுக்களை உடைய ஆக்ஸிஜனைப் பெற்றிருக்கும் பல சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன.

ஈரிணைய ஆல்கஹால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து கீட்டோன்களைக் கொடுக்கின்றன. சான்றாக, ஈரிணைய புரொப்பைல் ஆல்கஹால் (ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால்) கீட்டோனை, அசிட்டோனைக் கொடுக்கிறது.



ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால் அசிட்டோன்

அல்லது பொதுவாக :

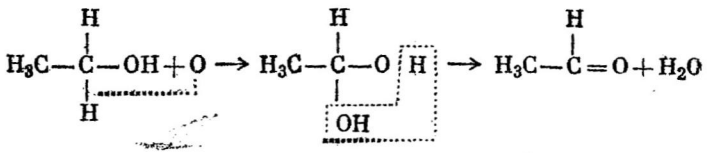


ஈரிணைய ஆல்கஹால் கீட்டோன்

ஓரிணைய ஆல்கஹாலின் ஆக்ஸிஜனேற்றமும் இதைப் போலவே நிகழ்கிறது. ஆனால், ஓரிணைய ஆல்கஹாலில் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணு, ஈரிணைய ஆல்கஹாலில் உள்ளதைவிட, ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை அதிகமாகப் பெற்றிருக்கிறது. உண்டாகும் ஆக்ஸிஜனேற்றச் சேர்மங்கள்,

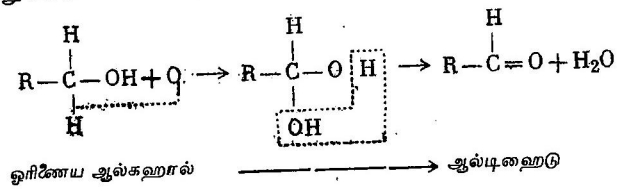
என்ற தொகுதியைப் பெற்ற ஆல்டிஹைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

சான்றாக, எத்தில் ஆல்கஹால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து அசிட்டால்டிஹைடைக் கொடுக்கிறது.



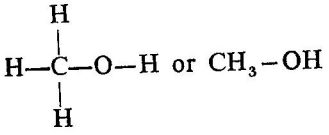
அசிட்டால்டிஹைடு

பொதுவாக



59. ஓரிணைய ஆல்கஹால்கள் மெத்தில் ஆல்கஹால் மெத்தனால் (Principal Alcohols. Methyl Alcohol [Methanol])

மெத்தில் ஆல்கஹாலின் அமைப்பு வாய்பாட்டினைக் கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம் :



சமீப காலம்வரை மரத்தை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடித்து மெத்தில் ஆல்கஹால் பெரும்பாலும் தயாரிக்கப்பட்டது. இதனால், அதற்கு மரச் சாராயம் என்ற பெயரும் கொடுக்கப் பட்டுள்ளது.

மரத்தை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடிக்கும்போது CO, CO_2, CH_4, H_2 போன்ற எரியும் வாயுக்களும், கரி மற்றும் திரவச் சேர்மங்களும் கிடைக்கின்றன. திரவச் சேர்மங்கள் எண்ணெய்ப் படிவம் (தார் அல்லது பிட்ச்), மற்றும் நீர்ப் படிவமான பைரோ லிக்னியஸ் அமிலம் (pyroligneous acid) என்று இரு வகைகளாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன. பைரோலிக்னியஸ் அமிலத்தில், அசிடிக் அமிலம், மெத்தில் ஆல்கஹால், அசிட்டோன் மற்றும் பல பொருள்கள் கரைந்துள்ளன. இக் கலவையை $Ca(OH)_2$ உடன் வினைப்படுத்தி பல பகுதிகளாகக் காய்ச்சி வடித்துப் பிரிக்கப் படுகிறது. மிகக் குறைந்த அளவு நீரும், ஆவியாகும் மாசுகளும் உள்ள மெத்தில் ஆல்கஹால் இதிலிருந்து கிடைக்கிறது.

தற்காலத்தில் மெத்தில் ஆல்கஹால் தொகுப்பு முறைகளினால் தயாரிக்கப்படுகிறது.

சிங்க் ஆக்ஸைடும் வேறு சில பொருள்களும் கலந்துள்ள வினை வேக மாற்றியின் மீது உயர்ந்த அழுத்தத்திலும், உயர்ந்த வெப்ப

நிலையிலும் கார்பன் மானாக்ஸைடு ஹைட்ரஜன் கலவையைச் செலுத்தி மெத்தில் ஆல்கஹால் பெறப்படுகிறது.

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

இம் முறையில் மெத்தில் ஆல்கஹால் தயாரிக்கும் வினை மரத்தைக் காய்ச்சி வடிக்கும் முறையிலிருந்து பெரிதும் வேறுபடுகிறது. மரத்தைக் காய்ச்சி வடிக்கும் முறையில், மரத்திலுள்ள கரிமச் சேர்மம் சிதைந்து மெத்தில் ஆல்கஹால் வினை பொருளாகக் கிடைக்கிறது. ஆனால், கார்பன் மானாக்ஸைடு, ஹைட்ரஜனிலிருந்து கிடைக்கும் மெத்தில் ஆல்கஹால், எளிய பொருள்களைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கப்படுகிறது. தற்காலத்தில் தொழில்துறை தொகுப்பு முறைகள் பெரிதும் சிறப்பு வாய்ந்தவை.

நவீன தொழில்துறை தொகுப்பு முறைகளில் வினைவேக மாற்றிகளைப் பயன்படுத்தும் முறைகள் முக்கியமானவை.

ஒருபடித்தான மற்றும் பலபடித்தான வினைவேக மாற்றம். வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் நிகழும் இயற்பாடுகள், ஆய்வுக்கூடங்களிலும், தொழில் துறைகளிலும், பல கரிமச் சேர்மங்களைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறைகள் பெரிதும் முக்கியமானவை.

முதன் முதலில் கண்டறியப்பட்ட வினைவேக மாற்றிகளில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலமும் ஒன்றாகும். ஸ்டார்ச்சை நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி K. கிர்க்காஃப் (K. Kirkhgof) (செயின்ட் பீட்டர்ஸ்பர்க், 1811) ஸ்டார்ச்சை சர்க்கரைப் பொருளாக மாற்றினார். இம் முறையில் குளூக்கோஸ் தயாரிக்கப்படுகிறது. ஆல்கஹால்கள் நீர் நீக்கம் அடைந்து ஈத்தர்கள் அல்லது ஒலிஃபீன்கள் கொடுக்கும் வினையிலும், இச் சேர்மங்கள் நீரேற்றம் அடைந்து ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கும் வினையிலும் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் மற்றும் பல அமிலங்கள் வினைவேக மாற்றிகளாகப் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. சான்றாக, எத்தில் ஆல்கஹாலை அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் 140° வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தினால் ஈத்தர் கிடைக்கிறது. 170° வெப்பநிலையில் எத்திலீன் உண்டாகிறது. ஈத்தர் அல்லது எத்திலீன் நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தப்பட்டு எத்தில் ஆல்கஹாலாக நீரேற்றம் அடைகின்றன. இவ் வினையில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் அளவு குறைவதில்லை. பக்க வினைகளான ஆக்ஸிஜனேற்றம் முதலியவை நிகழாவிடில் அமிலம் ஆல்கஹால் அல்லது ஈத்தரை மாற்றும் வினையை ஊக்குவிக்க முடியும். ஊக்குவிக்கப்பட்ட பொருளும், கிரியா ஊக்கியும் ஒரே நிலையில் இருந்து அவற்றிற்கிடையே எவ்வித பிரிவினையும் இல்லாவிடில் (இப்போது எடுத்துக்கொண்ட உதாரணத்தில் உள்ளது போல) அவ்வித வினை வேகமாற்றம் ஒருபடித்தான (homogenous) வினை வேக மாற்றம் என்று வழங்கப்படுகிறது. ஆனால், வினை வேகமாற்றி திண்மமாகவும், வினைப்படும் பொருள் நீர்மமாகவும் இருந்தால் அத்தகைய வினை வேகமாற்றம் பல படித்தான வினை வேகமாற்றம் (heterogeneous) எனப்படும். ஒரு வினை வேக மாற்றி எந்த வினையையும் ஊக்குவிப்பதில்லை. வெப்ப இயக்கவியலின் அடிப்படையில் சில குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில் சாத்தியமாகும் வினைகளை மட்டுமே ஊக்குவிக்கிறது. மேலும் சமப்படுத்தப்பட்ட வினைகளில் வினை வேகமாற்றி சம நிலையினை நகர்த்துவதில்லை. அதாவது, அது முன்னேக்கிய மற்றும் பின்னேக்கிய வினைகளை சம அளவில் ஊக்குவிக்கிறது. வினை வேக மாற்றிகளின் மற்றொரு

முக்கிய பண்பு அவற்றின் தனித்த ஊக்குவிக்கும் செயலாகும். ஒரு வினை வேக மாற்றி சாத்தியமான பலவினைகளில் ஒன்றை மட்டும் ஊக்குவிக்கும். அதாவது ஒரு மூடிவு வினை பொருளைக் கொடுப்பதற்கு அது பெரிதும் பயன்படுகிறது.

கரிம வேதியியலில் பயன்படும் மிக்க முக்கியமான ஒருபடித்தான வினை வேகமாற்றிகள், அமிலங்கள், காரங்கள், அலுமினியம் குளோரைடு, ஆல்கஹால் அலுமினேட்டுகள், போரான் டிரைஃப்ளூரைடு ஆகியவையர்கும்.

இயற்கையில் நிகழும் நொதித்தல் (fermentation) ஜீரணித்தல் (digestion), சுவாசித்தல் (respiration) போன்ற பல இயற்பாடுகளில் மிகவும் பயனுள்ள தனித் தன்மை வாய்ந்த வினைவேக மாற்றிகள் பல்வேறு நொதிகளாகும் (enzymes). சமீப காலங்களில் செயற்கையில் தயாரிக்கப்படும் கரிம வினை வேகமாற்றிகள் முக்கியம் பெற்று விளங்குகின்றன.

கரிம வேதியியலில் மிக முக்கியமான பல்படித்தான வினை வேகமாற்றிகள், அலுமினே-சிலிக்கேட்டுகள், அலுமினியம், குரோமியம், காப்பர், சிங்க் மற்றும் பல உலோகங்களின் ஆக்ஸைடுகள் ஆகியவைகளாகும். கரிமச் சேர்மங்களை வினை வேகமாற்றிகளால் மாற்றுவதற்கு உதவும், ஆய்வுக் கூடத்தில் பயன்படும் எளிய சாதனம் படம்-15-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

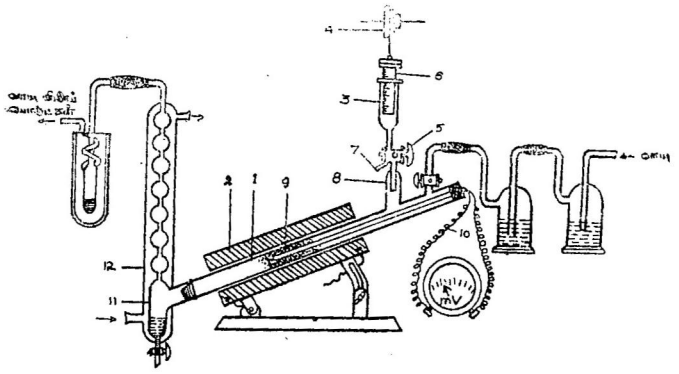
கரிமத் தொகுப்பு முறைகளின் அடிப்படையில் அமைந்த ஒரு தொழிலின் வளர்ச்சி ஒரு வினை வேகமாற்றியைப் பயன்படுத்துவதில் பெரிதும் சார்ந்துள்ளது. ரப்பர், பெட்ரோல், கொழுப்புச் சத்துகள் ஆகியவற்றைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறைகளிலும், அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய சேர்மங்களையும், பிளாஸ்டிக்குகளையும் தயாரிப்பதற்கு வேதியியல் தொழில்துறையில் வினை வேக மாற்றிகள் பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

படம்–16-ல் மெத்தில் ஆல்கஹாலைத் தொகுத்துத் தயாரிப் பதை விளக்குகிறது.

கார்பன் மானாக்ஸைடு, ஹைட்ரஜன் கலந்த கலவையை 120-250 வளிமண்டல அழுத்தத்திற்கு, அழுத்தி 1-ல் உள்படுத்தி பல வடிக்கட்டிகளின் வழியாக (படத்தில் காட்டப்படவில்லை) செலுத்தப்படுகிறது. வடிக்கட்டிகள் அழுத்தியின் வழியாக வாயு சென்றதால் அதனுடன் கலந்திருக்கும் இயந்திர-எண்ணெய்த் துளிகளை நீக்குகிறது. வாயுக்கலவை யூனிட் 2-ஆவதினுள் செலுத் தப்படுகிறது. இங்கு அது வினைப்படாத வாயுவுடன் கலக்கிறது. பிறகு தொடுகை அறையினை (3) அடைகிறது. தொடுகை அறை யினுள் வினைவேகமாற்றி வைக்கப்பட்டுள்ளது.

தொடுகை அறை கெட்டியான எஃகினால் ஆன ஓர் உருளைப் பாத்திரமாகும். இதனுள் வினைவேகமாற்றி வைக்கப்பட்டு, வினை வேகமாற்றி உள்ள குழாயின் சுவற்றுக்கும், வெளிக் குழாயின் சுவற்றுக்கும் இடையே இடைவெளி இருக்கும்படி அமைக்கப் படுகிறது. வினையின் தொடக்கத்தில் தொடுகை அறை மின்சாரத்

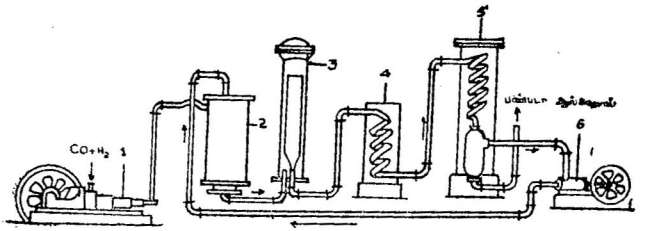
தால் சூடேற்றப்படுகிறது. வினையினால் தோற்றுவிக்கப்பட்ட வெப்பம் தேவையான வெப்பநிலையை நிறுத்தி வைத்துக்கொள்ளப் போதுமானதாயிருப்பதால் சூடேற்றுவது நிறுத்தப்படுகிறது.



படம்-15. ஆய்வுக் கூடத்தில் வினைவேகமாற்றி அமைப்பு

1. படிகக் கல்லாலான சோதனைக் குழாய், 2. குழாய் உலை. 3. ஆரம்ப நீர்ம உள்செலுத்தி, 4. மின் இயந்திரக் கப்பி, 5. இரு வழியுள்ள திறப்பான் (வினைக் குழாயுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது), 6. நீர்ம உள்செலுத்தியின் உந்து தண்டு, 7. உள்செலுத்தியினுள் நீர்மம் செல்லும் குழாய், 8. வினைக் குழாயினுள் நீர்மம் சொட்டும் தந்துகிக் குழாய், 9. வேகமாற்றி, 10. வெப்ப நிலையை அளவிடும் வெப்ப இணை, 11. கொள்கலம், 12. குளிர்விக்கும் கலம்.

தொடுகை அறையின் இடைவெளி வழியே வாயு மேலேறி, நிகழும் வினையில் உண்டாகும் வெப்பத்தினால் சூடேற்றப்பட்டு, பிறகு உள்குழாயினுள் நுழைகிறது. இவ் வறையிலிருந்து மெத்தில்



படம்-16. மெத்தில் ஆல்கஹாலைத் தொகுக்கும் அமைப்பு

1. அழுத்தி, 2. கலக்கி, 3. தொடுகை வரிசை, 4, 5. குளிர்விக்கும் கோபுரங்கள், 6. விசைக்குழாய்.

ஆல்கஹால் ஆவி, வினைப்படாத கார்பன் மானாக்ஸைடு மற்றும் ஹைட்ரஜன் குளிரூட்டும் கோபுரங்கள் 4, 5 இவற்றினுள் செல்கின்றன. இரண்டாவது குளிரச்செய்யும் அறையில் ஆல்கஹால்

ஆவி குளிர்ந்து, சுருங்கி, கொள்கலத்தில் சேகரிக்கப்படுகிறது. வினைப்படாத கார்பன் மானாக்ஸைடும், ஹைட்ரஜனும் பம்பு 6-ஆல், திரும்பவும் தொடுகை அறைக்கு அனுப்பப்படுகின்றன.

மரத்தைக் காய்ச்சிவடித்துப்பெறும் மெத்தில் ஆல்கஹாலைவிட தொகுப்புமுறையில் தயாரிக்கப்படும் மெத்தனால் மிகவும் தூய்மையானது. அதில் எப்பொழுதும் சிறிதளவு அசிட்டோன் கலந்து உள்ளது.

மெத்தில் ஆல்கஹால் இலேசான (அடர்த்தி 0·79 gm/cc) திரவம். இது 65°-ல் கொதிக்கிறது. இதன் உறைநிலை —97°. அது ஒரு நீலநிறச்சுடருடன் எரிகிறது. குறைந்த அளவு இதனை உள்ளே செலுத்தினாலும், கண்பார்வை இழக்கும் அளவுக்கு நச்சுத் தன்மையைக் கொடுக்கிறது. அதிக அளவு உட்கொண்டால் உயிருக்கு ஆபத்தாகும். வர்ணங்கள், ஃபார்மால்டிஹைடு ஆகியவைத் தயாரிப்பதற்கும், எத்தில் ஆல்கஹாலின் இயல்பு மாற்றியாகவும் மெத்தில் ஆல்கஹால் பயன்படுத்தப்படுகிறது. கரிமத் தொகுப்பு வினைகளில் பல்வேறு மூலக்கூறுகளில் மெத்தில் தொகுதியைச் சேர்ப்பதற்குப் பயன்படுகிறது. பல சாயங்களைப் பெருமளவுத் தயாரிப்பதற்கும், பல்வேறு மருந்துப் பொருள்கள் தயாரிப்பதற்கும் மெத்தில் ஆல்கஹால் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

60. எத்தில் ஆல்கஹால்-எத்தனால் (Ethyl Alcohol-Ethanol)

எத்தில் ஆல்கஹால் 'ஒயின் சாராயம்' (Spirit of Wine) என்றும் வழங்கப்படுகிறது. சர்க்கரைப் பொருள்களை நொதிக்கச் செய்து இது பெருமளவில் தயாரிக்கப்படுகிறது.

சர்க்கரைப் பொருள்களின் நொதித்தல்வினை ஈஸ்ட்போன்ற காளான்களால் நிகழ்த்தப்படுகிறது. நொதித்தல்வினைக்கு மிகச் சாதகமான வெப்பநிலை 25-30° ஆகும்.

நொதித்தல் முறையில் குளுக்கோஸ் (grape sugar) $C_6H_{12}O_6$ பலபடிகளில் சிதைக்கப்பட்டு ஆல்கஹாலும், கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடும் உண்டாகின்றன.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

புகழ்பெற்ற ஃபிரென்சு விஞ்ஞானி L. பாஸ்டர் (L. Pasteur) நொதித்தல் ஈஸ்ட் கருக்களிருப்பதைப் பொருத்திருக்கிறது என்று நம்பினார். அவர் கருத்துப்படி நொதித்தல், காற்றில்லாத ஆக்ஸிஜனற்ற வாழ்க்கையின் விளைவாகும். பொதுவாக ஏற்கப்பட்ட பாஸ்டரின் இக் கருத்து ரஷ்ய மருத்துவ வல்லுநர் M. மானேசினை (M. Manasseina) என்பவரால் தகர்க்கப்பட்டது. அவர் பல சோதனைகளின்மூலம் முழுவதும் அழிந்து இறந்த ஈஸ்ட் கருக்களும் நொதித்தல் வினையை உண்டாக்கும்

திறனுள்ளவை என்று நிரூபித்தார், அவருடைய ஆராய்ச்சிக் கட்டுரைகள் வெளியாகி இருபத்தைந்து வருடங்களுக்குப் பிறகு (1897-ல்) ஜெர்மன் நாட்டு வேதியியல் வல்லுநர் புக்னர் (Buchner) அவரின் ஆராய்ச்சிகளைத் திரும்பச்செய்து, நொதித்தல் வினைக்கு உயிர் கருக்கள் அவசியமில்லை என்று தெளிவாக்கினார். ஈஸ்ட் கருவின் சுவர்களை அழிப்பதற்கு அதனை மணல், டையடாமைட் இவற்றுடன் சேர்த்து அரைத்தார்; இக் கலவையை நன்கு அழுத்தி அதிலிருந்து, உயிருள்ள கருக்கள் இல்லாத ஒரு சாற்றைப் பெற்றார். இச் சாற்றின் ஒரு சிறு துளியை சேர்த்தாலும் அதிக அளவு சர்க்கரைப் பொருள் நொதித்தலுக்குள்ளாகிறது. நொதித்தல் 'உயிருள்ள ஊன்மத்தி' (live protoplasm)-ல் உண்டாகிறது என்ற கருத்தை மறுப்பதற்கு, புக்னர் முதலில் ஈஸ்ட்டை அசிட்டோனில், கொன்று அத்தகைய ஈஸ்டிலிருந்து பெறப்பட்ட சாறு, உயிர்க் கருவிலிருந்து கிடைத்த சாற்றைவிட அதன் பண்பில் எவ் விதத்திலும் தாழ்ந்ததல்ல என்று காட்டினார்.

கருவின் வெளியே இருக்கும்போது தன் வீரியத் தன்மையை இழக்காத ஒரு பொருள் ஈஸ்ட்கருவின் உள்புறத்தில் நொதித்தலை உண்டாக்குகிறதென்பது நிலைநாட்டப்பட்டது.

நொதித்தலை நிகழச்செய்யும் பொருளுக்கு சைமேஸ் (zymase) என்று பெயர் வழங்கப்பட்டது. அது நொதிகள் (enzymes or ferments) என்னும் பொருள்களின் வகையைச் சார்ந்தது. என்சைம்கள் அல்லது நொதிகள் உயிரினங்களால் உண்டாக்கப் படும், மிக்க வீரியம் வாய்ந்த கரிம வினைவேக மாற்றிகளாகும்.

சாதாரண வினைவேக மாற்றிகளைப்போலன்றி, நொதிகள் பெரிதும் தனித்தன்மை வாய்ந்தவை. சில குறிப்பிட்ட கரிமச் சேர்மங்களைமட்டும் பாதிக்கும் தன்மை பெற்றிருக்கின்றன.

மேற்கூறிய சமன்பாடு ஆல்கஹால் உண்டாகும் நொதித்தல் வினையின் முடிவைப்பற்றி மட்டுமே கூறுகிறது. உண்மையில் நொதித்தலின்போது பல்வேறு வேதிவினைகள் நிகழ்கின்றன. அவ் வினைகளின்போது குளுக்கோஸ் (grape-sugar) பல்வேறு பொருள்களாக மாற்றப்படுகின்றன. இவ் வொவ்வொரு வினையும் தனிப்பட்ட ஒரு நொதியினால் நிகழ்த்தப்படுகிறது.

உணவுக்குப் பெரிதும் பயன்படும் நடுநிலைச் சாராயங்கள் பெரும் பாலும் உருளைக்கிழங்கு, தானிய வகைகள் ஆகியவற்றிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. நொதித்தலின்போது இப் பொருள்களிலுள்ள புரோட்டீன்கள் சிதைக்கப்பட்டு பல மாசுகளைக் கொடுக்கின்றன. நொதிக்கப்பட்ட பொருள் காய்ச்சி வடிக்கப்பட்டுக் கச்சா சாராயத்தைக் கொடுக்கிறது. இதில் ஃப்யூசல் எண்ணெய் உள்ளது. அத்துடன் ஆவியாகும் தன்மையுள்ள உயர்ந்த ஆல்கஹால்களும் எத்தில் ஆல்கஹாலும் உள்ளன.

கச்சா சாராயத்தைத் திரும்பவும் காய்ச்சி வடித்தால் வடித்துப் பகுத்த ஆல்கஹால் (rectified alcohol) கிடைக்கிறது. இதில் 95·5% C_2H_5OH உள்ளது. ஃப்யூசல் எண்ணெய் என்னும் எஞ்சியுள்ள பகுதி, புரொப்பைல் ஆல்கஹால், ஐசோப்யூட்டைல் ஆல்கஹால், ஐசோஅமைல் ஆல்கஹால்கள் ஆகியவை கலந்துள்ள எண்ணெய் போன்ற திரவமாகும்.

தற்போது கணிசமான அளவு எத்தில் ஆல்கஹால் எத்திலீனிலிருந்து தொகுத்துப் பெறப்படுகிறது. இவ் வினையில் தேவையான எத்திலீன் இயற்கை மற்றும் பெட்ரோலியம் சுத்திகரிப்பு வாயுக்களிலிருந்து பெறப்படுகிறது. தொழில்துறையில் இதுவே மிக்க பயனுள்ள முறையாகும்.

தொழில்துறையில் பயன்படும் ஆல்கஹால் மற்ற பொருள்களைச் சேர்த்து இயல்பற்றதாக மாற்றப்பட்டு குடிப்பதற்குத் தகுதியற்றதாக மாற்றப்படுகிறது. ஃபார்மலின், மெத்தில் ஆல்கஹால் பிரிடீன் காரங்கள் மற்றும் பல சாயப் பொருள்கள் இதற்காகப் பயன்படுத்தப் படுகின்றன.

எத்தில் ஆல்கஹால் நிறமற்ற நீர்மம்; அதன் ஒப்பு அடர்த்தி 0°C-ல் 0·806. அது 78°-ல் கொதிக்கிறது. —110·5°-ல் திண்மமாகிறது. இதனுல் குறைந்த வெப்பநிலைகளைக் கணக்கிட உதவும் வெப்பமானிகளில் திரவமாக இது பயன்படுகிறது. (—50°-க்குக் கீழ்) இலேசான ஒளியுள்ள சுடருடன் அது எரிகிறது. நீருடன் எல்லா விதங்களிலும் கலக்கிறது.

ஒரு நீர்க் கலவையிலுள்ள ஆல்கஹாலின் அளவு ஆல்கஹால்மானியின் (alcoholimeter) மூலம் கணக்கிடப்படுகிறது. அது, ஆல்கஹாலின் அளவை (டிகிரியில்), ஒப்பு அடர்த்திக்குப் பதிலாக, கன அளவு சதவீதங்களாகப் பிரிக்கப்பட்டிருக்கும் டென்சிமீட்டராகும். சில ஆல்கஹால்மானிகள் ஆல்கஹாலின் அளவை எடை சதவீதங்களாகக் கணக்கிடும் வகையில் அளவிடப்பட்டுள்ளன.

நாட்டின் பொருளாதாரத்திற்கு ஆல்கஹால்கள் மிகவும் முக்கியமானச் சேர்மங்களாகும். அதில் பெருமளவு ரப்பரைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன. மருந்துகள், வாசனைப் பொருள்கள், யூடிகோலோன் (eau-de-cologne) மற்றும் வர்ணங்கள், புகையற்ற வெடிமருந்துத் தூள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

தற்காலத்தில் அதிக அளவு ஆல்கஹால் உள்ளெரி பொறிகளுக்குப் பெட்ரோலாகப் பயன்படுகிறது.

உயிரியல் மாதிரிகளைப் பாதுகாத்து வைப்பதற்கு எத்தில் ஆல்கஹால் பெரிதும் பயன்படுகிறது. சில வினைகளில் முழுவதும் நீர் நீக்கப்பட்ட அல்லது 'தனி' (absolute) ஆல்கஹால் தேவைப்படுகிறது. ஆல்கஹாலுடன் நீர் ஒரு கொதிநிலை மாறுக் கலவையைக் (azeotropic mixture) கொடுப்பதால், ஆல்கஹாலிலிருந்து நீரைச் சாதாரண காய்ச்சி வடிக்கும் முறையின்மூலம் முழுவதும் பிரிக்க முடியாது. கொதிநிலை மாறுக் கலவை என்பது சாதாரண பகுத்தல் முறையில் பிரிக்க முடியாதது. இக் கலவை 95·6% ஆல்கஹாலையும், 4·4% நீரையும் பெற்றிருக்கிறது. அது 78·15°-ல் (760 மி.மீ. அழுத்தத்தில்) கொதிக்கிறது. தனி ஆல்கஹால் 78·37°-லும் நீர் 100°-லும் கொதிக்கின்றன. அத்தகைய கலவையிலிருந்து கால்சியம் குளோரைடைச் சேர்த்து நீரை நீக்க முடியாது. ஏனெனில், கால்சியம் குளோரைடு ஆல்கஹாலுடன் சேர்ந்து $CaCl_2.3C_2H_5OH$ என்னும் ஆல்கஹாலில் கரையும் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. மயில்துத்தப் படிகத்தைச் சூடுபடுத்திப் பெறப்பட்ட நீரற்ற காப்பர் சல்ஃபேட் தூளை வடித்துப் பகுத்து ஆல்கஹாலுடன் தொடர்ந்து சூடுபடுத்தி நீரற்ற ஆல்கஹால் தயாரிக்கப் படுகிறது. இவ் வுப்பு ஆல்கஹாலிலிருந்து நீர் முழுவதையும் அநேகமாகப் பிரித்து விடுகிறது. ஆல்கஹாலில் கரைவதில்லை.

மிகச் சீரிய முறையில் நீரை நீக்குவதற்கு அதிக அளவு சுட்ட சுண்ணும்புடன் ஆல்கஹாலைக் கொதிக்க வைத்து காய்ச்சி வடிக்க வேண்டும். கிடைக்கும் வடிதிரவம் ஈரக் காற்றிலிருந்து காக்கப் படவேண்டும்.

61. புரொப்பைல், ப்யூட்டைல் மற்றும் அமைல் ஆல்கஹால்கள் (Propyl, Butyl and Amyl Alcohols)

புரொப்பைல் ஆல்கஹாலில் அறிமுறைப்படி அறியப்பட்டுள்ள இரண்டு ஐசோமர்களும் தெரிந்துள்ளன. ஓரிணைய புரொப்பைல் ஆல்கஹால் −97°-ல் கொதிக்கிறது. இதற்கு நார்மல் புரொப்பைல் ஆல்கஹால் என்றும் பெயர். மற்றொன்று ஈரிணைய அல்லது ஐசோ புரொப்பைல் ஆல்கஹால்கள் என்று வழங்கப்படுகிறது. இது 82·4-ல் கொதிக்கிறது.

$CH_3—CH_2—CH_2OH$
ஓரிணைய புரொப்பைல் ஆல்கஹால்

$CH_3—CH(OH)—CH_3$
ஈரிணைய புரொப்பைல் ஆல்கஹால்

ஓரிணைய ஆல்கஹாலின் அமைப்பு அது ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைந்து புரொப்பியோனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கும் வினையி லிருந்து உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3CH_2COOH$$

புரொப்பியோனிக் அமிலம்

எனவே, 82·4°-ல் கொதிக்கும் ஆல்கஹால் ஈரிணைய ஆல்கஹா லாகும்.

ஓரிணைய ஆல்கஹால் சிறிதளவு ஃப்யூசல் எண்ணெயில் உள்ளது. பெட்ரோலியம் சிதைவு வாயுக்களில் உள்ள புரொப்பி லீனிலிருந்து ஈரிணைய ஆல்கஹால் பெறப்படுகிறது. அது கரைப் பானாகப் பயன்படுகிறது.

ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்கள் (butyl alcohols) : மேற்கூறிய வாறு C_4H_9OH ஆல்கஹால்களுக்கு நான்கு ஐசோமர்கள் உள்ளன. வேதியியல் அமைப்புக் கோட்பாட்டின்படியும் இது விளக்கப் படுகிறது. இவையெல்லாம் தயாரிக்கப்பட்டு அவற்றின் அமைப் பும் ஐயமற விளக்கப்பட்டன.

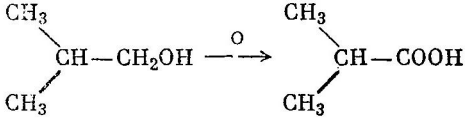
***n*-ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்** (*n*-butyl alcohol — butanol-1): இது மிக அதிக கொதிநிலையான 117·9°-ஐப் பெற்றிருக்கிறது. 8·3 பகுதி அளவு ஆல்கஹால் 100 பங்கு நீரில் கரைகிறது. அது ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து நார்மல் ப்யூட்ரிக் அமிலத்தைக் கொடுக் கிறது. இவ் வினை ஆல்கஹாலின் அமைப்பை விளக்குகிறது:

$$\underset{\text{நார்மல் ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH} \xrightarrow{O} \underset{\text{ப்யூட்ரிக் அமிலம்}}{CH_3—CH_2—CH_2—COOH}$$

பேசிலஸ் கிளாஸ்ட்ரீடியம் அசிட்டோப்யூட்டிலிகம் (bacillus clostridium acetobutylicum) என்னும் பாக்டீரியாவினால் சிறப்பாக நொதித்தல் முறையில் ***n*-ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்** தற்போது தயாரிக்கப்படுவதால் அது எளிதில் கிடைக்கிறது. இம்முறைக்கு 'அசிட்டோப்யூட்டிலிகத்தினால் சர்க்கரைச் சேர்மங்கள் நொதிக்கும் முறை' (acetobutylicum fermentation of saccharoid substances) என்று பெயர்.

ஐசோப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் — isobutyl alcohol ***(2-மெத்தில் புரொப்பனால்-1)*** : இது வெகு நாளாக அறியப்பட்டிருக்கும் சேர்ம மாகும். ஆல்கஹால் நொதித்தல் வினையில் கிடைக்கும் ஃப்யூசல் எண்ணெயைக் (fusel oil) காய்ச்சி வடித்துக் கிடைக்கும் வினை

பொருளாகும். ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து ஐசோப்யூட்ரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இதனால் அது ஒரு ஓரிணைய ஆல்கஹாலாகும்.



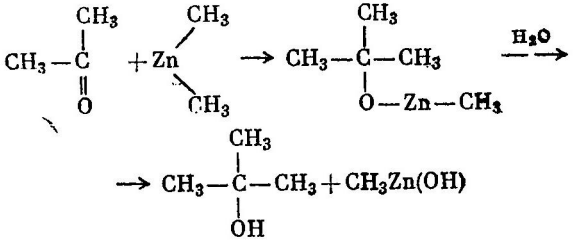
ஐஸோப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் நீரில் குறைந்த கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கிறது.

ஈரிணைய ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் (ப்யூட்டனால்-2) எளிதில் ப்யூட்டின்-2 ஆக நீர் நீக்கமடைகிறது.

$$CH_3-CH(OH)CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH=CH-CH_3$$

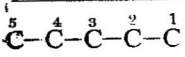
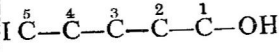
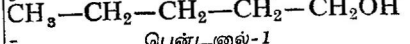
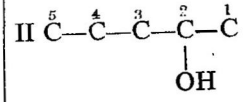
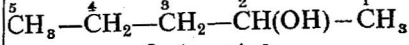
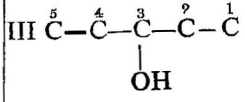
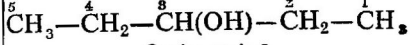
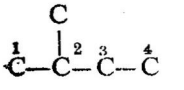
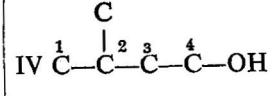
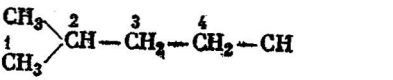
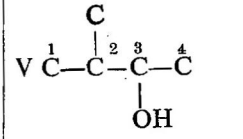
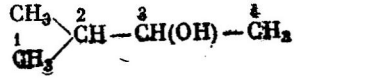
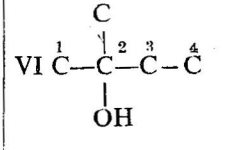
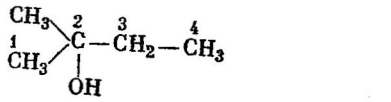
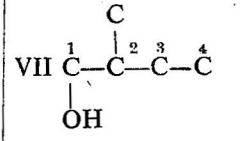
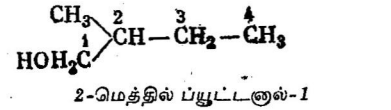
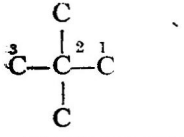
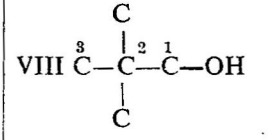
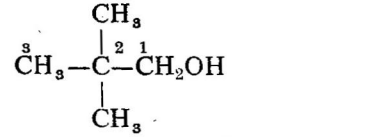
ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது ப்யூட்டனால்-2 மெத்தில் எத்தில் கீட்டோனாக, $CH_3-CO-CH_2-CH_3$ மாற்றமடைகிறது. இது ப்யூட்டனாலின் அமைப்பினை விளக்குகிறது. அது அசிடிக், ப்யூட்ரிக் மற்றும் பல அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு உண்டாகும் எஸ்டர்கள் பழ எசன்ஸ்களாகவும், பல நறுமணப் பொருள்களைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. பல மருந்துகளும் இதனைக் கொண்டு தயாரிக்கப்படுகின்றன.

மூவிணைய ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் (tertiary butyl alcohol) **(2-மெத்தில் புரொப்பனால்-2, டிரைமெத்தில் கார்பினால்)** 1864-ல் டைமெத்தில் சிங்கையும், அசிட்டோனையும் வினைப்படுத்தி பட்லராஃப் இதனைத் தயாரித்தார்.



குளிர்ச்சியடையச் செய்தால் டிரைமெத்தில் கார்பினால் படிகமாகிறது. (உருகு நிலை 25·5°). அது குறைந்த கொதிநிலையை (83°) பெற்றிருக்கிறது. அதன் ஐசோமர்களைவிட குறைந்த கொதிநிலை இது. அது நீரில் முழுவதும் கலக்கிறது. கேம்ஃபரின் மணமுடையது.

அமைல் ஆல்கஹால் ஐசோமரிசம்

கார்பன் சங்கிலித் தொடர் ஐசோமரிசம்	ஹைட்ராக்சில் இட ஐசோமரிசம்	ஐசோமர் வாய்பாடு
	I 	 பென்டனால்-1
	II 	 பென்டனால்-2
	III 	 பென்டனால்-3
	IV 	 2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-4
	V 	 2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-3
	VI 	 2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-2
	VII 	 2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-1
	VIII 	 2, 2 டைமெத்தில்புரொப்பனால்-1

அமைல் ஆல்கஹால்கள் (amyl alcohols) இச் சேர்மத்திற்கு எட்டு ஐசோமர்கள் உள்ளன. ஏனெனில் இதில் ஐந்து கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன. இவற்றுக்கு அமைல் ஆல்கஹால்கள் எனப் பெயர்.

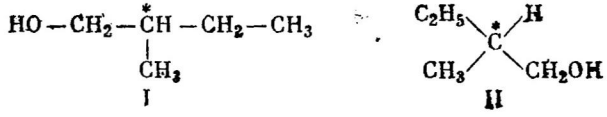
அமைல் ஆல்கஹால்கள் பெட்ரோலியம் சிதைவு வாயுக்களிலிருந்து பெருமளவு தயாரிக்கப்படுகிறது.

ஃப்யூஸல் எண்ணெயிலிருந்து கிடைக்கும் அமைல் பகுதியில் பெரும்பாலும் ஐசோ அமைல் ஆல்கஹால், 2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-4 (IV) உள்ளது. இதனுடன் ஒளியியல் ஐசோமரான 2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-1 (VII) கலந்துள்ளது. வாணிப முறையில் பெறப்படும் ஐஸோ அமைல் ஆல்கஹால் (அமைல் ஆல்கஹால் என்று வழங்கப்படுகிறது) தனிப்பட்ட மணம் உடையது. அதன் ஆவியை உட்கொண்டால் குரல்வளையை எரிக்கும்; இருமலை உண்டாக்கும். அமைல் ஆல்கஹால் நீரில் குறைந்த கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கிறது. (2 பங்கு 100 பங்கு நீரில் கரைகிறது).

அது கரைப்பானாகப் பயன்படுகிறது. மேலும், கரிம அமில எஸ்டர்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. ஐசோ அமைல் அசிட்டேட் அல்லது பேரியினக்காய் சாறு ஆகியவற்றில் பயன் படுகிறது.

62. கரிமச் சேர்மங்களின் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மை (Optical Activity of Organic Compounds)

சில ஆல்கஹால்கள் ஒரு சிறப்பு வகையான ஐசோமரிசத்தைக் காண்பிக்கின்றன. இது 2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-1 (I) சேர்மத்தால் விளக்கப்படுகிறது. இதனை வாய்பாடு II ஆலும் காட்டலாம்.



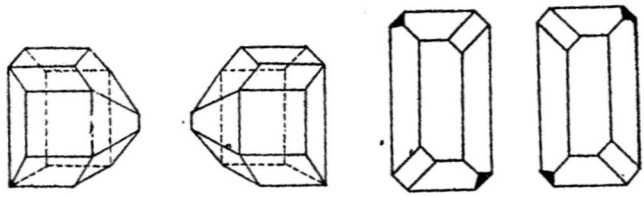
I

II

அமைல் ஆல்கஹாலுக்கு இரண்டு ஐசோமர்கள் உள்ளன; அவற்றின் மூலக்கூறுகள் மேற்கூறிய வாய்பாட்டால் காட்டப் படும் ஒரே அமைப்பினைப் பெற்றிருக்கின்றன. அவற்றினுடைய எல்லா வேதிப் பண்புகள், அநேகமாக பல பௌதிகப் பண்புகள் ஆகியவற்றில் இவற்றை (இவ் விரு ஐசோமரிக் ஆல்கஹால்களை) வேறுபடுத்த முடியாது. அவற்றின் ஒப்பு அடர்த்திகள், கொதி நிலைகள், ஒளிவிலகல் எண்கள் ஆகியவை ஒன்றுகவே இருக்

கின்றன. அவை ஒரே ஒரு பண்பில் மட்டும் வேறுபடுகின்றன. ஒரு தளவிளைவுற்ற ஒளி அவற்றின் வழியே செலுத்தப்படும்போது, அவற்றில் ஒரு சேர்மம் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை ஒரு குறிப்பிட்ட கோணத்திற்கு வலப்பக்கமாகவும் மற்றொன்று அதனை அதே கோணத்திற்கு இடப்பக்கமாகவும் சுழலும்படிச் செய்கிறது.

குவார்ட்ஸ் (Quartz) மற்றும் லிதியம், பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டு போன்ற திண்மங்கள் படிக நிலையில் மட்டுமே தள விளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றும் தன்மை பெற்றிருக் கிறது. இச் சேர்மங்கள் ஒன்றுக்கொன்று ஆடி உருவங்களான மேற்பொருந்த முடியாத படிகங்களை உண்டாக்குகின்றன. அஃதாவது, அவை ஒன்றுக்கொன்று இடையே உள்ள தொடர்பு



படம்-17. ஒளியியல் எதிர்வடிவப் படிகங்கள்

தளச்சீர்மை அற்ற பொருளுக்கும், அதன் ஆடி உருவத்திற்கும் இடையே உள்ள தொடர்பாகும். இது வலது கையின் உருவத் துக்கும் இடது கைக்கும் உள்ள தொடர்புக்குச் சமமாகும் அல்லது வெவ்வேறு திசைகளில் திருப்பப்பட்டுள்ள ஒத்தக் கம்பிகளுக்குச் சமமாக இருக்கிறது. இத்தகைய படிகங்கள் 'எதிர் வடிவங்கள்' (enantiomorphous) என்று வழங்கப்படுகின்றன. இரண்டு எதிர் வடிவங்களில் ஒன்று தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வலப்புற மாகவும், மற்றொன்று இடப்புறமாகவும் சுழற்றுகின்றன. அத்தகைய பொருள்களின் படிக அமைப்பினை அவற்றைக் கரைப்பதன்மூலமோ, உருக்குவதன்மூலமோ, அழித்துவிட்டால், அவை ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையை இழந்துவிடுகின்றன. எனவே, ஒளிச் சுழற்றும் தன்மை; படிகத்தின் அமைப்பை மட்டுமே பொருத்தது; ஆனால், மூலக்கூறுகளின் அமைப்பைப் பொருத்த தல்ல.

அமைல் ஆல்கஹாலின் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மை முற்றிலும் வேறுபட்டது. அவைகள் கரைசல் நிலையிலும், ஆவி நிலையிலும் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையைப் பெற்றிருக்கின்றன. எனவே, அவற்றின் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மை அவற்றின் மூலக்கூறுகளின் அமைப்பினால் விளக்கப்படுகிறது.

அமைல் ஆல்கஹால் மூலக்கூறில் மேற்கூறிய வாய்பாட்டில் குறியிட்டுக் காட்டப்பட்டுள்ள கார்பன் அணு ஒரு பிணைப்பினால் ஒரு எதில் தொகுதியுடனும், மற்றொரு பிணைப்பினாலும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுடனும்; மூன்றாவது பிணைப்பினால் ஒரு மெதில் தொகுதியுடனும்; நான்காவது பிணைப்பினால் ஒரு CH_2OH தொகுதியுடனும் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. இவ்வாறு அமைல் ஆல்கஹாலில் உள்ள நான்கு கார்பன் அணுக்களில் ஒன்று, நான்கு வெவ்வேறு அணுக்களின் தொகுதியுடனும் இணைக்கப் பட்டுள்ளது. அது சீர்மையற்ற கார்பன் அணு (asymmetric carbon atom) என்று வழங்கப்படுகிறது.

J. வான்ட்ஹாஃப் (J. Vant'hoff) என்பவர் 1874-ல் ஒரு மூலக்கூறில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணு இருப்பது ஒரு கரிமச் சேர்மம் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மை பெற்றிருப்பதற்குக் காரணமாக இருக்கிறது என்று நிரூபித்தார்.

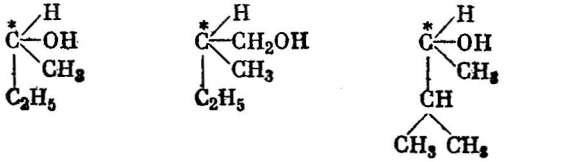
J. H. வான்ட்ஹாஃப் என்னும் டச்சு வேதியியல் வல்லுநர் (1852-1911) நவீன பௌதிக வேதியியல் மற்றும் ஸ்டீரியோ வேதியியலுக்கு அடி கோலியவர் களுள் ஒருவர். 1895 வரையில் ஹாலண்டு நாட்டில் (உட்ரெச் மற்றும் ஆம்ஸ்டர் டாம்) பணிபுரிந்தார். அதன் பிறகு ஜெர்மனியின் (பெர்லின்) பணிபுரிந்தார்.

'புறவெளியில் அணுக்களின் இடங்கள்' என்ற அவருடைய சிறப்புக் கட்டுரை அவர் மிக இளமையாக (22, 23 வயது) இருந்தபோதே வெளியிடப்பட்டது. அக் கட்டுரையில் கரிமச் சேர்மங்களின் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையை விளக்கும் வகையில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைப்பற்றிய பல முக்கியமான கருத்துகள் இருந்தன. அதே கருத்துகள் அதே நேரத்தில் ஃபிரென்சு விஞ்ஞானி J.A. லேபெல் (J.A. Lebel) னன்பவராலும் வெளியிடப்பட்டன. இவ் விரு விஞ்ஞானிகளின் சாதனை கரிம வேதியியல் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியலுக்கு அஸ்திவாரமாக அமைந்தது.

பிறகு வான்ட் ஹாஃப் பௌதிக வேதியியலில் வெப்ப இயக்க இயல், வேதிச் சமநிலை, உப்புக் கரைசல்கள், ஊடுபரவலழுத்தம் மற்றும் பல தலைப்புகளைப்பற்றி ஆராய்ந்தார்.

கீழ்க்கண்டவை ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையுடைய கரிமச் சேர்மங் களுக்குச் சில உதாரணங்களாகும்.

அமைல் ஆல்கஹால்கள்



கரிணைய ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் அல்லது எத்தில் மெத்தில்கார்பினால்

2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-1

மெத்தில் ஐசோபுரொப்பைல் கார்பினால் அல்லது 2-மெத்தில் ப்யூட்டனால்-3

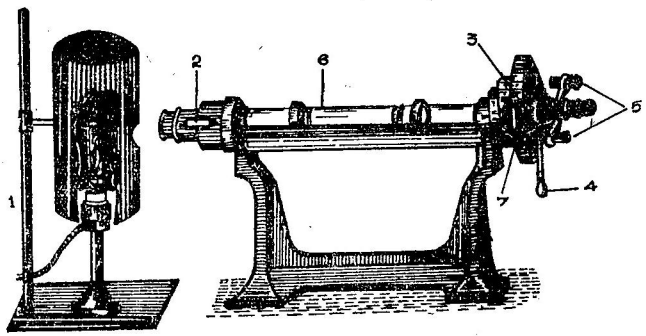
C^* என்று குறிக்கப்பட்ட ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவை இச் சேர்மங்கள் யாவும் தங்கள் அமைப்பு வாய்பாடுகளில் பெற்றிருக்கின்றன.

இந்த ஆல்கஹால்களில் ஒரு ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி ஒரு ஹாலஜன் அணுவால் பிரதியிடப்பட்டால் கிடைக்கும் ஹாலஜன் பெறுதிகளும் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கின்றன.

இந்த ஆல்க்ஹால்கள் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையற்ற சேர்மங்களிலிருந்து தொகுத்துத் தயாரிக்கப்படும்போது, சம எண்ணிக்கையுள்ள வலஞ்சுழற்றும் மற்றும் இடஞ்சுழற்றும் மூலக்கூறுகள் உண்டாகின்றன. சில மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி மற்றவற்றின் எதிர் சுழற்சியினால் நீக்கப்பட்டுவிடுகிறது. இதனால் அச் சேர்மம் முழுவதும் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையற்று விளங்குகிறது.

ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையைக் கணக்கிடும் முறை (Optical Activity Measurement): கரிமச் சேர்மங்களின் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மை பொலாரிமீட்டர்கள் அல்லது ஒளி முனைவுத் திருப்புமானிகளைக் (polarimeter) கொண்டு கணக்கிடப்படுகிறது.

மிக எளிய பொலாரிமீட்டர் (பாதி நிழல் பொலாரிமீட்டர்) படம்–18-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. சோடியம் ஆவி விளக்கு



படம் 18. பாதிநிழல் பொலாரிமீட்டர்

1. ஒளி, 2. தளவழிப்படுத்தி, 3. பகுப்பான், 4. சுழற்றி, 5. லென்சு, 6. பொருள் உள்ள குழாய், 7. வட்டவடிவ அளவுகோல்

1-லிருந்து ஒளிக் கற்றை இறுகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ள நைக்கல் பட்டகம் 2 என்ற தளவழிப்படுத்தி (the polarizer)யின் வழியாகச் சென்று, தளவழிப் படுத்தப்பட்ட கற்றையாக வெளிவருகிறது. இவ் வொளிக்கற்றைப் பின்னர் இரண்டாவது நைக்கல் பட்டகம் 3-ஐத் தாக்குகிறது. பகுப்பானைக் (analyzer) செயல்படும் ஒரு சுழற்றியின் 4-மூலமாகத் திருப்பப்படுகிறது. இறுதியில் லென்சு 5-ன் வழியே நோக்குபவரின் கண்ணை அடைகிறது. தளவழிப் படுத்தி, பகுப்பான் இவற்றுக்கிடையேயுள்ள ஒளிச் சுழற்றும்

தன்மையுள்ள பொருளின் வழியாக ஒளிக்கற்றைச் செல்லவில்லை யானால் பகுப்பான் (analyzer) பூஜ்ய இடத்தில் இருந்து, நோக்கு பவர் இரண்டு சம அளவுள்ள ஒளியேற்றப்பட்ட பாதிகளை கண்ணருகு லென்சின் வட்டப் புலத்தில் காணுமாறு கருவி அமைக்கப்படுகிறது. எனினும், நீண்ட கண்ணுடிக்குழாய் 6-ல் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையுள்ள ஒரு பொருளின் கரைசலை நிரப்பி அதனை தளவழீப் படுத்திப் பகுப்பான் இவற்றுக்கிடையே வைத்தால் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் கோணம் சிறிது மாறுகிறது. இரண்டு பாதிகளில் ஒன்று மற்றொன்றைவிட மங்கலாக ஆகிறது. பகுப்பான்-2 இப்போது திருப்பப்பட்டு வளைவான புலத்தில் உள்ள இரு பாதிகளும் சம அளவு ஒளியூட்டப்பட்ட நிலையில் வைக்கப்படுகிறது. வளைவான அளவுகோல் 7-ல் இருந்து கணக் கிடப்படும் பகுப்பான் திருப்பப்பட்ட கோணம், தளவிளைவுற்ற ஒளி ஆய்வுக்கு உள்ள பொருளின் வழியாகச் செல்லும்போது அதன் தளம் சுழற்றப்பட்ட கோண அளவைக் கொடுக்கிறது. அதாவது பொருளின் ஒளிச் சுழற்றும் மதிப்பினை அளவிட்டுக் காட்டுகிறது.

இம் மதிப்பு வெப்பநிலை, பயன்படுத்தப்பட்ட தளவழியுற்ற ஒளியின் அலை நீளம், கரைப்பானின் தன்மை ஆகியவற்றைப் பொறுத்திருக்கிறது. இம் மதிப்பு கரைப்பானின் அடர்வுக்கு நேர் விகிதச் சமமாக இருக்கிறது.

பல்வேறு சேர்மங்களின் ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையின் அளவினை ஒப்பிடுவதற்கு நியம ஒளிச் சுழற்றும் திறனைக் (specific rotation) கணக்கிடவேண்டும். நியம ஒளிச் சுழற்றும் திறன் என்பது, 1 கிராம்/மிலி ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையுள்ள பொருள் கரைந் திருக்கும், ஒரு டெசிமீட்டர் கனமுள்ள திரவத்திற்குரிய சுழற் கோணமாகும். நியம ஒளிச் சுழற்றும் திறன் [α] என்று குறிக்கப் படுகிறது. c கிராம் ஒரு பொருளைக் கரைத்துள்ள, L டெசி. மீட்டர் படிவ கனமுள்ள, 100மிலி கரைசலொன்று தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை α கோண அளவு சுழற்றினால்

$$\text{நியம ஒளிச் சுழற்றும் திறன் } [\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{L \cdot c}$$

ஆனால் ஒப்பு அடர்த்தி d யுள்ள ஒரு ஒளிச் சுழற்றும் தன்மை யுள்ள திரவம் நீர்க்கப்படாமல் அப்படியே எடுத்துக் கொள்ளப் பட்டால் அதன் நியம ஒளிச் சுழற்றும் திறன் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டின்மூலம் கணக்கிடப்படுகிறது.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{L \cdot d}$$

இவ் உதாரணத்தில் கணக்கீடு செய்யப்படும் வெப்பநிலை, ஒளியின் அலை நீளம் ஆகியவை குறிப்பிடப் படவேண்டும். வலஞ்சுழற்றி (+) குறியீட்டின்மூலமும், இடஞ்சுழற்றி (−) குறியீட்டின் மூலமும் குறிக்கப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஒளிச்சுழற்றும் தன்மையுள்ள அமைல் ஆல்கஹாலின் நியம ஒளிச் சுழற்றும் திறன் 20°-லும், 589 mμ அலைநீளமுடைய, சூரியநிரலின் *D* வரிக்கு 5·9° இடப்பக்கமாக உள்ளது எனில், இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.

$$[\alpha]_D^{20} = -5{\cdot}9^\circ$$

ஒளியின் குறைந்த அலைநீளத்தை அடையும்போது சுழற்சி அதிகரிக்கிறது. நிரநிழலில் முழுவதும் கண்ணுக்குப் புலனாகும், மற்றும் புறஊதாப்பகுதி அதாவது 220-லிருந்து 780 mμ வரை சுழற்சியைக் கண்டறிந்து கணக்கிடுவதற்கு உதவும் கருவிகள் நிரல் பொலாரிமீட்டர் (spectro polarimeter) என்பவையாகும். இவ் வாறு பெறப்பட்ட சுழற்சிச் சிதரலின் வளைவுகள் ஒரு பொருளின் ஒளிச் சுழற்றும் திறனைக் கண்டறிவதற்குப் பெரிதும் உதவுகின்றன.

63. ஸ்டீரியோ வேதியியல் கோட்பாடு (Stereochemical Theory)

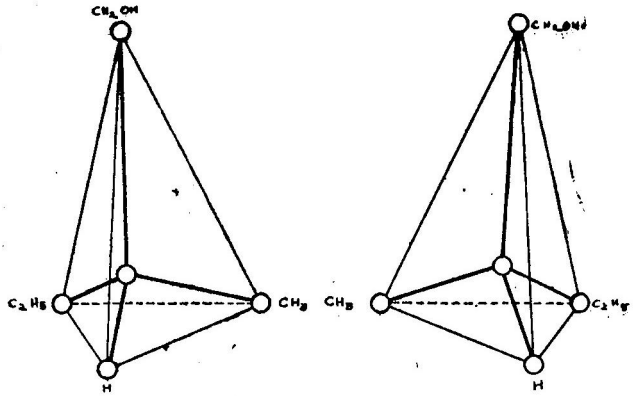
அமைல் ஆல்கஹால் மூலக்கூறினை ஒரு தளத்தில் அமைந்த தாகக் காட்டும், அதன் ஐசோமர்களின் சாதாரண அமைப்பு வாய்பாடுகள், இவ் ஆல்கஹால்கள் காட்டும் ஒளியியல் ஐசோமரி சத்துக்கு விளக்கம் தரும் வகையில் இல்லை. ஆனால், இம் மூலக் கூறுகளில் உள்ள அணுக்கள் புறவெளி அமைப்பைப் பெற்றிருப்ப தாகக் கொண்டால் இவ் வியற்பாடு எளிதில் விளக்கப்படுகிறது.

1863-ல் பட்லராஃப் (Butlerov) கீழ்க்கண்டவாறு கருத்துத் தெரிவித்தார். 'அணுக்கள் உண்மையில் இருந்தால், அவற்றின் புறவெளி அமைப்பினை விளக்க எடுத்துக்கொள்ளும் முயற்சிகள் யாவும் ஏன் பயனற்றுப் போகின்றன என்பது புரியவில்லை. வருங் காலத்தில் அவற்றை அறிவதற்கு முறைகள் அறியப்படலாம்.'

1874-ல் வான்ட் ஹாஃப் மற்றும் லேபல் ஆகியோர் ஸ்டீரியோ வேதியியலின், அதாவது, ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்கள் புற வெளியில் அமைந்திருக்கும் விதத்திற்குரிய கோட்பாட்டுக்கு வித் திட்டார்கள். வான்ட்ஹாஃப் கொள்கைப்படி ஒரு கார்பன் அணு வின் இணைதிறன் பிணைப்புகள் ஓர் ஒழுங்கான நான்முகியின் நான்கு மூலைகளை நோக்கித் திருப்பப்பட்டுள்ளன. கார்பன் நான்முகியின் மையத்திலுள்ளது. இவ் வமைப்பு கார்பன் அணுவின் நான்கு

பிணைப்புகளும் சமானமாயிருப்பதற்கு விளக்கம் கூறுகிறது. ஏனெனில் ஓர் ஐந்தாவது அணுவைச் சுற்றி நான்கு அணுக்கள் அமைந்திருக்கும்போது அதன் சமச்சீரான அமைப்பிலே அடைய நான்கு அணுக்கள் ஓர் ஒழுங்கான நான்முகியின் நான்கு மூலைகளை நோக்கி அமைந்தும் ஐந்தாவது அணு அதன் மையத்திலும்[1] இருக்க வேண்டும். இணைதிறன் பிணைப்புகளின் திசையும், ஒழுங்கான நான்முகியின் மையத்திலிருந்து அதன் மூலைகளுக்கு வரையப்படும் கோடுகளும் ஒத்திருக்கின்றன. அவை ஒவ்வொன்றுக்கும் இடையேயுள்ள கோணம் $109°28'$ ஆகும்.

கார்பன் அணுவின் நான்கு இணைதிறன் பிணைப்புகளும் வேறுபட்ட அணுத் தொகுதிகளால் பூரிதமடைந்திருந்தால் படங்கள் 19, 20-ல் காட்டியுள்ளபடி அவை இரு வேறுபட்ட வழிகளில்



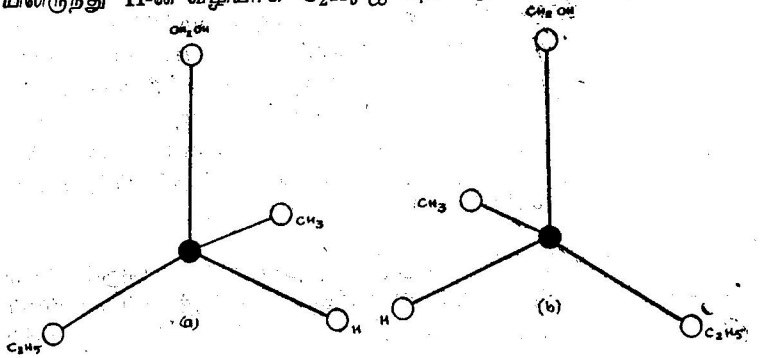
படம்-19. வலஞ்சுழற்றி மற்றும் இடஞ்சுழற்றி அமைல் ஆல்கஹால்களின் உறுப்புகள் மற்றும் அணுக்களின் புறவெளி அமைப்பு

இணைக்கப்பட்டிருக்கலாம். படம்–19-ல் இது ஒரு நான்முகியினால் காட்டப்பட்டுள்ளது. படம்–20-ல் இணைதிறன் பிணைப்புகளின் திசையினால் மட்டுமே காட்டப்பட்டுள்ளது.

முதல் அமைப்பு இரண்டாவதின் ஆடி உருவம். அவைகள் ஒன்றின்மேல் ஒன்று மேற்பொருந்துதல் இயலாது.

[1] ஒரு ஒழுங்கான நான்முகியின் மையப்புள்ளி, அதன் உச்சியிலிருந்து அடிப்பாகத்திற்கு வரையப்படும் செங்குத்துக்கோட்டில் உள்ளது. அடிப் பாகத்திலிருந்து செங்குத்துக் கோட்டின் கால்மடங்கு தூரத்தில் இப் புள்ளி உள்ளது. இது ஒழுங்கான நான்முகியின் குறுக்குக்கோடுகள் வெட்டிக்கொள்ளும் புள்ளியாகும்.

இவற்றுக்கிடையேயுள்ள வேறுபாடு, நாம் CH_2OH தொகுதியிலிருந்து H-ன் வழியாக C_2H_5-ஐ நோக்கும்போது தெளிவாகப்



படம்-20. வலஞ்சுழற்றி மற்றும் இடஞ்சுழற்றி அமைல் ஆல்கஹால்களின் உறுப்புகள் மற்றும் அணுக்களின் இணைதிறன் பிணைப்புகளின் திசைகள்

புலப்படுகிறது. ஒன்றில் இவ்வமைப்பு வலஞ்சுழியாகவும் (clockwise) மற்றொன்றில் இடஞ்சுழியாகவும் (anti-clockwise) உள்ளது.

எனவே, வலஞ்சுழற்றும் தன்மையுள்ள அமைல் ஆல்கஹாலுக்கும், இடஞ்சுழற்றும் தன்மையுள்ள அதன் ஐசோமருக்கும் உள்ள வேறுபாடு அவற்றின் மூலக்கூறுகளின் சீர்மையற்ற தன்மையிலிருந்து விளங்குகிறது. அவைகள் ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைப் பெற்றிருப்பதால், மூலக்கூறுகள் தளச்சீர்மையைப் பெற்றிருக்கவில்லை. வலஞ்சுழற்றும், மற்றும் இடஞ்சுழற்றும் தன்மையுள்ள அமைல் ஆல்கஹால் ஐசோமர்கள் ஒளி நேர்மாறு வடிவங்கள் (optical antipodes) என்று வழங்கப்படுகின்றன. ஒரு நேர்மாறு வடிவத்தின் மூலக்கூறின் அமைப்பு, மற்றொன்றின் மூலக்கூறின் ஆடி உருவமாக அமைகிறது. நேர்மாறு படிவங்களில் ஒன்று தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வலப்புறமாக சுழற்றுகிறது. இது மற்றொன்று இடப்புறமாகச் சுழற்றும் அதே அளவு உள்ளது.

சமஅளவுள்ள வலஞ்சுழற்றும் மற்றும் இடஞ்சுழற்றும் அமைல் ஆல்கஹால்கள் கலக்கப்பட்டால் வீரியமற்ற அமைல் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. இது தளவிளைவுற்ற ஒளியினைப் பாதிப்பதில்லை. இவ் ஆல்கஹால் சம எண்ணிக்கையுள்ள வலக்கை மற்றும் இடக்கை ஐசோமர்களைப் பெற்றிருக்கிறது. அத்தகைய சேர்மங்களின் கலவைகளுக்கு சுழிமாய் கலவை (racemic) என்று பெயர்.

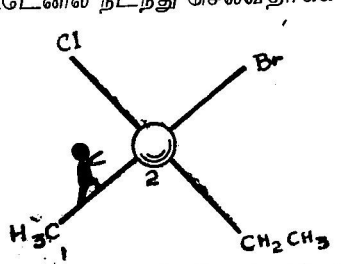
ஒரு நேர்மாறு வடிவங்கள் தளவிளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வலப்புறம் அல்லது இடப்புறம் சுழற்றுவதால் அவைகள் 'வலது ஐசோமர்' (right isomer) மற்றும் 'இடது ஐசோமர்' (left

isomer) என்றும் வழங்கப்படுகின்றன. உண்மையில், இத்தகைய பெயரிடும் முறை தவறு. ஏனெனில் சுழற்சியின் அளவு: திசை ஆகியவை கரைப்பானின் தன்மை, கரைசலின் pH மதிப்பு போன்ற பல காரணக் கூறுகளைச் சார்ந்துள்ளது. ஆடி உருவ ஐசோமர்களை அவற்றின் மூலக்கூறுகளின் அமைப்பிலிருந்து எளிதில் காண முடியும்.

ஒரு ஜோடி நாற்காலிகளைக் கற்பனை செய்துகொள்வோம். நாற்காலி A முன்பக்கத்தில் உடைந்த இடது காலைப் பெற்றிருக்கிறது. நாற்காலி B முன்பக்கத்தில் உடைந்த வலது காலைப் பெற்றிருக்கிறது. இப்பொழுது 'வலது' 'இடது' என்று நாம் கூறுவதெல்லாம், ஒரு பார்வையாளர் நாற்காலியில் அமர்ந்திருந்து நோக்குவதைப்போல் கற்பனை செய்வதால் ஏற்படுகிறது. ஒரு நாற்காலியின் கால்கள் உண்மையிலேயே 'வலது' மற்றும் 'இடது' என்று இருக்கமுடியாது. இவ்வாறு ஒரு பார்வையாளரை ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் அமைத்து சீர்மையற்ற பொருள்களை விளக்கும் நுட்பம் சமீபகாலத்தில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. வலஞ்சுழியாக அல்லது இடஞ்சுழியாகச் செல்லும் நீரோட்டத்தினையுடைய ஓர் ஆற்றின் கரைகளை இவ்வாறு விளக்குவது வழக்கத்தில் உள்ளது.

நேர்மாறு வடிவங்களில் ஒன்றின் அமைப்பும், உடைந்த நாற்காலியைப் போலவே 'இடது' அல்லது 'வலது' என்று இருப்பதில்லை. ஆனால் 'பார்வையாளர் நுட்பத்தினைப்' பயன்படுத்திக் கூறும்போது இவ்வாறு அமைப்பினைப் பெறுகிறது.

இதற்காக, ஒருவர் ஒரு நேர்மாறு வடிவத்தின் கார்பன் சங்கிலித் தொடரில் C (1)-லிருந்து C (2)-க்கு, 2-குளோரோ 2-புரோமோ ப்யூட்டேனில் நடந்து செல்வதாகக் கொள்வோம்.



2-குளோரோ-2-புரோமோ ப்யூட்டேன்

குளோரின் அணு நடப்பவரின் இடப்பக்கமும், புரோமின் அணு வலப்பக்கமும் உள்ளன. வலப்பக்கமுள்ளதை கிரேக்க எழுத்து σ என்றும், இடப்பக்கம் உள்ளதை கிரேக்க எழுத்து ρ என்றும் குறிப்போம்.

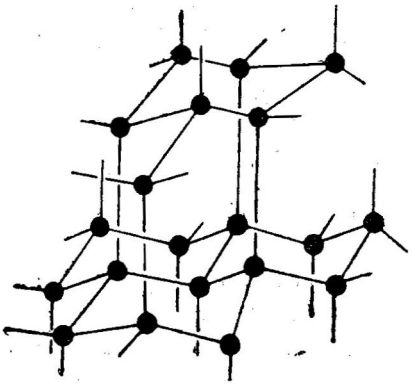
இவ்வாறு இன்னும் மற்ற சேர்மங்களிலும் ஒரு புறவெளி அமைப்பினை, அணுக்களின் இடங்களை ρ அல்லது σ என்று குறிப்பதன் மூலம் விளக்கலாம்: 2ρ-குளோரோ-2-புரோமோப் பூட்டேன் அல்லது 2-குளோரோ-2 σ-புரோமோ ப்பூட்டேன்.

இவ் விதி படம்–20-ல் உள்ள அமைல் ஆல்கஹாலின் ஆடி உருவ ஐசோமர்களுக்கு எளிதில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. (a) ஐசோமர் 2ρ-மெத்தில் ப்பூட்டனால்-1 என்றும், (b) ஐசோமர் 2σ-மெத்தில் ப்பூட்டனால்-1 என்றும் ஆகின்றன.

கொழுப்புச் சேர்மங்களில் உள்ள மூலக்கூறுகளில் கார்பன் அணு பிணைப்புகளின் நான்முகி அமைப்பினைப்பற்றிய வான்ட் ஹாஃபின் கோட்பாடு, பிரேகின் ஆய்வுகளின்மூலம் உறுதிப் படுத்தப்பட்டது. பிரேக் (Bragg) வைரப் படிகங்களின் வழியாக X-கதிர்கள் செல்வதை ஆராய்ந்தார். இவ் வாய்வு வைரத்தின் படிகக் கூட்டில் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் ஒரு நான்முகியின் மையத்திலும், மற்ற கார்பன் அணுக்கள் நான்முகியின் மூலைகளிலும் அமைந்திருப்பதைக் காட்டியது.

ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களின் புறவெளி அமைப்பினால் உண்டாகும் ஐசோமரிசம் புறவெளி ஐசோமரிசம் (spatial isomerism) அல்லது ஸ்டீரியோ ஐசோமரிசம் (stereo isomerism) என்று பெயர் பெறுகிறது.

ஒரு சேர்மத்தின் ஒரு மூலக்கூறில் இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் இருந்தால் இவ் வியற்பாடு சிக்கலானதாகி, ஸ்டீரியோ ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கையும் அதிகரிக்கிறது. மேலும், ஒளி நேர்மாறு வடிவங்களைத் தவிர மற்ற ஸ்டீரியோ ஐசோமர்களும் உண்டாவது சாத்தியமாகிறது.



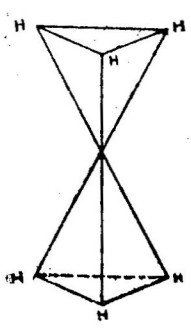
படம்-21. வைரத்தின் படிகக் கூடமைப்பு

ஸ்டீரியோ வேதியியல் கோட்பாடுகள் வேதியியல் அமைப்பின் கோட்பாடுகளுக்கு முரணாக இல்லை. N. செலின்ஸ்கி (N. Zelinsky) கீழ்க்கண்டவாறு கருத்துத் தெரிவித்தார். 'ஸ்டீரியோ வேதியியல் அடிப்படையில் அமைந்த

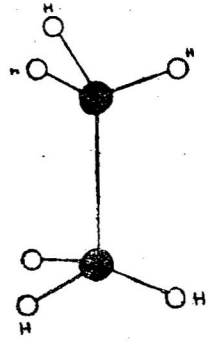
அமைப்பு வாய்பாடுகள் வேதியியல் அமைப்புக் கோட்பாட்டினுக்குத் தகுந்ததொரு விளக்கம் தந்து அதனை நிறைவுற்றதாக்குகிறது.'

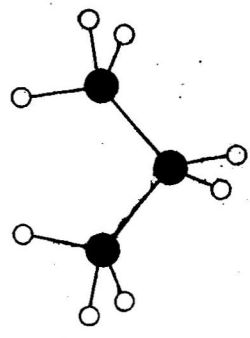
அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்புகளைப்பற்றிய அமைப்புக் கோட்பாட்டிற்கு மேலும் விளக்கம் தரும் வகையில் ஸ்டீரியோ வேதியியல் கோட்பாடு அஸ்திவாரமாக அமைந்தது.

கார்பன் பிணைப்பின் உருவமைப்பு அல்லது கார்பன் சங்கிலித் தொடரின் உருவமைப்பு (Carbon Chain Configuration) இரு கார்பன் அணுக்கள் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஈத்தேன் மூலக்கூறினை எடுத்துக்



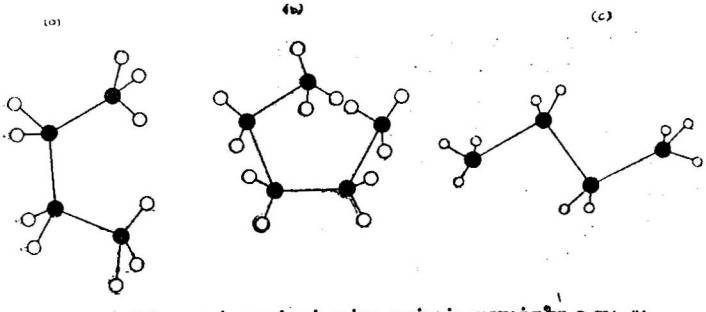
படம்-22. ஈத்தேன் மூலக்கூறின் வடிவ அமைப்பு





படம்-23. மூன்று கார்பன் அணுக்களுடைய சங்கிலித் தொடரின் அமைப்பு

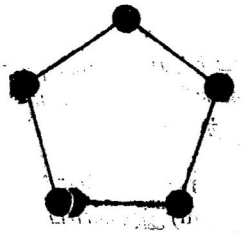
கொள்வோம். அவற்றின் ஒன்றின் ஒரு மூலை மற்றொன்றின் ஒரு மூலையுடன் இணைந்த ஒரு மையத்தைப் பெற்றுள்ள இரு நான்முகி



படம்-24. -நான்கு மற்றும் ஐந்து கார்பன் அணுக்களை உடைய சங்கிலித் தொடரின் வடிவமைப்பு.

a மற்றும் *b* -கொடுக்கிணைப்பு; *c* –தாறுமாறான பிணைப்பு

களைப் பெற்றுள்ளன. இரு நான்முகிகளின் மையங்களை இணைக்கும் ஒரு கோடு, இவற்றின் பொது உச்சமையத்தின் (vortex) வழியாகச் செல்கிறது (படம்–22). இதைப்போலவே மூன்று கார்பன் அணுக்கள் இணைந்துள்ள ஒரு சேர்மத்திற்கும் ஒரே உருவமைப்பு தான் உள்ளது (படம்–23). நான்கு அல்லது ஐந்து கார்பன் அணுக்கள் ஒரே தளத்தில் அமைந்துள்ள ஒரு சங்கிலித் தொட்டருக்கு இரண்டு உருவமைப்புகள் உள்ளன. ஒரு கொடுக்கிணைப்பு (chelate உருவமைப்பு (படம்–24 a-b) மற்றும் தாறுமாறான உருவமைப்பு (படம்–24c) ஆகியவை உள்ளன. ஆனால், கார்பன் அணுக்கள் ஒரே தளத்தில் அமையவில்லையெனக் கொண்டால் கிடைக்கும் அமைப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கிறது.

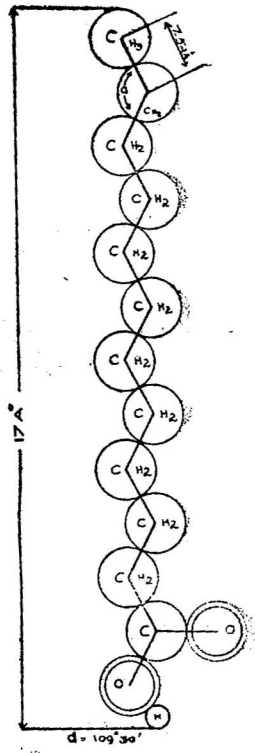


படம்-25. ஆறு கார்பன் அணுக்களை உடைய சங்கிலித் தொடரின் வடிவமைப்பு

எவ்வளவு நீளமுள்ள கார்பன் அணுவைப் பெற்றிருக்கும் சங்கிலித் தொடராலும் அதற்குத் தாறுமாறான உருவமைப்பு சாத்தியமாகிறது. ஐந்து கார்பன் அணுக்களுக்கு அதிகமுள்ள கார்பன் சங்கிலித்தொடர்க் கொடுக் கிணைப்பு (chelate) அமைப்பு இருப்பதற்கு வாய்ப்பில்லை. ஏனெனில், ஆறு கார்பன் அணுக்கள் ஒன்றையென்று புறவெளியில் தடைசெய்கின்றன (படம்–25). ஒரு இயல்பான கார்பன் சங்கிலித்தொடரில் அணுக்கள் ஒரு நேர்க்கோட்டில் அமையவில்லை.

இயல்பான அமைப்பினையுடைய, ஹைட்ரோகார்பன்கள், ஆல்கஹால்கள், அமிலங்கள் ஆகிய படிக அமைப்பினையுடைய கரிமச் சேர்மங்கள் நீண்ட, தாறுமாறான அமைப்பினையுடைய கார்பன் சங்கிலித்தொடர்களைப் பெற்றிருக்கின்றன. இவை சோதனை மூலமும் உறுதிப்படுத்தப் படுகின்றன.

உதாரணமாக, லாரிக்அமில (lauric acid) $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$, படிகங்களின் X-கதிர் ஆய்வுகள், இம் மூலக்



படம்-26. லாரிக் அமில மூலக்கூறின் அமைப்பு

கூறிலுள்ள கார்பன் அணுக்கள் தாறுமாறுக அமைந்துள்ளன. இவ்வாறு ஏற்படும் பிணைப்புகளுக்கு இடையேயுள்ள கோணம் 109°28′-க்கு, அருகில் உள்ளது. அதாவது வான்ட் ஹாஃபின் நான்முகி அமைப்பில் இணைதிறன் பிணைப்புத் திசைகளுக்கு இடையேயுள்ள கோணம். (படம்–26)

64. ஒற்றைப் பிணைப்புகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு (ச-பிணைப்புகள்) (Electronic Structure of Single Bonds) (ச-Bonds)

வேதியியல் பிணைப்பின் தன்மை கரிம வேதியியலில் மிக சிக்கலானப் பிரச்சினைகளில் ஒன்றாகும்.

கனிமச் சேர்மங்களில் இப்பிணைப்புகள் நிலைமின்னியல் கோட்பாடுகளின் (electrostatic theories) மூலம் வேதியியலில், எளிய முறையில், நன்கு விளக்கப்பட்டுள்ளன. பெர்சீலியஸின் (Berzelius) மின்வேதியியல் இரட்டைப்பண்பும், மின்னூற்பகுப்புச் சிதைவுக் கோட்பாடும் இன்றும் பொருத்தமாக உள்ளன. ஒத்த அணுக்களுக்கிடையே உள்ள பிணைப்புகள் உண்டாவதை விளக்கும் போது பல தடைகள் எதிர்ப்புகள் இருந்தன. இத்தகைய பிணைப்புகள் கரிம வேதியியலில் மிகுதியாக உள்ளன.

ஒத்தமுனைவுப் பிணைப்புகளின் (homoeopolar) எலெக்ட்ரான் அமைப்புப்பற்றிய லூயிஸ்-லாங்மியூர் (Lewis-Langmuir) கோட்பாடு, பொருளின் அமைப்பினைப்பற்றிய நமது அறிவை வளர்க்கும் மைல்கல்லாக அமைகிறது. இணையும் இரு அணுக்களுக்கிடையே ஒரு ஜோடி எலெக்ட்ரான்கள் அளிக்கப்பட்டு அவை சமமாகப் பகிர்ந்து கொள்ளப்படுவதால் ஒரு பிணைப்பு உண்டாகிறது.

இக் கருத்துகள் கரிம வேதியியலில் தற்காலத்திலும் பயனுள்ளவை.

சம வலுப்பிணைப்பின் (covalent bond) அமைப்பைப்பற்றிய நமது அறிவை நவீன இயற்பியலும் (Physics) பெரிதும் வளர்க்கிறது. ஒரு வேதியிய ஒற்றைப் பிணைப்பில் பங்குபெரும் எலெக்ட்ரான்கள் மிக அதிக வேகத்தில் செயல்படுகின்றன.

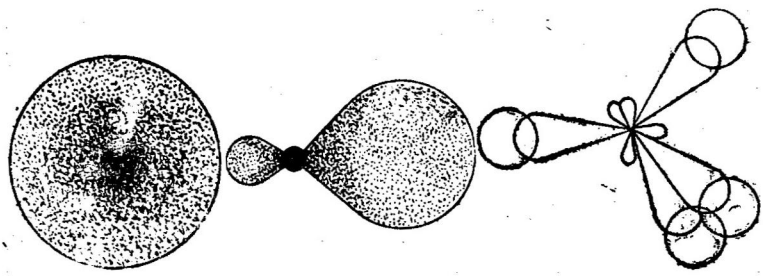
ஒளியூட்டப்பட்ட ஒரு கோளம் ஒரு திசையில் வேகமாக நகர்வதை நம்மால் காணமுடியும். அத்தகைய பொருள் வெவ்வேறு திசைகளில் ஒரு குறிப்பிட்ட கன அளவுக்குள் நகர்ந்தால் அக் கொள்ளளவு முழுவதும் ஒளியூட்டப்பட்டதுபோல் தோன்றுகிறது.

இத்தகைய ஒளி சமச்சீரற்ற அடர்த்தியையுடையது. எலெக்ட்ரான் அதிகமாக உள்ள இடங்கள் ஒளிபுகா இடங்களாகத் தோன்றுகின்றன. 'எலெக்ட்ரான் மேகம்' மற்றும் 'எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி' இவற்றைக் காட்டுவதற்கு இது ஒரு எளிய அமைப்பாகும்.

பொருளின் அமைப்பைப்பற்றிய தற்காலக் கருத்துகளின் அடிப்படையில் எளிய கரிம மூலக்கூறுகளில் உள்ள வேதிப் பிணைப்புகளை நாம் எவ்வாறு விளக்கமுடியும்?

பொருளின் அமைப்பைப்பற்றிய முற்காலக் கருத்துகளை நவீன பௌதிகம் எவ்வாறு நிச்சயப்படுத்துகிறது?

வேதியியல் பிணைப்புகளின் கோட்பாட்டிலிருந்து வருவிக்கப்பட்ட முடிவுகளினால் கரிம வேதியியல் வல்லுநர்களுக்கு அளிக்கப்பட்ட புதிய, பயனுள்ள கருத்துகள் யாவை?



படம்-27. ஹைட்ரஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் மேகம்

படம்-28. கார்பன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் மேகம்

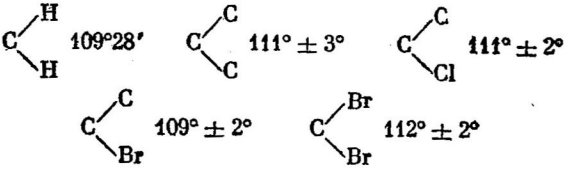
படம்-29. மீத்தேன் மூலக்கூறின் அமைப்பு

ஹைட்ரஜன் அணுவிலுள்ள ஒரே எலெக்ட்ரான் அணுக்கருவை (புரோட்டான்) சுற்றி, ஒரு வட்டமான எலெக்ட்ரான் மேக கோளத்தை உருவாக்குகிறது.

எனினும், மிக எளிய அணுக்களில் மட்டுமே எலெக்ட்ரான் கோளம் உள்ளது. ஒரு கார்பன் அணுவில் 6 எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. அவற்றில் வெளிகோளப் பாதையிலுள்ள 4 எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமே சம வலுப்பிணைப்பில் பங்கு பெறுகின்றன.

கரிம வேதியியலின் அடிப்படைக் கோட்பாடுகளின்படி மீத்தேன் மற்றும் பல பூரித ஹைட்ரோகார்பன்களில் இந்த நான்கு எலெக்ட்ரான் மேகங்களும் சமானமானவை. அவை சமச்சீரற்ற அமைப்பினைப் பெற்றிருக்கின்றன (படம்-28). மேலும்

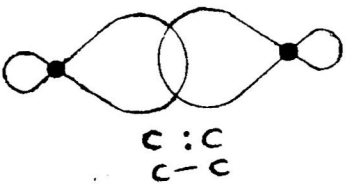
இவை கார்பன் அணுக்கருவைச் சுற்றி 109° 28′ கோண அளவில் சீராக அமைக்கப்பட்டிருக்கின்றன (படம்-29). அணுக்களிடையேயுள்ள கவர்ச்சி அல்லது வெறுப்பு இவற்றுக்கேற்ப கார்பன் இணைதிறன் கோணங்கள் சிறிது வேறுபடுகின்றன.



இணைதிறன் பிணைப்புகளுக்கிடையேயுள்ள கோணங்கள் குறுகிய அளவு தனிமங்களின் தன்மைக்கேற்ப மாறுகின்றன.

பௌதிக முறைகளின் (X-கதிர் ஆய்வுகள் முதலியன) மூலம் அணுக்களுக்கிடையே உள்ள தனிப்பட்ட தூரங்களை கணக்கிடுவது சாத்தியமாகிறது. (ஆங்க்ஸ்ட்ராம் அலகில்; $1\ \text{Å} = 1 \times 10^{-8}$ செ.மீ.)

மீத்தேன் மூலக்கூறில், ஹைட்ரஜன் மற்றும் கார்பன் எலெக்ட்ரான்கள், அவற்றின் கோளப்பாதை வழியே செல்லும் போது இவ் விரு தனிமங்களின் அணுக்கருக்களிலுல் வெவ்வேறு அளவுக்குக்கவரப் படுகின்றன என்னும் கருத்தின் அடிப்படையில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும், கார்பன் அணுவும் பிணைக்கப் பட்டுள்ளன. எலெக்ட்ரான் மேகங்கள் பகுதியளவு மேற் பொருந்துகின்றன. இக் கருத்தே C—C ஒற்றைப் பிணைப்புக்கும் பொருந்துகிறது (படம்-30). இவ் வகை வேதிப்பிணைப்புகள் σ-பிணைப்புகள் (சிக்மா) என்று வழங்கப் படுகின்றன.

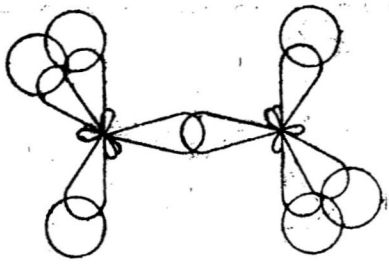


படம்-30.
C—C சிக்மா பிணைப்பு

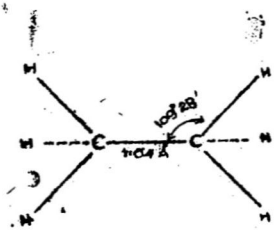
ஈத்தேன் மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு படம்-31-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஈத்தேனில் ஆறு C—H σ-பிணைப்புகளும், ஒரு C—C σ-பிணைப்பும் இருப்பது அறியப்படுகிறது.

அமைப்பு வாய்பாடுகளில் ஒற்றைப் பிணைப்புகள் தங்களின் வட்டப்பாதையில் சுழலும் ஒரு ஜோடி எலெக்ட்ரான்களால் உண்டாக்கப்படுகிறது.

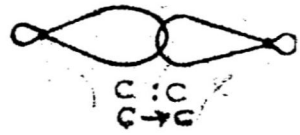
இருவேறு அணுக்கள் இணையும்போது, இணைதிறன் எலெக்ட்ரான் இணையின் எலெக்ட்ரான் மேகங்கள் அதிக எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் உள்ள தனிமத்தை நோக்கி இடம் பெயறுகிறது. இதனை ஒரு அம்புக்குறியிட்டுக் காட்டலாம் (படம்–32).



வேதிப்பிணைப்பைப் பற்றிய தற்காலக் கருத்துகள் இணைதிறன் திசைகளைப்பற்றிய கரிம



படம்-31. ஈத்தேன் மூலக்கூறின் அமைப்பு



படம்-32. இணைதிறன் எலெக்ட்ரான் இணையின் எலக்ட்ரான் மேகங்களின் இடப்பெயர்ச்சி

வேதியியல் கருத்துகளுடன் ஒத்திருக்கிறது. இத்துடன் இணைதிறன் கோணங்கள், ஒற்றைப் பிணைப்பின் வட்டச்சீர்மை, இப் பிணைப்பைச் சுற்றி தடையற்ற சுழற்சி ஆகியவையும் இக் கருத்துகளுடன் ஒத்திருக்கின்றன.

எலெக்ட்ரான் கோட்பாடுகள் அமைப்புக் கோட்பாட்டினை விரிவாக்கியது. ஹாலஜன் அமிலங்களில் இது நன்கு விளக்கப் படுகிறது. நிறைவுறு சேர்மங்கள், அரோமாடிக் சேர்மங்கள் ஆகியவற்றிலும் இது நன்கு புலனாகிறது.

நிறைவுறு ஆல்கஹால்கள்
(Unsaturated Alcohols)

நிறைவுறு ஹைட்ரோ கார்பன்களின் வரிசையில், சேர்மங்களின் C_nH_{2n} என்ற வாய்பாட்டில் ஒரு ஹைட்ரஜனை ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியினால் பதிலீடு செய்தால் நிறைவுறு ஆல்கஹால்கள் (unsaturated alcohols) உண்டாகின்றன.

65. அல்லில் ஆல்கஹால் (Allyl Alcohol)

நிறைவுறு ஆல்கஹால்கள் வரிசையில் மிக எளிய சேர்மம் வைனில் ஆல்கஹால் (vinyl alcohol) $CH_2=CH(OH)$ என்று தோன்றும். ஆனால், உண்மையில் இரட்டைப் பிணைப்பின்மூலம் மற்றொரு கார்பனுடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஆல்கஹால்கள் மிக அரிதாக, விதிவிலக்குகளாக உள்ளன. இவ் வகை ஆல்கஹால்கள் உண்டானவுடன் ஒரு ஐசோமர் மாற்றத்துக்கு உள்படுகின்றன. எனவே $CH_2=C(OH)-$ என்னும் தொகுதி உண்டாகும்போது அது CH_3-CO- என்னும் தொகுதியாக இடமாற்றம் அடைகிறது [எல்டிகாஃப் விதி – Eltekov's Rule]. எனவே, வைனில் ஆல்கஹாலுக்கு, $CH_2=CH(OH)$ பதிலாக அசிட்டால்டிஹைடு $CH_3-C(=O)-H$ உண்டாகிறது.

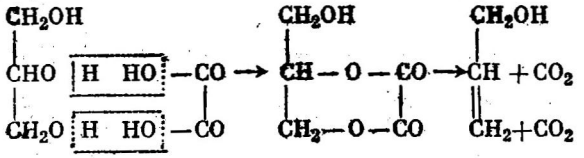
நிறைவுறு ஆல்கஹால்களில் மிக எளிய சேர்மம் அல்லில் ஆல்கஹால், $CH_2=CH-CH_2OH$ ஆகும் (ஜெனீவா முறைப்படி இது புரோப்பீன் 1-ஆல்-3).

அல்லில் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அக்ரிலிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இவ் வினை அல்லில் ஆல்கஹாலின் அமைப்பினை உறுதிப்படுத்துகிறது:

$$CH_2=CH-CH_2-OH \xrightarrow{+O_2} \underset{\text{அக்ரிலிக் அமிலம்}}{CH_2=CH-COOH}$$

அல்லில் ஆல்கஹால் ஒரு நீர்மம் (கொதிநிலை 97°). கார நெடியுடையது; நீரில் எளிதில் கரையும்.

மரத்தை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடிக்கும்போது உண்டாகும் பைரோலிக்னியஸ் திரவத்தில் (pyroligneous liquor) அல்லில் ஆல்கஹால் உள்ளது. கிளிசராலை, ஃபார்மிக் அல்லது ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தி அது தயாரிக்கப்படுகிறது. ஒரு எஸ்டர் இடைச் சேர்மமாகக் கிடைக்கிறது. சூடுபடுத்தினால் இது சிதைந்து கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு வெளியேறுகிறது.



அல்லில் ஆல்கஹாலின் வேதிவினைகள், அதிலுள்ள ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி, இரட்டைப்பிணைப்பு இரண்டுக்கும் உரியதாக உள்ளன.

சான்றாக, அல்லில் ஆல்கஹாலை பாஸ்ஃபரஸ் டிரை குளோரைடு அல்லது டிரை புரோமைடுடன் வினைப்படுத்தினால் முறையே அல்லில் குளோரைடு, $CH_2=CH—CH_2Cl$ அல்லது அல்லில் புரோமைடு, $CH_2=CH—CH_2Br$ ஆகியவை உண்டாகின்றன. பலபடியாக்கல் வினை (Polymerization), அல்லில் ஆல்கஹாலில் உள்ள இரட்டைப் பிணைப்பினால் ஏற்படும் வினைக்கு ஓர் உதாரணமாகும்.

66. வைனில் ஆல்கஹால் மற்றும் அதன் பெறுதிகளின் பாலிமர்களிலிருந்து கிடைக்கும் பிளாஸ்டிக்குகள்

வைனில் ஆல்கஹால் பெரிதும் நிலையற்றதாயிருந்தாலும், அதன் பெறுதிகள் மிக எளிதில் பாலிமர்களைக் கொடுக்கின்றன. இப் பாலிமர்கள் தொழில் துறையில் பல பயன்களை உடையவை.

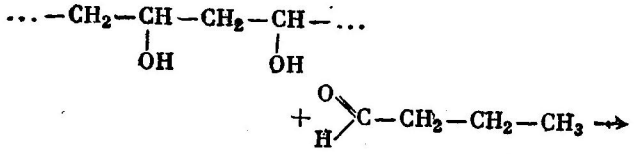
பாலிவைனில் அசிட்டேட் எஸ்ட்டரை கார நீராற்பகுத்து (Saponification) பாலிவைனில் ஆல்கஹால் பெருமளவு தயாரிக்கப்படுகிறது. பாலிவைனில் அசிட்டேட் ஆல்கஹால் கரைசலில் பாலிவைனில் ஆல்கஹாலின் ஒரு எஸ்ட்டராகும்.

இத்தகைய எஸ்ட்டர் நீராற் பகுப்புவினை அமிலங்கள் (HCl, H_2SO_4 அல்லது காரங்களால் நிகழ்த்தப்படுகின்றன.

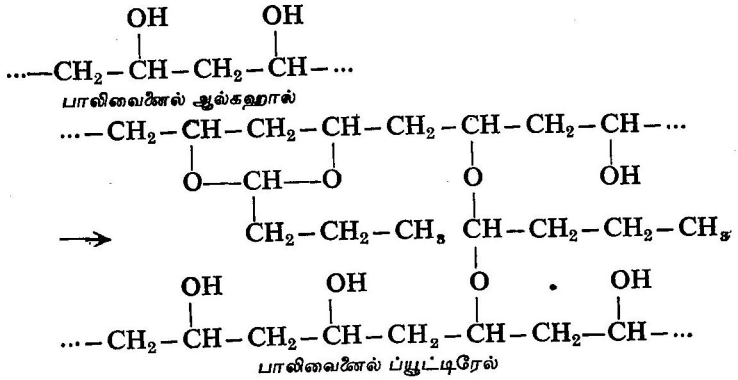
$$\cdots—CH_2—\underset{\displaystyle O—CO—CH_3}{\underset{|}{CH}}—\!\!\!—\!\!\!—\!\!\!

ஆல்கஹால், மற்றும் ஆல்டிஹைடுகளுக்கு இடையே நிகழும் வினையில் உண்டாகும் வினைபொருள்கள் பசைபோன்ற பொருள்கள். எனவே பலவித பசைகளாகவும், மின்காப்புப் பொருள்களாகவும் பயன்படுகின்றன.

பாலிவைனில் ஆல்கஹாலுக்கும், ப்யூட்டிரால்டிஹைடுக்கும் இடையே நிகழும் வினையில், பாலிவைனில் ப்யூட்டிரேல் (Polyvinyl butyral) உண்டாகிறது.



ப்யூட்டிரால்டிஹைடு



பாலிவைனில் ஆல்கஹால்

பாலிவைனில் ப்யூட்டிரேல்

பாலிவைனில் ப்யூட்டிரேல் எல்லாவகைப் பசைகள் மற்றும் கார்கள், ஆகாயவிமானங்கள் ஆகியவற்றின் பாதுகாப்புக் கண்ணாடிகளுக்கிடையேயுள்ள பசைகள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

பாலிஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள்
(Polyhydroxy Alcohols)

டைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் அல்லது கிளைக்கால்கள்
(Dihydroxy Alcohols or Glycols)

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோ கார்பன்களில் உள்ள இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்தால் டைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் அல்லது கிளைக்கால்கள் கிடைக்கின்றன.

67. கிளைக்கால்களின் அமைப்பு, ஐசோமரிசம், பெயரிடும் முறை (Structure Isomerism and Nomenclature of Glycols)

டைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்களின் முதல் சேர்மம் கிளைக்கால் 1856-ல் உர்ட்ஸ் (Wortz) என்பவரால் டைகுளோரோ ஈத்தேன் நீராற்பகுத்துப் பெறப்படுகிறது.

இதன் அமைப்பு கீழ்க்கண்டவாறு கொடுக்கப்படுகிறது.

$$\begin{matrix} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ OH\ OH \end{matrix} \quad \text{அல்லது} \quad CH_2(OH) = CH_2(OH)$$

1861-ல் பட்லராஃப் (Butlerov), மெத்திலீன் அயோடைடை நீராற்பகுத்து மிக எளிய டைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால், கிளைக்காலைத் தயாரித்தார்.

$$CH_2I_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HI + H_2C\begin{matrix} OH \\ \diagup \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$$

இவ் வகை கிளைக்கால்கள் தனித்த நிலையில் இருப்பதில்லை. அவை உண்டானவுடன் நீரை இழந்து ஆல்டிஹைடுகளையும், கீட்டோன்களையும் கொடுக்கின்றன.

$$CH_2(OH)_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{ஃபார்மால்டிஹைடு}}{HCHO}$$

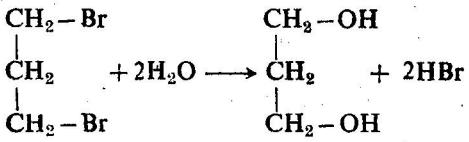
இப் பண்பு கரிமச் சேர்மங்கள் எல்லாவற்றுக்கும் பொதுவான பண்பாகும்: கார்பன் அணு ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை மட்டுமே பெற்றிருக்கமுடியும். இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் ஒரே கார்பன் அணுவுடன் இணைந்திருக்கும் சேர்மங்கள் பெரிதும் நிலையற்றவை. நீரை இழந்து சிதைந்து விடுகின்றன.

புரோப்பேன் மூலக்கூறில் இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளை இணைப்பதால் இரு டைஹைட்ராக்சில் ஆல்கஹால் ஐசோமர்கள் கிடைக்கின்றன.

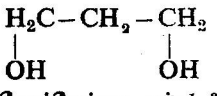
$$\underset{\text{புரொப்பிலீன் கிளைக்கால்}}{\begin{matrix} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad\quad | \quad\ | \\ \quad\quad OH\ OH \end{matrix}} \qquad \underset{\text{டிரைமெத்திலீன் கிளைக்கால்}}{\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ OH \quad\quad OH \end{matrix}}$$

வெவ்வேறு கார்பன் அணுக்களுடன் ஹாஜலன் அணுக்கள் இணைந்திருக்கும் ஹாலஜன் பெறுதிகளிலிருந்து இக் கிளைக்கால்களை

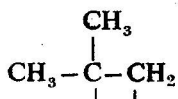
தயாரித்து அவற்றின் அமைப்பு வாய்பாடுகள் உறுதிப்படுத்தப் படுகின்றன. சான்றாக, டிரைமெத்தின் புரோமைடை, பொட் டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் முன்னிலையில் நீருடன் கொதிக்க வைத்து டிரைமெத்திலீன் கிளைக்கால் பெறப்படுகிறது.



அநேகமாக, பல டைஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்கள், ஒலி ஃபீன்களிலிருந்து பெறப்பட்ட டைஹாலஜன் சேர்மங்களை நீராற் பகுத்துத் தயாரிக்கப்பட்டதால், நிறையுரு ஹைட்ரோகார்பன் களின் அடிப்படையில் இவ் வகை டைஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால் களின் பெயர்கள் அளிக்கப்பட்டன. இவற்றுக்குச் சான்றாக, எத்திலீன் கிளைக்கால் மற்றும் ஐசோப்யூட்டிலீன் கிளைக்கால் ஆகியவை குறிப்பிடப்படுகின்றன. ஜெனீவா பெயரிடும் முறை யில் டைஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்களின் பெயர்கள், மோனோ ஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்களின் பெயரிடுவதைப் போலவே அளிக்கப்படுகின்றன. ஆனால், இப் பெயர்கள் டைஆல் (diol) என்று முடிகின்றன. ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளின் இடங்களும் எண்ணிக்கையிட்டுக் குறிக்கப்படுகின்றன.



புரோப்பேன்டைஆல்-1,3



2-மெத்தில் புரோப்பேன்டைஆல்-1,2
(ஐசோப்யூட்டிலீன் கிளைக்கால்)

68. கிளைக்கால்களின் பௌதிக வேதிப்பண்புகள் (Physical and Chemical properties of Glycols)

பெரும்பாலான கிளைக்கால்கள் பாகுபோன்ற, நிறமற்ற, குறைந்த அளவு ஆவியாகும் தன்மையுள்ள நீர்மங்கள். அவை நீர், ஆல்கஹால் இவற்றில் கரைகின்றன. அவற்றில் பெரும் பாலானவை இனிய ருசியுடையவை. ஆனால், சில சேர்மங்கள் கசப்பு ருசியுடையவை.

கிளைக்கால்கள் உயர்ந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கின்றன. அவற்றை ஒத்த மோனோ ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்களைவிட அதிக ஒப்பு அடர்த்தியைப் பெற்றிருக்கின்றன. எத்தில்

ஆல்கஹால் 78°-ல் கொதிக்கிறது. அதன் ஒப்பு அடர்த்தி 0·806. ஆனால், எத்திலீன் கிளைக்கால் 197°-ல் கொதிக்கிறது. அதன் ஒப்பு அடர்த்தி 1·109 ஆகும்.

மோனே ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் பங்கு பெறும் எல்லா வினைகளிலும் கிளைக்கால்கள் ஈடுபடுகின்றன. ஆனால், இவற்றில் உள்ள முக்கிய வேறுபாடு ஒன்று அல்லது இரண்டு ஆல்கஹால் தொகுதிகளையும் வினையில் பங்குபெறச் செய்யலாம். இதனால் கிளைக்கால்கள் இருவகைப் பெறுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. அவை மோனே மற்றும் டை பெறுதிகளாகும்.

உலோக சோடியம் கிளைக்காலுடன் வினைப்பட்டு கிளைக்கொலேட்டுகளைக் கொடுக்கின்றது:

$CH_2(OH)-CH_2(ONa)$ மற்றும் $CH_2(ONa)-CH_2(ONa)$

கிளைக்காலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு ஆல்கஹாலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவைவிட எளிதில் பதிலிடப்படும் தன்மையுடையது.

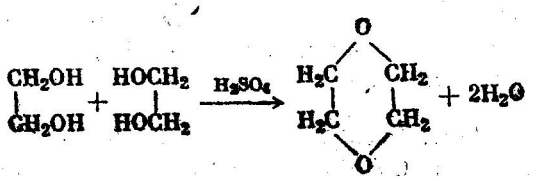
கிளைக்கால்களில் உள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் மோனே ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்களில் உள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைப் போல ஹாலஜன் அணுக்களால் பதிலிடப்படுகின்றன.

கிளைக்காலுடன் குளோரின் வினைப்பட்டு கீழ்க்கண்ட சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றது.

$CH_2(OH)-CH_2Cl$ மற்றும் CH_2Cl-CH_2Cl

எத்திலீன் குளோரோ ஹைட்ரின் — எத்திலீன் டைகுளோரைடு

A. ஃபவோர்ஸ்கி (A. Favorsky) காட்டியபடி எத்திலீன் கிளைக்காலைச் சிறிதளவு சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் இரு மூலக்கூறு எத்திலீன் கிளைக்கால் இணைந்து நீர் நீக்கப்பட்டு டையாக்ஸேன் (dioxane) என்னும் ஒரு வளைய ஈத்தர் கிடைக்கிறது.



டைஎத்திலீன் ஈத்தர்
(1, 4-டையாக்ஸேன்)

டையாக்ஸேன் 101·2°-ல் கொதிக்கும் ஒரு நீர்மம். இதன் அதிக அளவு கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது நீர், மற்றும் பல கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையும்.

எத்திலீன் கிளைக்கால் $\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ |\quad\quad |\\ OH\quad\quad OH\end{matrix}$, பெருமளவு தொழில் துறையில் கிளிசராலுக்குப் (Glycerol) பதிலாகப் பயன்படுகிறது. சிறப்பாக, நீர் உறைதலைத் தடுக்கும் பொருள்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. குளிர்காலங்களில் மோட்டார்கார் ரேடியேட்டர்கள் மற்றும் எந்திரத் துப்பாக்கிகள் ஆகியவற்றில் இவை உறைதலைத் தடுக்கும் பொருள்களாகப் பயன்படுகின்றன.

எத்திலீன் கிளைக்கால் ஹைட்ராலிக் தடைத் திரவங்களில் முக்கியப் பகுதிப் பொருளாகவும், பிளாஸ்டிக்குகளைப் பெருமளவு தயாரிக்கவும் பயன்படுகின்றன.

எத்திலீன் கிளைக்கால் எஸ்டர்கள் அரக்கைப் (lacquers) பெருமளவு தயாரிக்கக் கரைப்பான்களாகப் பயன்படுகின்றன.

எத்திலீன் ஆக்ஸைடு (ethylene oxide) 1858-ல் எத்திலீன் குளோரோ ஹைட்ரினை ஆல்கஹாலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் வினைப்படுத்தி உர்ட்ஸ் (Wurtz) எத்திலீன் ஆக்ஸைடைத் தயாரித்தார்:

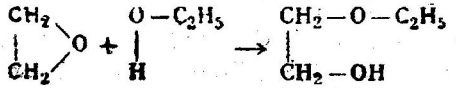
$$\begin{matrix}CH_2 - O\\ |\\ CH_2 - \end{matrix}\begin{matrix}H\\ \\ Cl\end{matrix} + KOH \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!O + KCl + H_2O$$

எத்திலீன் மற்றும் தாழ்ந்த ஒலிஃபீன்களைக் காற்றில் 150-350° வெப்பநிலையில் ஆவி நிலைமையில் சில்வர் அல்லது கோல்டு வினை வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து வாணிபத்தில் எத்திலீன் ஆக்ஸைடு பெறப்படுகிறது.

$$2CH_2 = CH_2 + O_2 \longrightarrow \begin{matrix}2CH_2 - CH_2\\ \diagdown\quad\diagup\\ \quad O\end{matrix}$$

எத்திலீன் ஆக்ஸைடு ஒரு வாயு. இது 10·7°-ல் கொதிக்கும் ஒரு திரவமாகச் சுருங்குகிறது. நீருடன் சூடுபடுத்தினால் எத்திலீன் ஆக்ஸைடு, எத்திலீன் கிளைக்காலாக மாறுகிறது. அது அசிட்டால் டிஹைடின் ஒரு ஐசோமராகும்.

எத்திலீன் ஆக்ஸைடு மிக்க வீரியமுள்ள சேர்மம். ஆய்வுச் சாலைகளிலும், தொழிற்சாலைகளிலும் தொகுப்பு முறைகளில் பயனுகிறது. சான்றாக, சிறிதளவு சல்ஃப்யூரிக் அமில வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஆல்கஹால்களுடன் இணைந்து கிளைக் கால் மோனோ ஈத்தர்களைக் கொடுக்கிறது:



இத்தகைய மோனோ ஈத்தர்களும், கிளைக்கால் கலப்பு ஈத்தர் களும் செல்லோ சால்வுகள் என்று வழங்கப்படுகின்றன. இவை நைட்ரோ செல்லுலோஸ் தயாரிப்பதற்குக் கரைப்பான்களாகப் பயன்படுகின்றன.

எத்திலீன் ஆக்ஸைடின் பல மூலக்கூறுகளை அலிஃபாடிக் மற்றும் அரோமாடிக் ஆல்கஹால்களுடன் சேர்த்து மிக்க பயனுள்ள சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இக் கூடுதல் சேர் மங்கள் புறப்பரப்பு வினைப்பொருள்களாகப் பயன்படுகின்றன. அவை முனைவற்றக் கழுவுப் பொருள்களைத் (detergents) தயாரிக்க உதவுகின்றன. இக் கழுவுப்பொருள்கள் கடல் நீரிலும் வீரிய முள்ளவை.

டிரைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் அல்லது கிளிசரால்கள் (Trihydroxy Alcohols or Glycerols)

டிரைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்கள் மூன்று ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. அவை கிளிசரால்கள் எனவும் வழங்கப்படுகின்றன. இவ் வகையைச் சேர்ந்த முதல் சேர்மம் கிளிசரால் அல்லது கிளிசரின் (glycerine) ஆகும். இது மிகவும் முக்கியமான சேர்மமாகும்.

69. கிளிசரால் (Glycerol)

கிளிசராலின் மூன்று ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளும் ஹால ஜனால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படுகின்றன. அது மூன்று வகை உலோகப் பெறுதிகளைக் (கிளிசரேட்டுகள்) கொடுக்கின்றது. இவ் வினைகள் கிளிசராலின் அமைப்பை $C_3H_8O_3$ உறுதிப்படுத்து கின்றன. எனவே, இதன் மூலக்கூறு மூன்று ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றது. $C_3H_5(OH)_3$. ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதி மட்டுமே

இணைந்திருக்க முடியுமாதலால் கிளிசராலின் அமைப்புக் கீழ்க் கண்டவாறு தரப்படுகிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ \quad | \quad\quad | \quad\quad | \\ \quad OH \quad\; OH \quad OH \end{array}$$

புரோப்பேன் மூலக்கூறிலுள்ள மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களை மூன்று ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளால் இடப்பெயர்ச்சி செய்து கிளிசரால் பெறப்படுகிறது. ஜெனீவா பெயரிடும் முறைப்படி அதன் பெயர் புரொப்பேன்டிரை ஆல்-1, 2, 3, ஆகும்.

கிளிசரால் 1783-ல் K. ஷீலே (K. Scheele) என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. அவர் ஆலிவ் எண்ணெயை (olive oil) லெட் ஆக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தினால் ஓர் இனிய சுவையுள்ள பொருள் உண்டாவதைக் கண்டறிந்தார். அதே பொருளை வேறு பல கொழுப்பு எண்ணெய்களிலிருந்தும், திண்ம கொழுப்புப் பொருள்களிலிருந்தும் பெறமுடியும் என்று அவர் காட்டினார்.

மெழுகுவர்த்தித் தயாரிக்கும் தொழிற்சாலைகள், மற்றும் சோப்புத் தொழிற்சாலைகள் ஆகியவற்றில் கொழுப்புப் பொருள்களிலிருந்து கிளிசரால் தயாரிக்கப்படுகிறது. சோடியம் சல்ஃபைட்டின் முன்னிலையில் சர்க்கரைப் பொருள்களைக் கொதிக்கச் செய்தும் இது தயாரிக்கப்படுகிறது. தற்போது அதனைத் தயாரிப்பதற்கு ஒரு தொகுப்பு முறையும் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. பெட்ரோலியம் சிதைவு வாயுக்களிலிருந்து பெறப்பட்ட புரொப்பிலீனிலிருந்து இது இம் முறையில் பெறப்படுகிறது.

கிளிசரால் இனிய சுவையுடைய பாகுபோன்ற திரவம். (அதன் ஒப்பு அடர்த்தி 1·26). அது 290°-ல் கொதிக்கிறது. நீரில் எல்லா விகிதங்களிலும் கலக்கும். நீர்க்கும் தன்மையுடையது.

படிக கிளிசராலைப் பெறுவதற்கு, கிளிசராலை 0°-க்குக் குளிரச் செய்யவேண்டும். அல்லது படிகமாதலைத் தூண்டுவதற்கு ஒரு கிளிசரால் படிகத்தினை அதனுடன் சேர்த்தல் வேண்டும். அதன் உருகுநிலை 17°.

நீர்க்கும் தன்மையுடையதால், கிளிசரால் அதனுடன் சேர்ந்திருக்கும் பொருள்களை உலராமல் தடுக்கிறது. இதனால் அலங்காரப் பொருள்களைத் தயாரிக்கவும், தோல் பதனிடும் தொழிலிலும், துணிகள் தொழிற்சாலைகளிலும், நூலிழைகளைத் தொய்யும் தன்மையுடையதாக்கவும், மிருதுவாக்கவும் பயன்

படுத்தப்படுகின்றது. அதில் கணிசமான அளவு புகையிலைத் தொழிற்சாலையிலும், உறைதலைத் தடுக்கும் பொருள்களைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

தயாரிக்கப்பட்ட கிளிசராலில் பெருமளவு நைட்ரோ கிளிசரின் மற்றும் கிளிசரால்-தேலிக்ரெசின் ஆகியவற்றைப் பெருமளவு உண்டாக்குவதற்கு உபயோகப்படுகிறது. தேலிக்ரெசின் கிளிப்டால்கள் (glyptals) என்னும் பிளாஸ்டிக்குகளைத் தயாரிக்க உதவுகின்றன. கிளிப்டால்கள் மின்பொறியியல் துறைகளில், சிறப்பாக மைக்கா காப்பான்களை, மைகனைட்டிகள் (micanites) எனப்படும் பொருள்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன.

அதிகமாக ஒட்டும் தன்மையுள்ள, வெப்பத்தைக் காக்கும் திறனுள்ள, உருகும் தன்மையற்ற, அதிக மின்கோடு புக ஊடக எண்ணைப் (Dielectric constant) பெற்ற கிளிப்டால்கள் (glyptals) அதிக மின்னழுத்தமுள்ள மின்பொறிகளில் பயனுகின்றன. அதிக அளவு கிளிசரால் தேலிக்ரெசின்கள், மின்சார பல்புகளின் அடிப்பக்கத் திருகுகளுக்குத் தேவையான சிமெண்ட் தயாரிப்பதற்கும், அரக்கை (lacquers) பெருமளவு தயாரிப்பதற்கும் பயனுகின்றன.

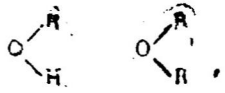
70. பாலிஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்கள் (Polyhydroxy Alcohols)

ஒரு மூலக்கூறில் அதிக ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளையுடைய ஆல்கஹால்களும் உள்ளன. சான்றாக, டெட்ராஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால், எரித்ரைட் $C_4H_6(OH)_4$ நான்கு ஸ்டீரியோ ஐசோமர்களாக உள்ளது. பல்வேறு பென்டிடால்கள் (pentitols) $C_5H_7(OH)_5$ மற்றும் ஹைக்ஸிடால்கள் ($C_6H_8(OH)_6$ ஆகியவையும் பல ஸ்டீரியோ ஐசோமர்களை உண்டாக்குகின்றன.

D-சார்பிடால், D-மேனிடால் மற்றும் டுல்சிடால் ஆகியவை கார்போஹைட்ரேட்டுகள் பகுதியில் விளக்கப்படுகின்றன.

ஈத்தர்களும், எஸ்ட்டர்களும் (Ethers and Esters)

ஆல்கஹால் மூலக்கூறில் ஒரு ஹைட்ராக்சில்தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை ஆல்க்கைல் உறுப்பினால், R', பதிலீடு செய்து ஈத்தர்கள் அல்லது எஸ்ட்டர்கள் பெறப்படுகின்றன.



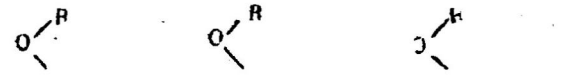
ஆல்கஹால்கள் ஈத்தர்கள் அல்லது எஸ்ட்டர்கள்

R′ உறுப்பின் தன்மைக்கேற்றவாறு (R எப்பொழுதும் ஒரு ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பாகும்), மூன்று வகை சேர்மங்களை வேறுபடுத்திக் காட்டலாம்.

(1) ஈத்தர்கள் (R′ ஒரு ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பு)

(2) கனிம அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்கள் (R′-ஒரு கனிம அமில உறுப்பு: NO_2, NO, SO_3H முதலியன);

(3) கரிம அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்கள் (R′-ஒரு கரிம அமில உறுப்பு).



ஹைட்ரோ கார்பன் உறுப்பு. ஈத்தர்

கனிம அமில உறுப்பு கனிம அமில எஸ்ட்டர்

கரிம அமில உறுப்பு கரிம அமில எஸ்ட்டர்

கனிம அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்கள்
(Esters of Inorganic Acids)

71. கனிம அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் பண்புகளும்

ஆல்கஹால்கள் அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு, அமில ஹைட்ரஜன் ஆல்கஹால் உறுப்பால் பதிலிடப்படுகிறது.

$$C_2H_5-\boxed{OH+H}-O-NO_2 \rightleftarrows C_2H_5-O-NO_2 + H_2O$$

கிடைக்கும் சேர்மங்கள் எஸ்ட்டர்கள் என்று வழங்கப்படுகின்றன. கீழ்க்கண்ட சில சேர்மங்கள் எஸ்ட்டர்களுக்குச் சில எடுத்துக்காட்டுகளாகும்:

எத்தில் நைட்ரைட் எத்தில் நைட்ரேட்

மெத்தில் சல்ஃபேட் (மெத்தில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம்) டைமெத்தில் சல்ஃபேட்

எஸ்ட்டர்களை, வேறு பல முறைகளிலும் தயாரிக்கலாம். உதாரணமாக, உப்புகளை ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் வினைப் படுத்திப் பெறமுடியும்.

$$C_2H_5-\boxed{I+Ag}-ONO \longrightarrow C_2H_5-ONO + AgI$$

ஓர் ஆல்கஹாலும், ஓர் அமிலமும் வினைப்பட்டு எஸ்ட்டர் உண்டாகும் வினை ஒரு சமப்படுத்தப்பட்ட மீளும் வினையாகும்.

அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் நீர் நீக்கியாகப் பயன்படுத்தப் படுகிறது. கிடைக்கும் எஸ்ட்டர் வினைக் கலவையிலிருந்து காய்ச்சி வடித்து நீக்கப்படுகிறது.

எஸ்ட்டரில் தனித்த அமில அல்லது ஹைட்ராக்சில் ஹைட்ரஜன்கள் இல்லாவிடில் அந்த எஸ்ட்டர் நடுநிலை எஸ்ட்டர் என வழங்கப்படுகிறது. எனினும், அத்தகைய ஹைட்ரஜன் அணுவைப் பெற்றிருக்கும் எஸ்ட்டர் நிறைவுறு எஸ்ட்டர் எனப் பெயரிட்டப் படுகிறது. எஸ்ட்டர் மூலக்கூறு தனித்த அமில ஹைட்ரஜனைப் பெற்றிருந்தால் அது அமில எஸ்ட்டர் என்பதாகும்.

சான்றாக, ஓர் ஆல்கஹால் அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு, சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் ஆவியாகும் தன்மையற்ற ஓர் அமில எஸ்ட்டர் இடைச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதனை நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால் நடுநிலை எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது.

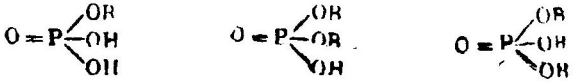
$$C_4H_9-\boxed{O-H+H}-O-SO_2-OH \longrightarrow H_2O + C_4H_9-O-SO_2OH$$

ப்யூட்டைல் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம்

$$C_4H_9-O-SO_2OH + HO-NO_2 \rightarrow HO-SO_2-OH + C_4H_9-O-NO_2$$

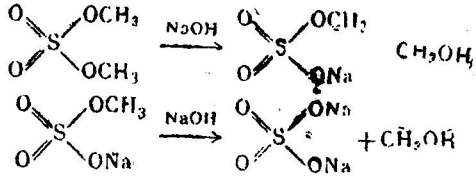
ப்யூட்டைல் நைட்ரேட் (கொதிநிலை 136°)

இதைப் போலவே, பாஸ்ஃபாரிக் அமிலமும் மூவகை எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றது.

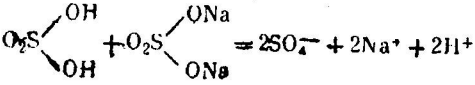


ஆல்கஹால்கள் வரிசையில் முதலில் உள்ள சேர்மங்கள் சிலவற்றின் கனிம அமில நடுநிலை எஸ்ட்டர்கள் இனிய மண

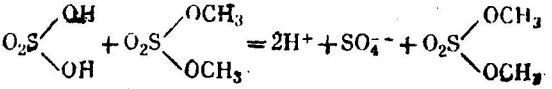
முடைய ஆவியாகும் திரவங்கள். இவை நீரில் கரைவதில்லை. எஸ்ட்டர்களை காரநீர்க் கரைசல்களுடன் கொதிக்கவைத்து, ஆல்கஹாலாகவும் ஓர் உப்பாகவும் சிதைக்கப்படுகின்றன.



எஸ்ட்டர்களின் அமைப்பு வாய்பாடுகள் உப்புகளின் அமைப்பு வாய்பாடுகளை ஒத்திருக்கின்றன. ஆனால், பண்புகளில் அவை பெரிதும் வேறுபடுகின்றன. உப்புகள் ஆவியாகும் தன்மையற்ற திண்மங்கள், நீரில் கரைகின்றன. கரிமக் கரைப்பான்களில் கரைவதில்லை. ஆனால், எஸ்ட்டர்கள் ஆவியாகும் தன்மையுள்ள நீர்மங்கள் நீரில் குறைந்த கரைதிறனையும், கரிமக் கரைப்பான்களில் அதிகக் கரைதிறனையும் பெற்றிருக்கின்றன. இத்தகைய வேறுபாட்டிற்குக் காரணம் உப்புகள் அயனி வகையைச் சார்ந்தவை. சான்றாக, சோடியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டின் நீர்க் கரைசல், சோடியம் சல்ஃபேட், சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கலவையுடன் முழுதும் ஒத்திருக்கின்றன.



ஆனால், எஸ்ட்டர்கள் முனைவற்றவை; சம வலுப்பிணைப்பு உயைவை; ஆல்க்கைல் உறுப்புகள் கரைசலில் அயனிகளைக் கொடுப்பதில்லை. சான்றாக, சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர் HOO_2SOCH_3 சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் மற்றும் டைமெத்தில் சல்ஃபேட் இவற்றின் கலவையிலிருந்து முற்றிலும் வேறுபட்ட பண்புகளைப் பெற்றிருக்கிறது.



டைமெத்தில் சல்ஃபேட், $(CH_3O)_2SO_2$ அல்லது $(CH_3)_2SO_4$ தனித்த மணமுடைய ஒரு நீர்மம். (கொதிநிலை 188°, ஒப்பு அடர்த்தி 1·35). வேதியியத் தொகுப்பு வினைகளில் CH_3 தொகுதியினைச் சேர்ப்பதற்குப் பயன்படுகிறது. அதன் ஆவி நச்சுத் தன்மையுடையதால் டைமெத்தில் சல்பேட்டை மிக்க எச்சரிக்கையுடன் பயன்படுத்த வேண்டும்.

72. நைட்ரோகிளிசரின் (Nitroglycerine)

நைட்ரோகிளிசரின், $C_3H_5(ONO_2)_3$, கிளிசரால், நைட்ரிக் அமிலம் இவற்றின் எஸ்ட்டராகும். கிளிசராலை, நைட்ரிக் மற்றும் சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கலவையுடன் வினைப்படுத்தி இது பெறப்படுகிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2—OH \\ | \\ CH—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{array} + \begin{array}{l} H—O—NO_2 \\ \\ H—O—NO_2 \\ \\ H—O—NO_2 \end{array} \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{array}{l} CH_2—O—NO_2 \\ | \\ CH—O—NO_2 \\ | \\ CH_2—O—NO_2 \end{array} + 3H_2O$$

நைட்ரோகிளிசரின்

சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் கிளிசராலும், நைட்ரிக் அமிலமும் வினைப்பட்டு உண்டாகும் நீரை நீக்கப் பயன்படுகிறது.

நைட்ரோகிளிசரின் பாகுபோன்ற எண்ணெய் நீர்மம். குளிர்ந்த நிலையில் திண்மமாகிறது. மிக்க வீரியமுள்ள வெடிமருந்து, இதனைத் தட்டினாலோ, குலுக்கினாலோ, மெர்க்குரியுடன் சேர்த்தாலோ அல்லது தானாகச் சிதைவடைந்தாலோ இது வெடிக்கிறது. அதன் ஆவி பெரிதும் போதையூட்டவல்லது. நைட்ரோகிளிசரின் தூயநிலையில் வெடிமருந்தாகப் பயன்படுவதில்லை. ஆனால், நைட்ரோ கிளிசரின் வெடித்தூள், டைனமைட்டுகள் இவற்றைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

டைனமைட்டுகள் தூள்போன்ற நுண்ணிய, பிளாஸ்டிக் போன்ற கூழான வெடிமருந்து. இதில் நைட்ரோகிளிசரின் அடிப்படைப் பொருளாக உள்ளது. திண்மப் பொருளொன்றை உண்டாக்கும் சேர்மங்களை, நைட்ரோகிளிசரினின்மீது புறப்பரப்புக் கவர்ச்சியின்மூலம் வினைப்படச்செய்து இவை தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவ்வாறு பயன்படும் பரப்புக் கவர்ச்சிப் பொருள்கள் மரத்தூள், நைட்ரோ செல்லுலோஸ், டையாடமைட், சால்ட் பீட்டர் முதலியவையாகும். டைனமைட்டுகள் (dynamites) அதிக நிலையானவை. நைட்ரோ கிளிசரினைவிட எளிதில் பாதுகாப்புடன் பயன்படுத்தலாம். ஆனால், குறைந்த வீரியத்தன்மை உடையவை. இதனால், பொறியியல் துறைகளில் பெரும்பாலும் பயன்படுகிறது.

நைட்ரோகிளிசரினின் (nitroglycerine) குறைந்த நிலைப்புத் தன்மைக்குக் காரணம் அதன் மூலக்கூறு அமைப்பாகும். கார்பன் மற்றும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களைத் தவிர, எல்லா கார்பன் அணுக்களையும் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடாகவும், ஹைட்ரஜன் அணுக்களை நீராகவும் மாற்றுவதற்குத் தேவையான ஆக்ஸிஜன் அணுக்களை

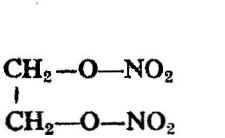
நைட்ரோ கிளிசரின் மூலக்கூறு பெற்றிருக்கிறது. இவ் வினை நைட்ரஜன் அணுக்களால் தடுக்கப்படுகிறது. நைட்ரஜன் அணுக்கள், ஆக்ஸிஜன் அணுக்களை, கார்பன், ஹைட்ரஜன் அணுக் களிலிருந்து பிரிக்கின்றன. இவை ஒன்றோடொன்று வினைப்பட்டு நிலையான மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன. மிகக் குறைந்த அதிர்ச்சியும் அணுக்களை மீண்டும் இணையச் செய்து கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு, நீர், ஆக்ஸிஜன் மற்றும் நைட்ரஜனைக் கொடுக்கிறது.

$$\underset{\text{நைட்ரோகிளிசரின்}}{4C_3H_5(ONO_2)_3} \longrightarrow 12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2$$

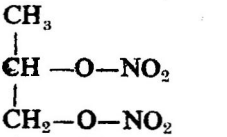
இவ் வினையில் அதிக அளவு வெப்பம் வெளியாகிறது.

அணுக்கள் திரும்ப இணையும்போது நைட்ரோகிளிசரின் மூலக்கூறு முழுவதும் வினையில் ஈடுபட்டு, வெளிவரும் வாயுக்கள் அழிக்கும் திறனுள்ள வெடிப்பை உண்டாக்குகின்றன.

நைட்ரோகிளிசரினுடன், நைட்ரோ கிளைக்கால்களும் (nitro-glycols) வெடி மருந்துகளாகப் பயன்படுகின்றன. இச் சேர்மங்கள் நைட்ரிக் அமிலத்தின் கிளைக்கால் எஸ்ட்டர்களாகும்.



எத்திலீன் நைட்ரேட்



புரொப்பிலீன் நைட்ரேட்

73. ஆர்த்தோ சிலிசிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர்கள் (Esters of Orthosilicic Acid)

ஓர் ஆல்கஹாலும், சிலிக்கன் டெட்ராகுளோரைடும் வினைப் பட்டு ஆர்த்தோ சிலிசிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர் ஒன்று உண்டா கிறது.

$$4CH_3-OH + SiCl_4 \longrightarrow Si(OCH_3)_4 + 4HCl$$
$$4C_2H_5-OH + SiCl_4 \longrightarrow Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$$

புரொப்பைல், ப்யூட்டைல் மற்றும் ஐஸோப்யூட்டைல் ஆல்க ஹால்களின் எஸ்ட்டர்கள் இதே முறையில் தயாரிக்கப் படுகின்றன.

ஆர்த்தோ சிலிசிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர்கள் பல விதங் களிலும் பயனாகின்றன.

K. ஆண்ட்ரியனஃப் என்பவர் ஆர்த்தோ சிலிசிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர்களின் நீராற் பகுப்புவினை, பலபடிசுறுக்க வினையுடன்

(polycondensation) சேர்ந்து நிகழ்கிறது என்றும், இவ் வினையில் தொழில்துறையில் முக்கியத்துவம் வாய்ந்த பல பாலிமர்கள் உண்டாகின்றன எனக் காட்டினர்.

$$Si(OCH_3)_4 + 2HOH \longrightarrow (CH_3O)_2Si(OH)_2 + 2CH_3OH$$

$$n(CH_3O)_2Si(OH)_2 \longrightarrow HO-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{Si}}-O-\left[-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{Si}}-O-\right]_{n-2}-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{Si}}-OH + (n-1)H_2O$$

இதே பண்பு ஆல்க்கைல் சிலிசிக் அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்களாலும் காட்டப் படுகிறது. இவ் வெஸ்டர்கள் தொழில்துறையில் ஆல்க்கைல் குளோரைடுகள் மற்றும் ஆர்த்தோசிலிசிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர்கள் ஆகியவற்றை கிரிக்னர்டு வினையின்மூலம் வினைப்படுத்திப் பெறப்படுகின்றன.

$$CH_3Cl + Mg \longrightarrow CH_3MgCl$$

$$Si(OC_2H_5)_4 + CH_3MgCl \longrightarrow CH_3Si(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OMgCl$$

ஆல்க்கைல் குளோரைடு மற்றும் எஸ்ட்டர் கலவையை உலோக மக்னீசியத்துடன் வினைப்படுத்தியும் இந்த எஸ்ட்டர்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

$$Mg + CH_3Cl + Si(OC_2H_5)_4 \longrightarrow CH_3Si(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OMgCl$$

ஈத்தர்கள் — Ethers

74. ஈத்தர்களைத் தயாரிக்கும் முறையும் அவற்றின் அமைப்பும் (Structure and preparation of Ethers)

ஈத்தர்கள் ஆல்கஹால்களின் ஐசோமர்களாகும். எத்தில் ஈத்தர் $C_4H_{10}O$ இவற்றுக்கு ஒரு சிறந்த எடுத்துக்காட்டாகும். எத்தில் ஈத்தர் ப்யூட்டைல் ஆல்கஹாலின் இயைபையே பெற்றிருக்கிறது. மெத்தில் ஈத்தர் C_2H_6O எத்தில் ஆல்கஹாலின் ஐசோமராகும்.

வில்லியம்ஸன் தொகுப்பு முறையில் (Williamson synthesis) ஆல்கஹாலேட்டுகளையும், ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளையும் வினைப் படுத்தி ஈத்தர்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவ் வினையிலிருந்து இவற்றின் அமைப்புத் தெளிவாகின்றது.

$$C_2H_5-O-\boxed{Na+1}-\dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + NaI$$

எத்தில் ஈத்தர்

இத் தொகுப்பு முறையிலிருந்து ஈத்தர்களில் இரண்டு ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புகள் ஓர் ஆக்ஸிஜன் அணுவின்மூலம் இணைக்கப்பட்டிருப்பது தெளிவாகிறது.

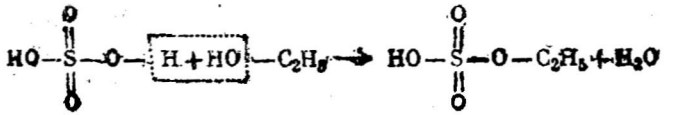
ஈத்தரின் பெயர் உறுப்புகளின் பெயர்களிலிருந்து அறியப் படுகிறது.

CH_3-O-CH_3	மெத்தில் (டைமெத்தில்) ஈத்தர்
$C_2H_5-O-C_2H_5$	எத்தில் (டைஎத்தில்) ஈத்தர்
$CH_3-O-C_3H_7$	மெத்தில் புரொப்பைல் ஈத்தர்
$C_2H_5-O-C_3H_7$	எத்தில் புரொப்பைல் ஈத்தர்

இரண்டு ஆல்க்கைல் தொகுதிகளும் வேறுபட்டிருந்தால் கிடைக்கும் ஈத்தர் கலப்பு ஈத்தர் (mixed ether) எனப்படும்.

ஆல்கஹாலை அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தி சில ஈத்தர்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. தொழில்துறையில் முக்கியத் துவம் வாய்ந்த எத்தில் ஈத்தர் இவ் வழியில் தயாரிக்கப்படுகிறது.

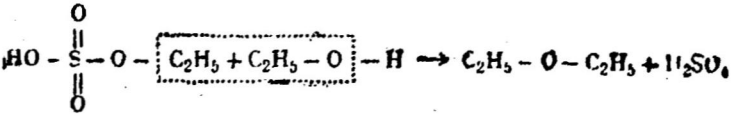
ஆல்கஹாலும், சல்ஃப்யூரிக் அமிலமும் முதலில் எத்தில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன.



எத்தில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம்

அதாவது, ஒரு மூலக்கூறு சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்திலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு ஓர் எத்தில் தொகுதியினால் பதிலிடப்படுகிறது.

எத்தில் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் பிறகு மற்றொரு மூலக்கூறு ஆல்கஹாலுடன் வினைப்படுகிறது.

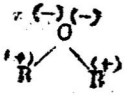


இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுமூலம் காட்டலாம்

$$2C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5+H_2O$$

மற்றொரு முறையிலும் எத்தில் ஈத்தரைத் தயாரிக்கலாம். அலுமினியம் ஆக்ஸைடு வினைவேக மாற்றியின்மீது 240 – 260° வெப்பநிலையில் எத்தில் ஆல்கஹால் ஆவியைச் செலுத்திப் பெறப் படுகிறது.

சமச் சீரான ஈத்தர் மூலக்கூறுகளும் இருமுனைத் திருப்புத் திறனைப் பெற்றிருக்கின்றன. நீர் மூலக்கூறில் உள்ளதுபோல் கார்பன் அணுக்கள் ஆக்ஸிஜனுடன் உண்டாக்கும் பிணைப்புகள் ஓர் குறிப்பிட்ட கோண அளவில் அமைந்திருப்பதே இதற்குக் காரணமாகும்.



75. ஈத்தர்களின் பண்புகள்

ஈத்தர்களின் தாழ்ந்த சேர்மங்கள், அவற்றின் ஐசோமர்களான ஆல்கஹால்களைவிடத் தாழ்ந்த வெப்பநிலைகளில் கொதிக்கின்றன.

ஆல்கஹால்	கொதிநிலை °C	ஈத்தர்	கொதிநிலை°C
CH_3OH	65	$(CH_3)_2O$	−23·6
C_2H_5OH	78	$(C_2H_5)_2O$	35·6
C_3H_7OH	97	$(C_3H_7)_2O$	90·7

அவற்றை ஒத்த ஆல்கஹால்களைவிட ஈத்தர்கள் குறைவான ஒப்பு அடர்த்தியைப் பெற்றிருக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, C_2H_5OH-ன் ஒப்பு அடர்த்தி 0·790, $(C_2H_5)_2O$-ன் ஒப்பு அடர்த்தி 0·714.

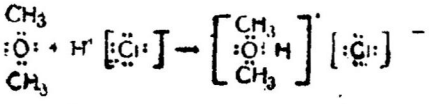
சாதாரண வெப்பநிலையில் மெத்தில் மற்றும் எத்தில் ஈத்தர் வாயுக்களாகும். மற்ற சிக்கலான ஈத்தர்கள் மிகவும் ஆவியாகும் நீர்மங்கள். $(C_{17}H_{35})_2O$ என்னும் சேர்மத்திலிருந்து தொடங்கும் ஈத்தர்கள் திண்மங்களாகும்.

ஈத்தர்கள் குறைந்த வீரியத் தன்மையுடையவை: நீர், காரங்கள் அல்லது நீர்த்த அமிலங்களுடன் சூடுபடுத்திஞல் அவை மாற்றமடைகின்றன. ஆல்கஹால்களைப்போலன்றி, உலோக சோடியத்துடன் வினைப்பட்டு அவை ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுவதில்லை.

ஈத்தர்கள் அடர்ஹைட்ரோ குளோரிக் மற்றும் ஹைட்ரோ புரோமிக் அமிலங்களுடன் தனிப்பட்ட முறையில் வினைப்படுகின்றன: அவை இவ் வமிலங்களில் வெப்பத்தை வெளியிட்டுக் கரைகின்றன. இவ் வினையின்போது நிலையற்ற உப்பைப்போன்ற ஆக்ஸோனியம் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. (இவை அம்மோ

னியம் சேர்மங்களே ஒத்தவை). ஆக்ஸோனியம் சேர்மங்கள் உண்டாகும் வினை எலெக்ட்ரான் கோட்பாட்டின்படி கீழ்க்கண்ட வாறு விளக்கப்படுகிறது.

ஈத்தரின் ஆக்ஸிஜன் அணு இரண்டு ஜோடி தனித்த எலெக்ட் ரான்களைப் பெற்றிருக்கிறது; ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தி லுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு எலெக்ட்ரானை இழந்து அதனால் உண்டாகும் ஹைட்ரஜன் அயனி ஆக்ஸிஜன் அணுவின் தனித்த எலெக்ட்ரான்களில் ஒரு ஜோடியை ஏற்று நிலையற்ற, நேர் மின்னேற்றமுள்ள ஆக்ஸோனியம் அயனியைக் கொடுக்கிறது.



ஆக்ஸோனியம் சேர்மங்களுடன் நீரைச் சேர்த்தால், ஆக்ஸோ னியம் சேர்மங்கள் சிதைவடைந்து, நீர் மூலக்கூறுகள் ஈத்தர் மூலக் கூறுகளை இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன.

ஈத்தர்கள் ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் வினைப்படும்போது, சாதாரண வெப்ப நிலையிலும், ஆக்ஸிஜன் பிணைப்பில் ஈத்தர் மூலக்கூறுகள் பிளவுறுகின்றன.

$$C_2H_5-O-C_2H_5+HI \longrightarrow C_2H_5I+C_2H_5OH$$

76. எத்தில் ஈத்தர் (Ethyl Ether)

எத்தில் ஈத்தர் $(C_2H5)_2O$ சில சமயங்களில் ஈத்தர் அல்லது சல்ஃப்யூரிக் ஈத்தர்[1] என்று வழங்கப்படுகிறது. அது ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். 35·6°-ல் கொதிக்கிறது. —117·6°-ல் உறைகிறது. (ஒப்பு அடர்த்தி 0·714). நீரில் இதன் கரைதிறன் குறைவு; 16°-ல் ஒரு லிட்டர் நீர் 100 மி.லி. ஈத்தரைக் கரைக்கிறது; 1 லிட்டர் ஈத்தர் சுமாராக 30 மி.லி. நீரில் கரைகிறது. ஈத்தர் நன்கு ஆவி யாகும் தன்மையுடையது. எளிதில் தீப்பிடிக்கும் தன்மை யுடையது. அதன் ஆவி காற்றைப்போல் இரண்டரை மடங்கு கனமானது. காற்றுடன் வெடிக்கும் தன்மையுள்ள கலவையைக் கொடுக்கும். ஆய்வுச் சாலைகளில் ஈத்தரைப் பயன்படுத்தும்போது அது பரந்து பக்கத்திலுள்ள புன்சன் விளக்கு, மின்சார அடுப்பு ஆகியவற்றிலிருந்து மிக எளிதில் தீப்பிடித்துக்கொள்ளும். இதனை கவனத்தில்கொண்டு மிகவும் எச்சரிக்கையுடன் இருத்தல்

[1] முன்பு ஈத்தரைத் தயாரிப்பதற்கு ஆல்கஹால் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படும் ஒரு முறை மட்டுமே தெரிந்திருந்ததால் ஈத்தருக்கு 'சல்ஃப்யூரிக் ஈத்தர்' என்ற பெயர் அளிக்கப்பட்டது.

வேண்டும். ஈத்தர் கெட்டிக் கண்ணுடியிலான, நல்ல அடைப்பா னுள்ள பாத்திரங்களில் சேமித்து வைக்கப்படுகிறது. வெப்ப நிலை சிறிது உயர்ந்தாலும் அதன் ஆவி இழுவிசை அதிகரிக்கிறது.

ஈத்தர் ஒரு போதை தரும் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. அதன் பெருமளவு புகையற்ற வெடிமருந்து, கொல்லாடியான் (collodion) ஆகியவை தயாரிக்கப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

சோதனைச் சாலைகளில் கரிமச் சேர்மங்களைப் பிரித்தெடுப் பதற்கும் அவற்றின் படிகங்களைத் தயாரிப்பதற்கும் ஈத்தர் பெரிதும் பயன்படுகிறது. இது எளிதில் தீப்பிடிக்கும் தன்மை யுள்ளதால் தொழிற்சாலைகளில் குறைந்த அளவே கரைப்பானுகப் பயன்படுகிறது.

'தனி ஈத்தர்' (absolute ether) எனப்படும் நீரற்ற ஈத்தர் பல வேதிவினைகளில் கரைப்பானுகப் பயன்படுகிறது. (உர்ட்ஸ் வினை மற்றும் கரிம மக்னீசியம் தொகுப்பு வினைகள்), வாணிபத்தில் பயன்படும் ஈத்தரை நீரில் கழுவி அதனுடன் கலந்திருக்கும் ஆல்கஹாலை நீக்கி, உருகிய கால்சியம் குளோரைடுடன் உலர்த்தி, உலோக சோடியத்துடன் காய்ச்சி வடித்தால் தனி ஈத்தர் கிடைக் கிறது.

77. கரிம பெராக்சைடு சேர்மங்கள் (Organic Peroxide Compounds)

முன்பு கூறியபடி ஆல்கஹால்கள் நீரின் பெறுதிகளாகக் கருதப் படுகின்றன. இதைப்போலவே, கரிம பெராக்ஸைடு சேர்மங்கள் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடிலிருந்து பெறப்படுகின்றன :

O—H | O—H	O—Alk | O—H	O—Alk | O—Alk
ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு	கரிம ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகள்	கரிம பெராக்ஸைடு

ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடை டைமெத்தில் சல்ஃபேட்டுடன் வினைப்படுத்தி மெத்தில் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடு தயாரிக்கப் படுகிறது:

$$H—O—O—H + CH_3—O—SO_2—OCH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3—O—O—H + CH_3—O—SO_2—OH$$

மெத்தில் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடு

மெத்தில் மற்றும் எத்தில் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகள் குறைந்த நிலைப்புத்தன்மையுடைய சேர்மங்கள். வெடிக்கும்

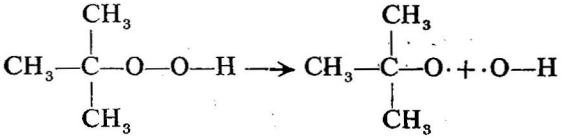
தன்மையுடையவை. ஈரிணைய உறுப்புகளைப் பெற்றிருக்கும் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகள் அதிக நிலையானவை. எடுத்துக் காட்டாக ஐஸோ புரொப்பைல் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடு $(CH_3)_2$ CH—O—O—H மற்றும் மூவிணைய ப்யூட்டைல் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடு $(CH_3)_3$ C—O—OH ஆகிய நீர்மங்களை எளிதில் காய்ச்சி வடிக்கலாம். (அவை வெடிப்பதில்லை).

ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகள் யாவும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் வேகமாக வினைப்பட்டு அயோடினைக் கொடுக்கின்றன.

$$CH_3—O—O—H + HI \longrightarrow I_2 + H_2O + CH_3OH$$

ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகளைக் கண்டறிவதற்கும் அவற்றின் எடையறிவதற்கும் இவ் வினை அடிப்படையாக அமைந்தது.

சூடுபடுத்தினால் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகள் தனி உறுப்புகளைத் தருகின்றன.

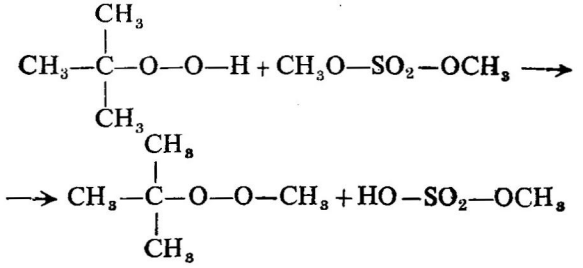


இத் தனி உறுப்புகள் சங்கிலித் தொடர் வினைகளை ஊக்குவிக்கின்றன. சான்றாக, டிரைமெத்தில் கார்பினாலில் கரைந்துள்ள மூவிணைய ப்யூட்டைல் ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடு நிறைவுறு சேர்மங்களின் பலபடியாக்கல் வினையை ஊக்குவிக்கிறது.

இரண்டு மூலக்கூறுகள் டைமெத்தில் சல்ஃபேட்டை ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தி ஆல்க்கைல் பெராக்ஸைடுகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

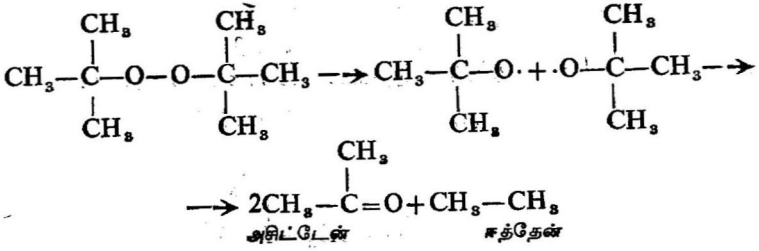
$$H—O—O—H + 2CH_3O—SO_2—OCH_3 \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் பெராக்ஸைடு}}{CH_3—O—O—CH_3} + 2CH_3OSO_3H$$

டைஆல்கைல் சல்ஃபேட்டை ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தியும் இவற்றைத் தயாரிக்கலாம்:



வேறுபட்ட ஆல்க்கைல் தொகுதிகளையுடைய பெராக்ஸைடுகள் இவ் வழியில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

மெத்தில் பெராக்ஸைடு ஒரு வாயு. 13·5°-ல் இது திரவமாக மாறுகிறது. எத்தில் பெராக்ஸைடு 64°-ல் கொதிக்கிறது. ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகளைப்போல் பெராக்ஸைடுகள் HI-யுடன் எளிதில் வினைப்படுவதில்லை. அவை எளிதில் சிதைக்கப்படுகின்றன. மூவினைய ப்யூட்டைல் பெராக்ஸைடு சிதைந்து கிடைக்கும் வினை பொருள்கள் அசிட்டோனும், ஈத்தேனுமாகும்:



ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகளைப்போல, பெராக்ஸைடுகளும் பலபடியாக்கல் வினைகளில் வினைத் தொடங்கிகளாகச் செயல் படுகின்றன.

அத்தியாயம் 5

மெர்காப்டன்கள், சல்ஃபானிக் அமிலங்கள், தயோஈத்தர்கள்

(Mercaptans, Sulphonic Acids, Thioethers)

நீர்மூலக் கூறிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் ஒன்று அல்லது இரண்டையுமே ஹைட்ரோ கார்பன் உறுப்புகளால் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்ட, நீரின் பெறுதிகளாக ஆல்கஹால்களும், ஈத்தர்களும் கருதப்படுகின்றன. இவ்வாறே, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு மூலக் கூறிலுள்ள ஒன்று அல்லது இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும் ஹைட்ரோ கார்பன் உறுப்புகளால் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்ட பெறுதிகளாக, மெர்காப்டன்களும் தயோ ஈத்தர்களும் கருதப்படுகின்றன.

H—O—H நீர்	R—O—H ஆல்கஹால்	R—O—R ஈத்தர்
H—S—H ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு	R—S—H மெர்காப்டன்	R—S—R தயோஈத்தர்

78. மெர்காப்டன்கள் (Mercaptans)

ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளைக் காரங்களுடன் வினைப்பட்டு ஆல்கஹால்கள் உண்டாகின்றன என்பது நமக்கு தெரிந்ததாகும்.

$$C_2H_5I + KOH \longrightarrow C_2H_5OH + KI$$

இவ்வாறே பொட்டாசியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடை ஆல்க்கைல் ஹாலைகளுடன் வினைப்படுத்தி தயோ ஆல்கஹால்கள் எனப்படும் மெர்காப்டன்களைத் தயாரிக்க முடியும்.

$$CH_3—I + K—S—H \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் மெர்காப்டன்}}{CH_3—S—H} + KI$$

ஆல்கஹால்கள் நீரின் பெறுதிகள். மெர்காப்டன்கள் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் பெறுதிகள். ஆனால், நீர் ஒரு நடுநிலைச் சேர்மம். ஹைட்ரஜன்சல்ஃபைடு ஒரு வன்குறை அமிலம். இப் பண்புக்கேற்ப ஆல்கஹால்கள் அமில அல்லது காரப் பண்புகளைப் பெற்றிருக்கவில்லை. மெர்காப்டன்கள் வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. இவை காரங்கள் மற்றும் கனமான உலோகங்களின் ஆக்ஸைடுகள் இவற்றுடன் வினைப்பட்டு உலோகப் பெறுதிகளான மெர்காப்டைடுகளைக் (mercaptides) கொடுக்கின்றன. மெர்க்குரிச் சேர்மங்கள் இவற்றின் தனித்த சேர்மங்களாகும்.

$$2C_2H_5—S—H + HgO \longrightarrow (C_2H_5S)_2Hg + H_2O$$
எத்தில் மெர்காப்டன்

எனவே, mercurio corpus aptum என்ற தொடரின் சுருக்கமாக (mercaptan), மெர்காப்டன் என இவை பெயர் பெறுகின்றன. மெர்க்குரியினிடத்து நாட்டமுள்ள சேர்மம் என்பது இச் சொற்றொடரின் பொருளாகும்.

இவற்றை ஒத்த ஆல்கஹால்களின் கொதிநிலைகளைவிட மெர்காப்டன்களின் கொதிநிலைகள் குறைவு. சான்றாக, மெத்தில் மெர்காப்டன் 6°-ல் கொதிக்கிறது. ஆனால், மெத்தில் ஆல்கஹால் 65°-ல் கொதிக்கிறது. மெர்காப்டன்கள் மிகவும் வெறுக்கத் தக்க மணமுடையவை.

79. சல்ஃபானிக் அமிலங்கள் (Sulphonic Acids)

மெர்காப்டன்களை நைட்ரிக் அமிலத்தினால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சல்ஃபானிக் அமிலங்கள் கிடைக்கின்றன.

$$2CH_3—SH + 3O_2 \longrightarrow 2CH_3—SO_2OH$$
மெத்தில் சல்ஃபானிக் அமிலம்

சல்ஃபானிக் அமிலங்கள், சல்ஃபர் அணு கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும், சல்ஃப்யூரிக் அமில உறுப்பாகிய SO_2OH, சல்ஃபோ தொகுதியைப் பெற்றிருக்கின்றன. அவை வீரிய மிக்க அமிலங்கள். நீரில் எளிதில் கரைகின்றன.

பாஸ்ஃபரஸ், பென்டா குளோரைடு. சல்ஃபானிக் அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு சல்ஃபானிக் அமிலக் குளோரைடுகள் அல்லது சல்ஃபோ குளோரைடுகளைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3—SO_2—OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3—SO_2—Cl + POCl_3 + HCl$$

சல்ஃபோகுளோரைடுகளை நீருடன் வினைப்படுத்தி அவை சல்ஃபானிக் அமிலங்களாக மாற்றப்படுகின்றன.

$$CH_3—SO_2—Cl + HOH \longrightarrow CH_3—SO_2—OH + HCl$$

சல்ஃபானிக் அமிலங்கள் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைப்பட்டு உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன; இவை நீரில் எளிதில் கரைகின்றன. இவற்றுக்கு சல்ஃபனேட்டுகள் எனப் பெயர்.

$$R—CH_2—SO_2—OH + NaOH \longrightarrow R—CH_2—SO_2—ONa + H_2O$$

சிக்கனமாக சல்ஃபனேட்டுகளைத் தயாரிப்பதற்கு உதவும் ஒரு முக்கியமான முறைக்கு 'ஒளிவேதியிய சல்ஃபோ குளோரினேற்றம்' (photochemical sulphochlorination) எனப் பெயர். சல்ஃபோ குளோரினேற்றவினை அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள ஆல்க்கைல் சல்ஃபானிக் அமிலக் குளோரைடுகளைத் தோற்றுவிக்கின்றன. இக் கலவையை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் நடுநிலையாக்கினால் சல்ஃபனேட்டுகளை அடையமுடியும். இவை, நீரில் நன்கு கரைகின்றன. துப்புரவு செய்யும் பொருள்களாகப் (detergents) பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

80. தயோ ஈத்தர்கள் (Thioethers)

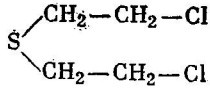
ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகள் பொட்டாசியம் சல்ஃபைடுடன் வினைப்பட்டு தயோ ஈத்தர்கள் கிடைக்கும் வினையிலிருந்து அவற்றின் அமைப்பு வாய்பாடு தெளிவாகிறது:

$$CH_3—\boxed{I + K}—S—\boxed{K + I}—CH_3 \longrightarrow CH_3—S—CH_3 + 2KI$$

டைமெத்தில் சல்ஃபைடு

தாழ்ந்த தயோ ஈத்தர்கள், நீரில் கரையாத நீர்மங்கள், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடின் உப்புகளைப்போல அவை சல்ஃபைடுகள் என வழங்கப்படுகின்றன.

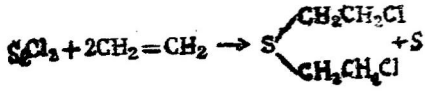
டைகுளோரைடை எத்தில் சல்ஃபைடு என்ற தயோ ஈத்தர் முதல் உலகப்போரில் பெரும் முக்கியத்துவம் அடைந்தது.



ஓய்பெரைட் (yperite)

இதற்கு ஒய்பெரைட் [1] (Yperite) அல்லது மஸ்டர்டு வாயு (mustard gas) (தூய்மைப் படுத்தப்படாத ஒய்பெரைட் கடுகின் இலேசான மணமுடையது).

ஒய்பெரைட், எத்திலீன சல்ஃபர் மோனோகுளோரைடுடன் வினைப்படுத்தித் தயாரிக்கப்படுகிறது.



ஒய்பெரைட் 217°-ல் கொதிக்கிறது. தூய்மைப்படுத்தப் பட்ட ஒய்பெரைட் 14°-ல் உருகுகிறது; தூய்மையற்ற சேர்மம் மேலும் குறைந்த வெப்ப நிலையில் உருகுகிறது. ஒய்பெரைட் வேதியிய போர் முறையில் கொப்புளங்கள் ஏற்படுத்தும் (vesicant) ஒரு கரணியாகும். தோலில் நிரந்தர புண்களை உண்டாக்குகிறது. அதன் ஆவி சளிச்சவ்வு, (mucous membrane), மூச்சுப் பாதை, மனிதன் மற்றும் பிராணிகளின் தோலைப் பெரிதும் பாதிக்கிறது.

ஒய்பெரைட் போர் வாயுக்களில் ஒன்றாகும்.

இவ் வாயுவிலிருந்து காத்துக்கொள்ள வாயு முகமூடி, காக்கும் போர்வை ஆகியவை பயன்படுகின்றன. சலவைத் தூளினால் நடுநிலையாக்கப்படுகிறது. சலவைத்தூள் ஒரே சமயத்தில் ஒய்பெரைட்டை குளோரினேற்றமும், ஆக்சிஜனேற்றமும் செய் கிறது. இம் முறையில் ஒய்பெரைட் போதையூட்டா பொருள் களாக மாறுகிறது.

[1] ஒய்பெரைட் 1886-ல் முதலில் N. செலின்ஸ்கி (N. Zelinsky) என்பவரால் தயாரிக்கப்பட்டது.

அத்தியாயம் 6

ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் (ஆக்ஸோ - சேர்மங்கள்)

Aldehydes and Ketones (Oxo Compounds)

81. ஆக்ஸோ சேர்மங்களின் அமைப்பு, ஐசோமெரிசம் மற்றும் பெயரிடும் முறை (Structure, Isomerism and Nomenclature of Oxo Compounds)

ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் கார்பனில் அல்லது ஆக்ஸோ தொகுதியைப் ($>C=O$) பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களாகும்.

ஆல்டிஹைடுகள் கீட்டோன்கள்

மேற்கூறியவாறு ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் முறையே ஓரிணைய (primary) மற்றும் ஈரிணைய (secondary) ஆல்கஹால்களை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து பெறப்படுகின்றன. ஆனால் இவ் வினையில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் கார்பன் சங்கிலித் தொடரை பாதிக்காதிருக்கவேண்டும். இச் சேர்மங்களில் ஆல்கஹால் மூலக்கூறு இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இழக்கின்றது. எனவே, ஆல்டிஹைடு மற்றும் கீட்டோன் தொடர் வரிசைச் சேர்மங்களின் பொதுவான வாய்பாடு ஒன்றுகவே உள்ளது:

$$\underset{\text{ஆல்கஹால்கள்}}{C_nH_{2n+2}O} - 2H \longrightarrow \underset{\substack{\text{ஆல்டிஹைடுகளும்}\\ \text{கீட்டோன்களும்}}}{C_nH_{2n}O}$$

ஆல்டிஹைடுகளின் ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கை அதே அளவுள்ள கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ள ஓரிணைய ஆல்கஹால்களின் எண்ணிக்கையை ஒத்திருக்கிறது. (கீட்டோன்களின் எண்ணிக்கை ஈரிணைய ஆல்கஹால்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்திருக்கிறது). கார்பன் சங்கிலித் தொடரில் பிளவு ஏற்படாமல் மூவிணைய ஆல்கஹால்களை கார்பனால் சேர்மங்களாக மாற்ற முடியாது.

ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றின் ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிடுவதற்குக் கீழ்க்கண்ட முறைகள் பயன்படுகின்றன.

நமக்கு C_6 வரையுள்ள எல்லா ஆல்கஹால்களின் ஐசோமர்களும் தெரிந்திருக்கின்றன எனக்கொள்வோம்.

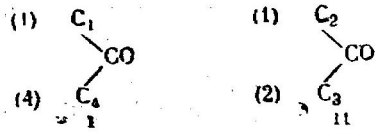
C_1	1	C_4	4
C_2	1	C_5	8
C_3	2	C_6	17

C_4-க்குரிய ஆல்டிஹைடுகளின் எண்ணிக்கை (இவ் வகையில் ஓரிணைய ஆல்கஹால்களின் எண்ணிக்கையும் அதே அளவு உள்ளது) C_3-யின் எல்லா ஆல்கஹால்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமம். இவ்வாறே, C_5-க்குரிய ஆல்டிஹைடுகளின் எண்ணிக்கை நான்காகும். (C_4 ஆல்கஹால்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமம்.) நாம் OH தொகுதியைக் கற்பனையிலேயே $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$ தொகுதியினால் பதிலீடு செய்யலாம்.

$CH_3—CH_2—CH_2—OH$	$CH_3—CH_2—CH_2—CHO$
$(CH_3)_2CH—OH$	$(CH_3)_2CH—CHO$
C_3 ஆல்கஹால்கள்	C_{3+1} ஆல்டிஹைடுகள்

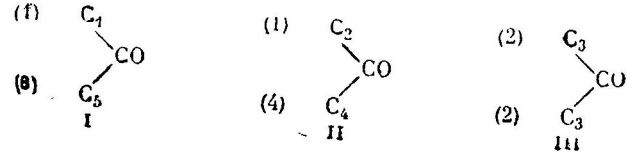
கீட்டோன்களின் எண்ணிக்கை வேறுவிதமாகக் கணக்கிடப்படுகிறது. எடுத்துக் காட்டாக $C_6H_{12}O$ கீட்டோன்களின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிடுவதாகக் கொள்வோம்.

கீழ்க்கண்ட வகைகள் சாத்தியமாகின்றன:



அமைப்பு I நான்கு ஐசோமர்களையும் (1×4), அமைப்பு II இரண்டு ஐசோமர்களையும் (1×2) பெற்றிருக்கின்றன. இது மொத்தம் ஆறு ஐசோமர்களைக் கொடுக்கிறது.

n என்பது ஒற்றைப்படை எண்ணுஞல் கணக்கிடு மேலும் சிக்கலாகிறது. சான்றுக C_7 சேர்மங்களுக்குக் கீழ்க்கண்ட ஐசோமர்கள் உள்ளன.



அமைப்பு I-க்கு 8 ஐசோமர்களும், அமைப்பு II-க்கு நான்கும் ஐசோமர்களும் உள்ளன. எனினும் அமைப்பு III-க்கு 4 (2 × 2) ஐசோமர்கள் இருப்பதில்லே. ஆனல், ஒன்று குறைவாகவே உள்ளது. ஏனெனில் ஒத்த ஐசோமர்களே திருப்பப் படுகின்றன; நார்மல்-நார்மல்; ஐசோ-ஐசோ; நார்மல்-ஐசோ (மேலும் ஐசோ-நார்மல்) இதனுல் C_7 கீட்டோன்களின் மொத்த எண்ணிக்கை:

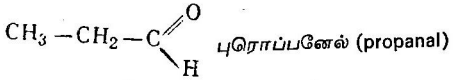
$$8 + 4 + 3 = 15$$

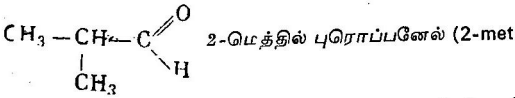
ஆல்டிஹைடுகளின் பெயர்கள் முதலில், அவை ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து உண்டாகும் அமிலங்களின் பெயர்களிலிருந்து பெறப்படுகின்றன. ஃபார்மால்டிஹைடு (ஃபார்மிக் ஆல்டிஹைடு) அசிட்டால்டிஹைடு (அசிட்டிக் ஆல்டிஹைடு), புரொப்பியோனல் டிஹைடு, ப்யூட்டிரால்டிஹைடு முதலியன. கீட்டோன்களின் பெயர்கள், கார்பனில் தொகுதியுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள உறுப்புகளின் அடிப்படையில் அமைந்துள்ளன:

$C_2H_5—CO—C_2H_5$ டைஎத்தில் கீட்டோன்

$CH_3—CH_2—CH_2—CO—CH(CH_3)_2$ புரொப்பைல் ஐசோ புரொப்பைல் கீட்டோன்

ஜெனீவா முறை ஆல்டிஹைடு தொகுதி இருப்பதை al (ஏல்) என்ற முடிவுச் சொல் காட்டுகிறது.





கீட்டோன் தொகுதி இருப்பதை ஒன் (one) என்னும் முடிவுச் சொல் காட்டுகிறது:

$CH_3—CH_2—CH_2—CO—CH_3$ பென்டனேன்-2

$CH_3—CH_2—CO—CH_2—CH_3$ பென்டனேன்-3

$CH_3—CO—CH(CH_3)—CH_3$ 2-மெத்தில் ப்யூட்டனேன்-3

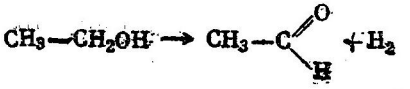
ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் பொதுவான பண்பு களைப் பெற்றிருக்கின்றன. எனவே, இவற்றைச் சேர்த்து விளக்குவதே சிறந்ததாகும்-

82. ஆல்டிஹைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் சில பண்புகளும் (Preparation and Certain Properties of Aldehydes)

ஆல்டிஹைடுகளைப் பல விதங்களில் தயாரிக்கலாம். அவற்றில் மூன்று முறைகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

1. ஒரிணைய ஆல்கஹால்களும் ஆக்ஸிஜனேற்றம்

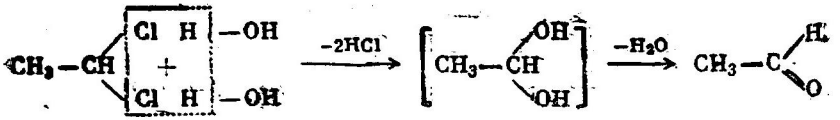
ஆல்டிஹைடுகளைத் தயாரிக்கும் இம் முறை அவற்றின் பெயர் களின் அடிப்படையை விளக்குகிறது. 'Aldehyde' என்னும் பெயர் இலத்தீன் வார்த்தைகளான 'Alcohol dehydrogenatus' என்பதன் சுறுக்கமாகும். அதாவது, ஹைட்ரஜன் நீக்கப்பட்ட ஆல்கஹால் என்பது பொருளாகும். ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சும் தன்மையுள்ள நுண்ணிய பெல்லேடியத்துடன் ஆல்கஹாலை, ஆக்சிஜன் அற்ற சூழ்நிலையில், குலுக்கினால், ஆல்கஹால் ஆல்டிஹைடாக மாற்றப்படுவது குறிப்பிடத் தக்கதாகும்.



ஒரு தீக்குழாயின் வழியாக 300° வெப்பநிலையில் காப்பர் அல்லது சில்வர் கம்பி வலையின்மீது ஆல்கஹால் ஆவியைச் செலுத் தியும் ஹைட்ரஜனை நீக்க முடியும். ஹைட்ரஜன் நீக்கப்படும் வினைக்கு ஆங்கிலத்தில் (dehydrogenation) எனப் பெயர்.

2. கால்சியம் மற்றும் பேரியம் உப்புகளின் கலவையை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடித்தல்.

3. ஒரே கார்பன் அணுவுடன் சங்கிலித் தொடரின் முடிவில் இணைந்துள்ள இரு ஹாலஜன் அணுக்களைப்பெற்ற டை ஹாலஜன் பெறுதிகளை நீராற்பகுத்தல்:



அசிட்டால்டிஹைடு

முதலில் இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் ஒரே கார்பனுடன் இணைந்திருக்கும் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. இவற்றை ஆல்டிஹைடு ஹைட்ரேட்டுகள் எனக் கருதலாம். நீரை இழந்தவுடன் அவை ஆல்டிஹைடுகளாகின்றன. நீர்க் கரைசல்களில் ஆல்டிஹைடுகள் அநேகமாகச் சிறிதளவு இத்தகைய ஹைட்ரேட்டுகளாக இருக்கின்றன.

ஆல்டிஹைடுகளில் மிகவும் எளிய சேர்மம் ஃபார்மால்டிஹைடாகும். இது ஒரு வெறுக்கத்தக்க மணமுடைய வாயு. இடைப்பட்ட சேர்மங்கள் வெறுக்கத்தக்க மணமுடைய திரவங்கள். உயர்ந்த ஆல்டிஹைடுகள் (C_{10} மற்றும் அதற்கும் மேற்பட்ட) நீர்க்கப்பட்டால் இனிய மணத்தைப் பெறுகின்றன. அவற்றில் பெரும்பாலானவை பூக்களின் எசென்ஸ் எண்ணெய்களில் இருக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, நோ நைல் ஆல்டிஹைடு (Nonyl aldehyde) $C_8H_{17}CHO$ ரோஜா எண்ணெயில் உள்ளது. இவ்வகையில் உள்ள சில சேர்மங்கள் வாசனைத் தொழிலில் பயன்படுகின்றன.

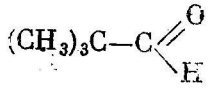
அட்டவணை–5. எளிய ஆல்டிஹைடுகளின் பௌதிகப் பண்புகள்

ஆல்டிஹைடு	வாய்பாடு	ஒப்பு அடர்த்தி d_4^{20}	கொதி நிலை 0°C
ஃபார்மால்டிஹைடு	$H-CHO$	0·815 (–20°-ல்)	–19·2
அசிட்டால்டிஹைடு	CH_3-CHO	0·780	20·8
புரொப்பியோனல் டிஹைடு	CH_3CH_2-CHO	0·807	49·1
நார்மல் ப்யூட்டிரால் டிஹைடு	$CH_3CH_2CH_2-CHO$	0·817	75
ஐசோப்யூட்டிரால் டிஹைடு	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CHO$	0·794	64
வெலெரால்டிஹைடு	$CH_3-CH_2CH_2CH_2-CHO$	0·819 (11°-ல்)	102

ஆல்டிஹைடுகளை ஃப்யூசின் - சல்ஃப்யூரஸ் அமிலத்துடன்[1] (fuchsin - sulphurous acid) சேர்த்தால் அதன் நிறம் க்ரிம்ஸன் சிவப்பு அல்லது ஊதா நிறமாக மாறுகிறது.

[1] ஃப்யூசின்-சல்ஃப்யூரஸ் அமிலம், சல்ஃபர் டை ஆக்ஸைடை ஊதா நிறமுள்ள ஃப்யூசின் கரைசலின்வழியாக அது நிறமற்றதாகும்வரை செலுத்தப்படுகிறது. மாறாக, மிக நீர்த்த ஃப்யூசின் நீர்க்கரைசலுடன், சில துளிகள் சோடியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைட் கரைசலைக் குலுக்கினாலும் இது பெறப்படுகிறது.

காரங்களுடன் ஆல்டிஹைடுகள் வினைப்பட்டு சிவப்பு-மஞ்சள் நிறமுள்ள ஆல்டிஹைடு ரெசின் என்ற பொருள்களைக் கொடுக்கின்றது. ஃபார்மால்டிஹைடு காரங்களுடன் இவ்வாறு ரெசினைக் கொடுப்பதில்லை. மேலும் α-ஹைட்ரஜன் அணுவை, அதாவது கார்பனைல் தொகுதியை அடுத்த கார்பன் அணுவுடன் ஹைட்ரஜன் இணைந்திராத ஆல்டிஹைடுகளும் காரங்களுடன் ரெசினைக் கொடுப்பதில்லை. (உ-ம்) டிரைமெத்தில் அசிட்டால்டிஹைடு.



83. கீட்டோன்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் சில பண்புகளும் (Preparation and Certain Properties of Ketones)

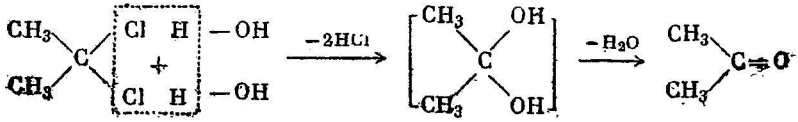
கீட்டோன்களைத் தயாரிக்கும் முறைகள் ஆல்டிஹைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகளுடன் ஒத்திருக்கின்றன.

1. ஈரிணைய ஆல்கஹால்களின் ஆக்சிஜனேற்றம்.

$$R-CH(OH)-R' + O \longrightarrow R-CO-R' + H_2O$$

2. கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் கால்சியம் மற்றும் பேரியம் உப்புகளைக் காய்ச்சி வடித்தல்.

3. சங்கிலித்தொடரின் முடிவில் இல்லாத கார்பன் அணு ஒன்றுடன் இரு ஹாலஜன் அணுக்கள் இணைந்துள்ள டைஹாலஜன் பெறுதிகளை நீராற்பகுத்தல்.



கீட்டோன்களின் படிவரிசையில் தாழ்ந்த மற்றும் நடுத்தர சேர்மங்கள் இனிய மணமுடைய நீர்மங்கள். ஆனால் சில சேர்மங்கள் வெறுக்கத்தக்க மணமுடையவை. ஆல்டிஹைடுகளைப் போல் அல்லாமல் கீட்டோன்கள் ஃப்யூசின்-சல்ஃப்யூரஸ் அமிலத்துடன் நிறத்தைத் தோற்றுவிப்பதில்லை.

அட்டவணை-6. எளிய கீட்டோன்களின் பௌதிகப் பண்புகள்

கீட்டோன்	வாய்பாடு	ஒப்பு அடர்த்தி d_4^{20}	கொதி நிலை °C
டைமெத்தில் கீட்டோன் (அசிட்டோன்)	$CH_3—CO—CH_3$	0·7980	56·1
எத்தில் மெத்தில் கீட்டோன்	$CH_3—CO—C_2H_5$	0·8058	79·6
டைஎத்தில் கீட்டோன்	$C_2H_5—CO—C_2H_5$	0·8138	101·8
மெத்தில் புரொப்பைல் கீட்டோன்	$CH_3—CO—C_3H_7$	0·8089	100·8
மெத்தில் ப்யூட்டைல் கீட்டோன்	$CH_3—CO—C_4H_9$	0·830	127·7
டைபுரொப்பைல் கீட்டோன்	$C_3H_7—CO—C_3H_7$	0·818	144
டைஐசோப்யூட்டைல் கீட்டோன்	$(CH_3)_2CH—CH_2—CO—CH_2—CH(CH_3)_2$	0·895	166

ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களின் வினைகள்

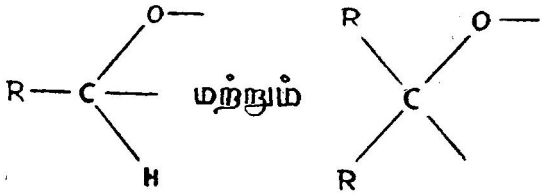
(Reactions of Aldehydes and Ketones)

ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றில் ஆல்டிஹைடுகள் மிக்க வீரியத் தன்மையுடையவை. அவைகள் கூடுதல், பதிலீட்டு மற்றும் ஆக்சிஜனேற்ற வினைகளுக்குள் படுகின்றன.

84. கூடுதல் வினைகள் (Addition Reactions)

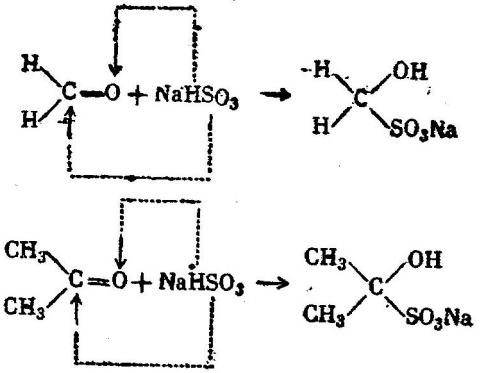
கார்பனில் தொகுதியில் கார்பனுக்கும், ஆக்சிஜனுக்கும் இடையிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு எளிதில் ஒற்றைப் பிணைப்பாக மாறும் தன்மையுடையதால், ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் கூடுதல் வினையில் ஈடுபடுகின்றன; இதனால், கார்பன் மற்றும் ஆக்சிஜன் அணுக்கள் ஒவ்வொன்றுக்கும் ஓர் தனித்த இணைதிறன் கிடைக்கிறது. இவை மற்ற அணுக்களின் இணைதிறன்களால் பூரிதமாக்கப்படுகின்றன.

1. ஆல்டிஹைடுகளும், கார்பனைல் தொகுதியுடன் மெத்தில் தொகுதி இணைந்திருக்கும், அதாவது $CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—$ தொகுதியினைப் பெற்றிருக்கும் கீட்டோன்கள் சோடியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைட்



டுடன் (சோடியம் பைசல்ஃபைட்) கூடுகின்றன. கிடைக்கும் சேர்மங்கள் பைசல்ஃபைட் சேர்மங்கள் எனப்படுகின்றன.

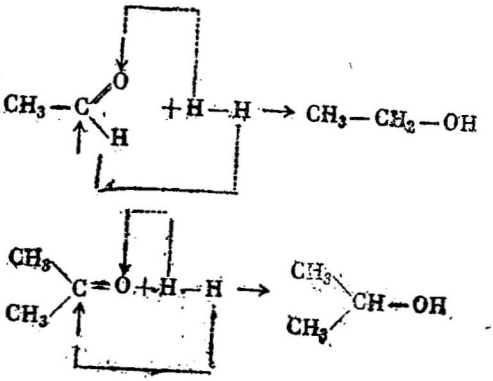
இச் சேர்மங்களில் சல்ஃபர் கார்பனுடன் நேரிடையாகப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது :



இவ் வினையில் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன் மிக அடர்ந்த $NaHSO_3$ கரைசலுடன் குலுக்கப்படுகிறது.

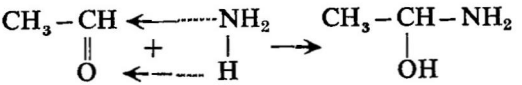
பைசல்ஃபைட் சேர்மங்கள் படிகத் திண்மங்கள் சோடா கரைசல் அல்லது நீர்த்த அமிலங்களுடன் சூடுபடுத்தினால் ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்களாக இவை சிதைவடைகின்றன. ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களை மற்ற சேர்மங்களின் கலவைகளிலிருந்து, பிரிப்பதற்கும், அவற்றைத் தூய நிலையில் பெறுவதற்கும் அவை பயன்படுகின்றன.

2. ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் ஹைட்ரஜனுடன் இணைகின்றன; ஆல்டிஹைடுகள் ஒரிணைய ஆல்கஹால்களையும், கீட்டோன்கள் ஈரிணைய ஆல்கஹால்களையும் கொடுக்கின்றன.



இவ் வினையில் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனுடன் ஹைட்ரஜன் கலந்த ஆவிக் கலவையை நுண்ணிய நிக்கல் வழியாகச் செலுத்தியோ அல்லது ஹைட்ரஜனைப் பிறவி நிலையில் (nascent state) பயன்படுத்தியோ இவை ஒடுக்கப்படுகின்றன.

3. அம்மோனியாவுடன் ஆல்டிஹைடுகள் ஆல்டிஹைடு அம்மோனியா என்ற படிகத் திண்மங்களைக் கொடுக்கின்றன.



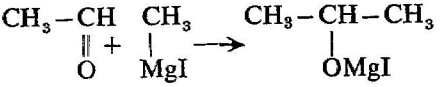
புதிதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட ஆல்டிஹைடு அம்மோனியாவும் பலபடியாக்கல் வினையின் விளைபொருளாகும்; மேற்குறிப்பிட்ட வாய்பாட்டில் உள்ளதுபோல மூன்று மடங்கு அதன் மூலக்கூறு எடை உள்ளது. மேற் குறிப்பிட்ட வினை, வினையின் முதல்படியினை மட்டுமே குறிக்கிறது.

நீர்த்த அமிலங்கள் ஆல்டிஹைடு அம்மோனியாக்களை ஆரம்ப ஆல்டிஹைடுகளாகவும், அம்மோனியம் உப்புகளாகவும் சிதை வடையச் செய்கின்றன.

கீட்டோன்கள் அம்மோனியாவுடன் சிக்கலான சேர்மங்களைத் தருகின்றன.

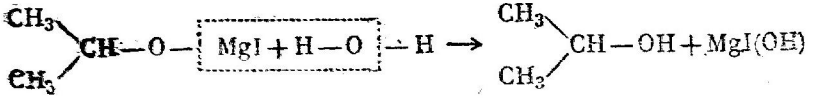
4. ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களுடன் வினைப்படுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக,

அசிட்டால்டிஹைடை மெத்தில் மக்னீசியம் அயோடைடு ஈத்தர் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினால் ஒரு கூடுதல் சேர்மம் வீழ்ப்படி வாகிறது.



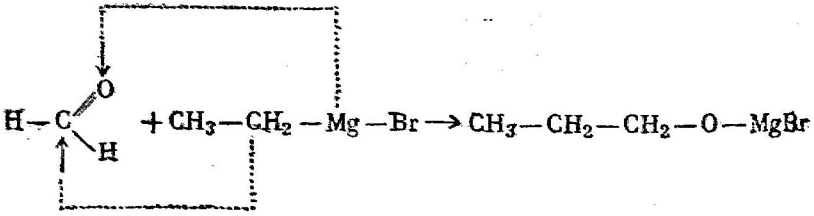
சமன்பாட்டில் காட்டியதுபோல, கரிம மக்னீசியம் சேர்ம உறுப்பு கார்பன் அணுவுடன் இணைகிறது. மூலக்கூறின் மற்ற பகுதி ஆக்சிஜன் அணுவுடன் இணைகிறது. இவ் வினை நன்கு நீர் நீக்கப்பட்ட தனி ஈத்தர் கரைசலில் நிகழ்த்தப்படுகிறது. கூடுதல் சேர்மம் ஓர் ஆல்கஹலேட் ஆகும்.

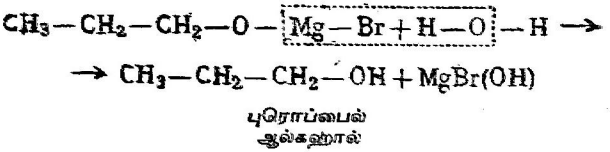
இக் கூடுதல் சேர்மத்தை ஓர் அமிலத்தின் நீர்க் கரைசல் சிதைத்து ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது.



இவ் வினையின்மூலம் மூலக்கூறில் அதிக கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட ஈரிணைய ஆல்கஹாலைத் தயாரிக்கமுடியும்.

ஃபார்மால்டிஹைடு இவ் வினைக்குட்பட்டு ஓரிணைய ஆல்க ஹாலைக் கொடுக்கிறது :

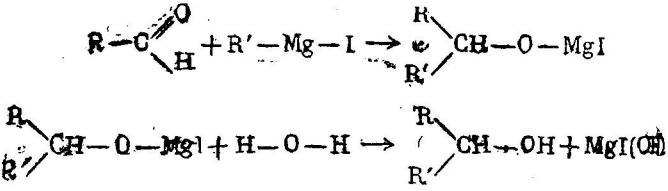




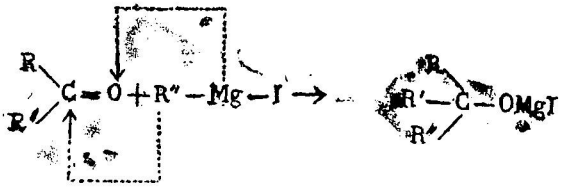
புரொப்பைல் ஆல்கஹால்

பொதுவாக, ஆல்டிஹைடுகளின் வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம். (ஆல்டிஹைடுகளுக்கு R என்பது ஆல்க்கைல்

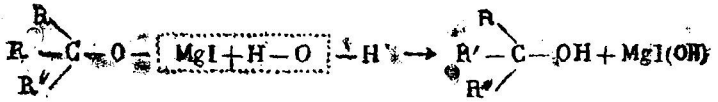
உறுப்பையும், ஃபார்மால்டிஹைடுக்கு ஹைட்ரஜனையும் குறிக்கிறது) :



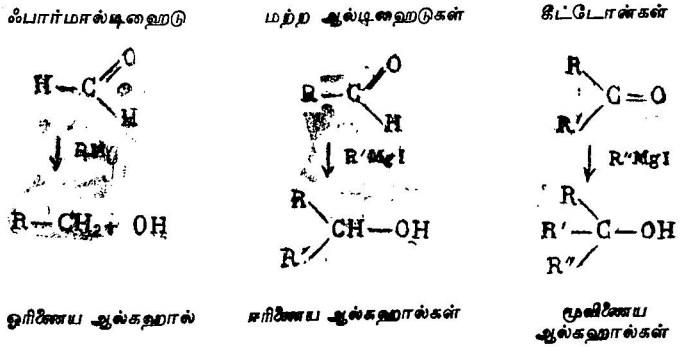
கீட்டோன்களுடனும் இவ் வினை இதே முறையில் நிகழ்கிறது :



நீருடன் வினைப்பட்டு கூடுதல் சேர்மங்கள் மூவிணைய ஆல்கஹால்களை உண்டாக்குகின்றன.



கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தி ஓரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்கஹால்களைத் தயாரிக்க முடியும். இவை ஆரம்ப ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்களைவிட அதிகக் கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கின்றன.

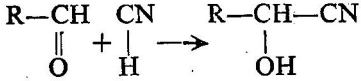


கரிம உலோகச் சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தி ஆல்கஹால் தயாரிக்கும் வினை A. செயிட்செஃப் [1] (A. Zaitsev) என்பவரால் கண்டறியப்பட்டது.

அவருடைய சக ஊழியர்களுடன் 1874-ல் அவர் கரிம ஃசிங்க் சேர்மங்களிலிருந்து பல்வேறு ஆல்கஹால்களைத் தொகுத்துத் தயாரித்தார்.

தற்காலத்தில் இத் தொகுப்பு முறைகள் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தப்படுகின்றன.

5. ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் ஹைட்ரஜன் சயனைடுடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ராக்ஸி நைட்ரைல்களைக் கொடுக்கின்றன.



ஹைட்ராக்ஸி நைட்ரைல்களை எளிதில் ஹைட்ராக்ஸி அமிலங்களாகவும், அமினே அமிலங்களாகவும் மாற்றலாம்.

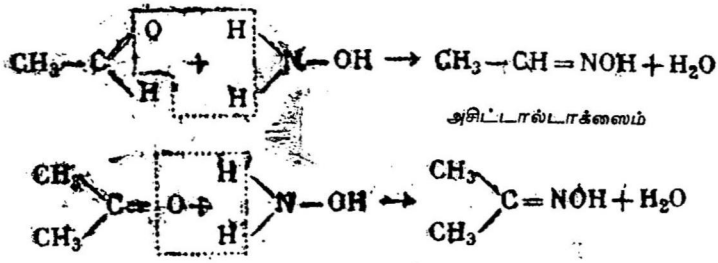
6. ஆல்டிஹைடுகள், எளிதில் பாலிமராகின்றன. அதாவது, ஒரே ஆல்டிஹைடின் மூலக்கூறுகள் இணைந்து பெரிய மூலக்கூறுகள் உண்டாகின்றன. பலபடியாக்கல் வினை (polymerisation) கீழ்க் கண்ட சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றது: (1) ஆரம்ப ஆல்டிஹைடின் மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கும் சேர்மங்கள் (2) இவ் வழியில் ஆரம்ப மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்காத சேர்மங்கள். கீட்டோன்கள் மெதுவாகவே பலபடியாக்கல் வினையில் ஈடுபடுகின்றன. இவ் வினைகளில் கிடைக்கும் சேர்மங்கள் மேற்கூறிய இரண்டாவது வகையைச் சேர்ந்ததாகும்.

85. பதிலீட்டு வினைகள் (Substitution Reactions)

கார்பனைல் தொகுதியின் ஆக்ஸிஜன் அணுவை இடப் பெயர்ச்சி செய்யும் வினைகளை மட்டும் இங்கு நாம் கவனிப்போம்.

[1] அலெக்ஸாண்டர் செயிட்செஃப் (1841 - 1910) பட்லராஃபின் தலை சிறந்த மாணவராவார். அவர் கசானில் (Kazan) பிறந்தார். அங்கு அவர் படித்து ஆராய்ச்சிகளை நிகழ்த்தினார். 1871-லிருந்து அவர் வாழ்நாள் முடிவுவரை கசான் பல்கலைக்கழகத்தின் கரிம வேதியியல் பேராசிரியர் பதவியை வகித்தார்.

1. ஹைட்ராக்ஸில் அமீனுடன் $NH_2—OH$, ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் ஆக்ஸைம்களைக் கொடுக்கின்றன.



அசிட்டால்டாக்ஸைம்

அசிட்டாக்ஸைம்

செயிட்செஃப் மற்றும் அவருடைய சக ஊழியர்கள் பட்லராஃபின் (Butlerov) கருத்துகளை மேலும் விரிவாக்கி வேதியிய அமைப்புப்பற்றிய கோட்பாட்டினுக்கு ஆய்வுகளின்மூலம் ஆதாரம் தந்தனர்.

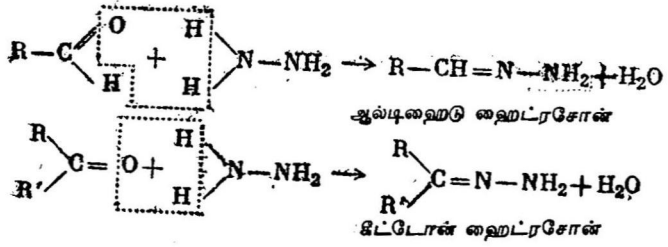
செயிட்செஃப் அமிலக் குளோரைடுகளை ஆல்கஹால்களாக மாற்றும் முறையினைக் கண்டுபிடித்தார். ப்யூட்டனால் ஐசோமர்களில் கடைசிச் சேர்மமான n-ப்யூட்டைல் ஆல்கஹாலைத் தயாரித்தார்.

ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளிலிருந்து ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளை நீக்கி ஒலிஃபீன்கள் தயாரிக்கும் முறையை செயிட்செஃப் உருவாக்கினர்.

செயிட்செஃப் கரிம ஃசிங்க் சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தப்படும் பட்லராஃபின் தொகுப்பு முறைகளைத் தொடர்ந்து ஆராய்ந்தார். ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது கீட்டோன்கள் இவற்றுடன் ஆல்க்கைல் ஃசிங்க் அயோடைடுகள் வினைப்பட்டு நிறைவுற்ற மற்றும் நிறைவுரு, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்கஹால்களைத் தயாரிக்கும் எளிய முறையினைக் கண்டுபிடித்தார்.

செயிட்செஃப் திறமைவாய்ந்த மாணவர்களைக்கொண்ட ஓர் ஆய்வுக் கூடத்தை நிறுவினர். இவர்கள் பிற்காலத்தில் ரஷ்யப் பல்கலைக்கழகங்களில் வேதியியலில் புகழ்பெற்றப் பல பதவிகளை வகித்தனர்.

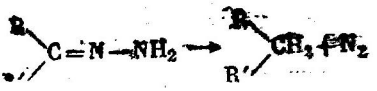
2. ஹைட்ரசீனுடன் $NH_2—NH_2$ ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் ஹைட்ரசோன்களைக் கொடுக்கின்றன.



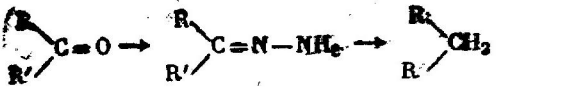
ஆல்டிஹைடு ஹைட்ரசோன்

கீட்டோன் ஹைட்ரசோன்

திண்மக் காரங்கள் அல்லது ஆல்கஹாலேட்டுகள் ஹைட்ரசோன்களைச் சிதைக்கின்றன. இவ் வினையில் நைட்ரஜன் வெளியாவதுடன், ஹைட்ரோகார்பன்களும் உண்டாகின்றன (கிஷ்னர் வினை).



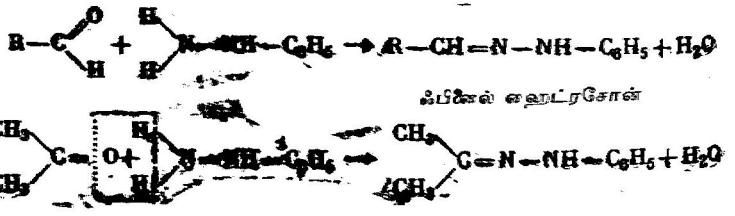
இவ் வழியில் ஹைட்ரோகார்பன்கள் ஆல்டிஹைடுகளிலிருந்தும், கீட்டோன்களிலிருந்தும் பெறப்படுகின்றன.



ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன் — ஹைட்ரசோன் — ஹைட்ரோகார்பன்

இவ் வினை 1910-ல் ரஷ்ய வேதியியல் வல்லுநர் N. கிஷ்னரி (N. Kizhner) என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. அவர் ஹைட்ரோசோன்களைச் சிறிதளவு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் ஒரு குடுவையில் சூடுபடுத்திச் சிதைத்தார். (இவ் வினை பிளாட்டினக் களிமண் துண்டுகளின் முன்னிலையில் மிகவும் சிறப்பாக நடைபெறுகிறது.) கிஷ்னரின் ஆய்வுக் கட்டுரை முதன் முதலில் வெளியாகி ஒன்றரை ஆண்டுகளுக்குப் பிறகு உல்ஃப் (Wolff) என்பவரும் இவ் வினையை விளக்கியிருப்பதை அறிந்தார். ஹைட்ரசோன் சிதைவுவினை ஒரு மூடப்பட்ட குழாயில் நடக்கும் முறையில் கிஷ்னரின் முறையிலிருந்து வேறுபடுகிறது.

3. ஆல்டிஹைடுகள் ஃபீனைல் ஹைட்ரசினுடன்[1] (Phenylhydrazine) வினைப்பட்டு ஃபீனைல் ஹைட்ரசோனைக் கொடுக்கின்றன.

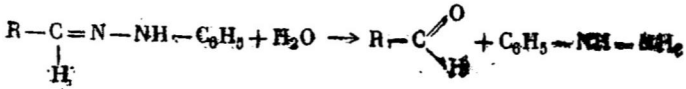


ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன்

அசிட்டோன் ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன்

[1] ஃபீனைல் ஹைட்ரசின் NH_2-NH_2, ஹைட்ரசினின் பெறுதியாகும். ஹைட்ரசினில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு ஃபீனைல் உறுப்பினால் C_6H_5 பதிலிடப்பட்டுள்ளது. அது 20°-ல் உருகுகிறது. நீரில் கரைவதில்லை. ஆனால், ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் கரையும் உப்புகளைக் கொடுக்கின்றது.

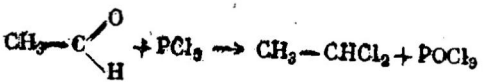
ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன்களை அமிலக் கரைசல்களுடன் வினைப் படுத்தினால் பின்னோக்கிய வினை நிகழ்கிறது. இவை நீருடன் வினைப்பட்டு, ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுகவும், ஓர் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனுகவும் சிதைகின்றன:



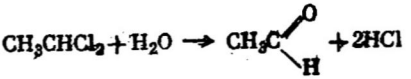
ஆக்ஸைம்களின் நீரால் பகுப்பு வினையும் இவ்வாறே நிகழ் கிறது.

ஆக்ஸைம்களும், ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன்களும் தனிப்பட்ட, திட்ட உருகுநிலைகளையுடைய படிகத் திண்மங்கள். அவை உண்டாகும் வினை ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனைக் கண்டறி வதற்கும் ஆல்டிஹைடுகளையும், கீட்டோன்களையும் மற்ற வகைச் சேர்மங்களின் கலவைகளிலிருந்து பிரிப்பதற்கும் பயன்படுகின்றது.

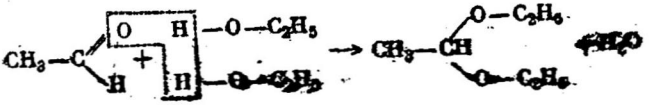
4. பாஸ்ஃபரஸ் பென்டாகுளோரைடுடன் வினைப்படும் பொழுது ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனிலிருந்து ஓர் ஆக்ஸிஜன் அணு இரு குளோரின் அணுக்களால் பதிலிடப் படுகின்றன:



இவ் வினையில் ஒரே கார்பன் அணுவுடன் இரு ஹாலஜன் அணுக்கள் இணைந்துள்ள ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகள் உண்டாகின்றன. அத்தகைய டைஹாலஜன் பெறுதி நீருடன் வினைப்பட்டு ஆரம்ப ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனைக் கொடுக்கிறது.



5. ஆல்கஹால்களுடன் ஆல்டிஹைடுகள் சுறுக்கவினைக்கு (condensation reaction) உள்பட்டு அசிட்டால்களைக் (acetals) கொடுக்கின்றன.



அசிட்டால்டிஹைடு டைஎத்தில் அசிட்டால்

அசிட்டால்கள், ஓர் ஆல்கஹால், ஆல்டிஹைடுக் கலவையை நீரற்ற காப்பர் சல்ஃபேட்டுடன் சூடுபடுத்தியோ, அல்லது ஆல்டிஹைடை ஓர் ஆல்கஹாலின் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுக் கரைசலுடன் கொதிக்கவைத்தோ தயாரிக்கப்படுகின்றன.

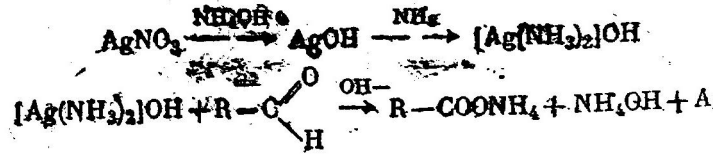
அசிட்டால்கள் ஆல்டிஹைடு ஹைட்ரேட்டுகளின் ஈத்தர்கள் எனக் கருதப்படுன்றன. அவை இனிய மணமுடைய நிறமற்ற நீர்மங்கள். ஓர் அமில நீர்க்கரைசல் அசிட்டாலை ஓர் ஆல்டிஹைடாகவும், ஓர் ஆல்கஹாலாகவும் சிதைக்கின்றது. கீட்டோன்களுக்கும் இத்தகையச் சேர்மங்கள் உள்ளன. ஆனால், அவை வேறு விதமாகத் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

86. ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றம் (Oxidation of Aldehydes and Ketones)

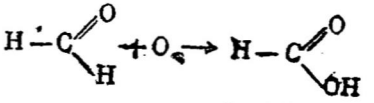
ஆல்டிஹைடுகள் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகின்றன. காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனாலும் அவை எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகின்றன. அம்மோனியா கலந்த சில்வர் ஆக்ஸைடுக் கரைசல் போன்ற வீரியமற்ற ஆக்ஸிஜனேற்றிகளும் இவற்றை ஏற்றமடையச் செய்கின்றன. அம்மோனியா கலந்த சில்வர் ஆக்ஸைடுடன் ஆல்டிஹைடின்வீன 'சில்வர் கண்ணாடிச் சோதனை' (silver mirror test) என்று பெயரிடப்படுகிறது. இது ஆல்டிஹைடுகளைக் கண்டறியப் பயன்படுகிறது.

இவ் வினை கீழ்க்கண்டவாறு நிகழ்த்தப்படுகிறது : ஒரு தூய சோதனைக் குழாயில் ஒன்று அல்லது இரண்டு மிலி 5% சில்வர் நைட்ரேட் கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இதனுடன் நீர்த்த அம்மோனியா கரைசல், முதலில் உண்டாகும் ஒரு வீழ்ப்படிவுக் கரையும்வரையில் சொட்டுச் சொட்டாகச் சேர்க்கப்படுகிறது. பிறகு இதனுடன் ஒரு சொட்டு ஆல்டிஹைடைச் சேர்த்து சோதனைக் குழாயிலுள்ள கலவையை நன்கு கலக்கி, குழாயைச் சூடான நீர்த்தொட்டியில் (60—70°) சில நிமிடங்கள் வைக்கவேண்டும். ஒடுக்கப்பட்ட உலோகச் சில்வரின் ஒரு பகுதி கருமை நிற வீழ்ப்படிவாக அடியில் படிகிறது. மற்றொரு பகுதி பளபளப்பான கண்ணாடிபோன்று குழாயின் உள்சுவரில் படிகின்றது.

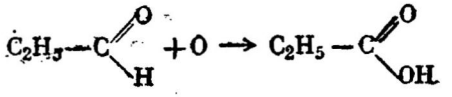
இவ் வினைகளைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம் :



ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது ஆல்டிஹைடுகள் ஆக்ஸிஜனுடன் இணைந்து கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன :



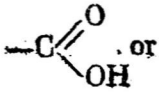
ஃபார்மால்டிஹைடு ஃபார்மிக் அமிலம்



புரொப்பியோனல்டிஹைடு புரொப்பியோனிக் அமிலம்

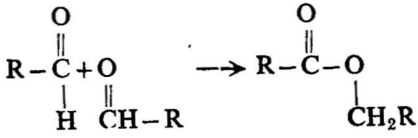
இவ் வினைகளின்போது, ஆல்டிஹைடுகள் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையும்போது, ஆக்ஸிஜன் அணு, ஓர் ஆக்ஸிஜன் அணு முன்பே இணைந்துள்ள கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்படுகின்றது.

கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள், கார்பாக்ஸில் தொகுதியைப்



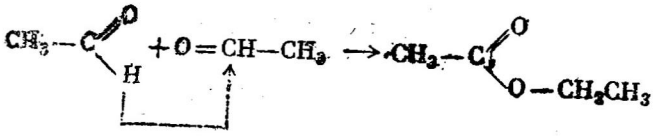
பெற்றிருக்கின்றன.

டிஸ்சங்கோ வினை (Tishchenko Reaction): ஆல்டிஹைடுகள் மிக எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அல்லது ஒடுக்கமடைவதை டிஸ்சங்கோ வினை (1906) விளக்குகிறது. சிறிதளவு அலுமினியம் ஆல்காக்ஸைடைச் சான்றாக அலுமினியம் ஈத்தாக்ஸைடை $Al(OC_2H_5)_3$ ஓர் ஆல்டிஹைடுடன் சேர்த்தால் வினை வீரியமாக நடைபெறுகிறது. கார்பனுக்கும், ஆக்ஸிஜனுக்கும் இடையிலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு பிளக்கப்பட்டு, ஒரு மூலக்கூறின் ஆல்டிஹைடு தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் மற்றொன்றின் கார்பன் அணுவுடன் இணைகிறது. மூலக்கூறின் எஞ்சிய பகுதி ஆக்ஸிஜனுடன் இணைகிறது. இதனால் ஓர் எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது :



எஸ்ட்டர் நீரால் பகுப்படைந்து ஓர் அமிலத்தையும் ஓர் ஆல்கஹாலையும் கொடுக்கின்றது. எனவே, டிஸ்சங்கோ வினையில் ஒரு மூலக்கூறு ஆல்டிஹைடு ஆக்ஸிஜனேற்றமும், மற்றொரு மூலக்கூறு ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கமும் அடைகின்றன.

அசிட்டால்டிஹைடை எடுத்துக்கொள்வோம். டிஸ்சங்கோ வினையில் அது எத்தில் அசிட்டேட்டாக மாறுகிறது :

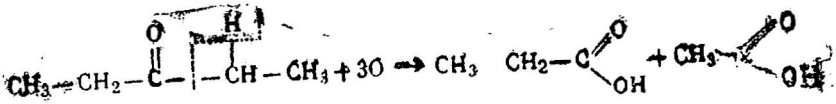


மூலக்கூறில் சம எண்ணிக்கையுள்ள ஆல்கஹால்கள், ஆல்டிஹைடுகள், அமிலங்கள், ஹைட்ரோகார்பன்கள் ஆகியவை கீழ்க் கண்டவாறு அட்டவணைப் படுத்தப்படுகின்றன.

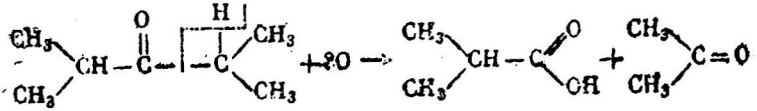
CH_4	CH_3-OH	$H-C(=O)-H$	$H-C(=O)-OH$
மீத்தேன்	மெத்தில் ஆல்கஹால்	ஃபார்மால்டி ஹைடு	ஃபார்மிக் அமிலம்
C_2H_6	C_2H_5-OH	$CH_3-C(=O)-H$	$CH_3-C(=O)-OH$
ஈத்தேன்	எத்தில் ஆல்கஹால்	அசிட்டால்டி ஹைடு	அசிட்டிக் அமிலம்
C_3H_8	C_3H_7-OH	$C_2H_5-C(=O)-H$	$C_2H_5-C(=O)-OH$
புரொப்பேன்	புரொப்பைல் ஆல்கஹால்	புரொப்பியோனல் டிஹைடு	புரொப்பியோனிக் அமிலம்
C_4H_{10}	C_4H_9-OH	$C_3H_7-C(=O)-H$	$C_3H_7-C(=O)-OH$
ப்யூட்டேன்	ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால்	ப்யூட்டிரால் டிஹைடு	ப்யூட்டிரிக் அமிலம்
C_5H_{12}	$C_5H_{11}-OH$	$C_4H_9-C(=O)-H$	$C_4H_9-C(=O)-OH$
பென்டேன்	அமைல் ஆல்கஹால்	வெலரால் டிஹைடு	வெலேரிக் அமிலம்

ஒவ்வொரு நெடுக்கு வரிசையிலும் (vertical column) உள்ள சேர்மங்கள் ஒரே தொடர் வரிசையிலுள்ள சேர்மங்களாகும். ஒவ்வொரு குறுக்குக் கோட்டிலும் (horizontal line) உள்ள சேர்மங்கள் ஒரே ஹைட்ரோகார்பனின் பெறுதிகளாகும்; அவற்றில் ஒரு சேர்மம் மற்றொன்றிலிருந்து எளிய வேதிய வினைகளின்மூலம் பெறப்படுகிறது. 'ஒரு வரிசை முற்றுப் பெறுதிருந்தால், அவற்றில் இல்லாமலிருக்கும் சேர்மங்களின் இயைபு மற்றும் அவற்றின் முக்கியமான பண்புகளை நாம் அறிய முடிவதுடன், அச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளையும் அறிய முடிகிறது' (ஷாலமெர் Schorlemmer).

கீட்டோன்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றம் - (Oxidation of Ketones): காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனாலோ அல்லது வீரியமற்ற ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாலோ கீட்டோன்களை ஆக்ஸிஜனேற்ற முடியாது. அம்மோனியா கலந்த சில்வர் ஆக்ஸைடுக் கரைசலையும் அவை ஒடுக்குவதில்லை. கீட்டோன்கள் வீரியமிக்க ஆக்ஸிஜனேற்றிகளான பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்போன்ற பொருள்களால் ஏற்றப்படுகின்றன; மேலும், ஆல்டிஹைடுகளைப் போலல்லாமல் கீட்டோன்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றம் வேறுவிதமாக நிகழ்கிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது ஒரு கீட்டோன் மூலக்கூறு சிதைவு அடைந்து ஓர் அமிலத்தின் இரு மூலக்கூறுகளையோ அல்லது ஓர் அமிலத்தின் ஒரு மூலக்கூறு மற்றும் ஆரம்ப கீட்டோனைவிட எளிய கீட்டோன் மூலக்கூறு ஒன்றினையோ கொடுக்கின்றது. கார்பன் அணுச் சங்கிலித்தொடர் கார்பனில் கார்பனில் பிளவடைகிறது:

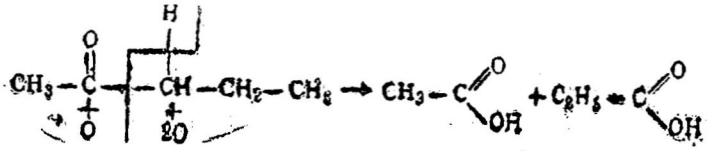


டைஎத்தில் கீட்டோன் புரொப்பியோனிக் அமிலம் அசிட்டிக் அமிலம்

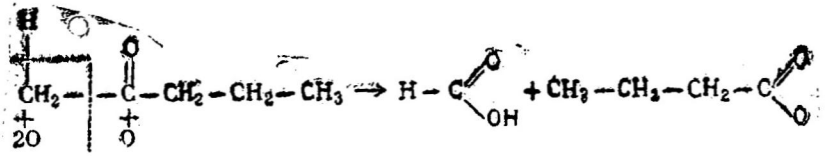


டைஐசோபுரொப்பைல் கீட்டோன் ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலம் அசிட்டோன்

கீட்டோன் மூலக்கூறில் இரு வேறுபட்ட உறுப்புகள் இருந்தால், ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது மூலக்கூறு இருவிதங்களில் சிதைவடைகிறது :



மெத்தில் புரொப்பைல் கீட்டோன் — அசிட்டிக் அமிலம் — புரொப்பியோனிக் அமிலம்



மெத்தில் புரொப்பைல் கீட்டோன் — ஃபார்மிக் அமிலம் — ப்யூட்ரிக் அமிலம்

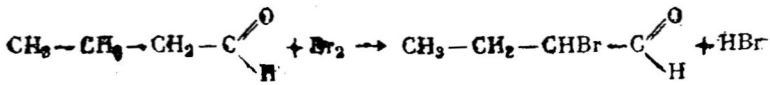
கீட்டோனை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து உண்டாகும் அமிலங்களைக் கண்டறிந்து, கீட்டோனின் அமைப்பினை அறிய முடிகிறது.

ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது கீட்டோன்கள் சிதைவடைவதற்குரிய சில விதிகளை A. பாப்பாஃப் (A. Popov) வெளியிட்டார்.

87. கார்பனைல் தொகுதிக்கு α இடத்தில் உள்ள கார்பன் அணுவிலிருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுவின் வினைகள் (Reactions involving the H-Atom on the C-Atom Alpha to the Carbonyl)

ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களில் உள்ள கார்பனைல் தொகுதி அதனை அடுத்துள்ள, α-இடத்தில் இருக்கும் கார்பன் அணுவுடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பெரிதும் பாதிக்கிறது.

இவ் வணுக்கள் குளோரின் அல்லது புரோமினால் எளிதில் பதிலிடப்படுகின்றன:



ப்யூட்டிரால்டிஹைடு — α-புரோமோ ப்யூட்ரிக் ஆல்டிஹைடு

$$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3+Cl_2 \longrightarrow$$

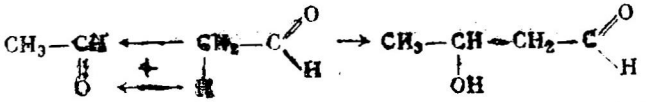
பென்டனோன்-3

$$CH_3-CH_2-CO-CHCl-CH_3+HCl$$

2-குளோரோ பென்டனோன்-3

கார்பனில் தொகுதிக்கு அருகிலுள்ள ஹாலஜன் அணுக்கள் மிக்க வீரியமுள்ளவை. α-ஹாலஜனேற்றமடைந்த ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் கண்ணீர் வருவிக்கும் சேர்மங்கள் (இலத்தின் மொழியில் lacrima என்ற சொல்லுக்கு கண்ணீர் என்று பொருள்-எனவே இவைகள் lachrymators என்று வழங்கப் படுகின்றன). இவற்றின் ஆவி கண்ணையும், மூக்கையும் பாதிக் கின்றன.

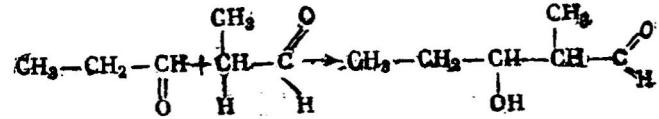
காரங்கள் மற்றும் பல கரணிகளின் முன்னிலையில் கீட்டோன்கள் மற்றும் ஆல்டிஹைடுகளின் சுறுக்கவினைகள் (condensation reactions) மிகவும் முக்கியமானவை. எடுத்துக் காட்டாக, வீரியமற்ற ஃசிங்க் குளோரைடின் காரக் கரைசல் களுடன் குளிர்ந்த நிலையில் அசிட்டால்டிஹைடு வினைப்பட்டு ஆல்டால் (aldol) உண்டாகிறது.



ஆல்டால் (ப்யூட்டனல்-3-ஏல்-1)

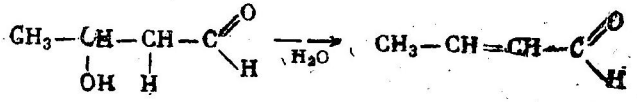
நீரில் கரையும் தன்மையுள்ள கிடைக்கும் நீர்மம், குறைந்த அழுத்தத்தில் சிதைவடையாமல் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. வாய்பாட்டிலிருந்து, அதன் மூலக்கூறில் ஆல்டிஹைடு தொகுதியும், ஆல்கஹால் தொகுதியும் இருப்பது அறியப்படு கிறது (ஆல்ட்-ஆல்).

இதனை ஒத்த ஆல்டால்கள் அசிட்டால்டிஹைடு தொடர் வரிசைச் சேர்மங்களிலிருந்து பெறப்படுகின்றன. இவ் வினைக்கு ஆல்டால் சுறுக்கவினை (aldol condensation) என்று பெயர். α - ஹைட்ரஜன் அணுவினால் இவ் வினை சாத்தியமாகிறது. புரொப்பியோனல்டிஹைடு கீழ்க்கண்டவாறு வினைப்படுகிறது:



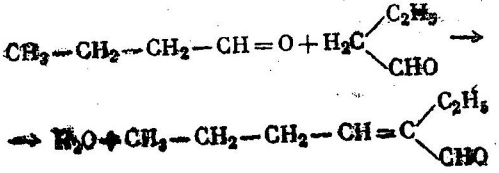
2-மெத்தில் பென்டனல் 3-ஏல்-1

ஆல்டால்கள் நிலையற்ற சேர்மங்கள்; அவை எளிதில் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியையும், α-ஹைட்ரஜனையும் இழந்து நீரை விடுவிக்கின்றன :



ஆல்டால் குரோட்டஞல்டிஹைடு (ப்யூட்டன்-2-ஏல்-1)

நீரை நீக்கி ஆல்டிஹைடு உள்படும் சுறுக்கவினைக்கு குரோட்டானிக் (crotonic) எனப் பெயர். கார்பனில் தொகுதிக்கு α-இடத்திலுள்ள ஒரு தனித்த மெத்திலீன் $>CH_2$ தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் அசிட்டால்டிஹைடு படிவரிசைச் சேர்மங்கள் இத்தகைய சுறுக்க வினைக்கு உள்படுகின்றன. ப்யூட்டிரால்டிஹைடு கீழ்க்கண்டவாறு வினைப்படுகிறது :



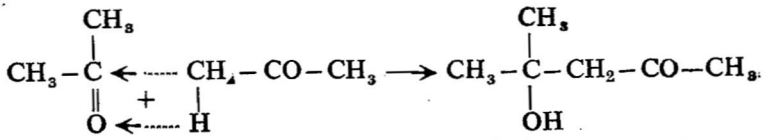
2-எத்தில் ஹெக்ஸீன்-2-ஏல்-1

வீரியமிக்கக் காரங்களின் முன்னிலையில் ஆல்டிஹைடுகள் வீரியத்துடன் சுறுக்கவினைக்குள்படுகின்றன; இவ் வினையில் ரெசின் போன்ற, அதிக மூலக்கூறெடையுடைய சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. இதனை நாம் எளிதில் அறியமுடிகிறது. குரோட்டஞல்டிஹைடு உண்டாவதைப் போன்ற ஆல்டால் உண்டாகும் வினையில் ஆல்டிஹைடு தொகுதிகள் காக்கப்பட்டு, பிறகு அவை ஒன்றோடு ஒன்று அல்லது ஆரம்ப ஆல்டிஹைடுகள் இவற்றுடன் ஆல்டால் மற்றும் குரோட்டன் சுறுக்கவினைகளுக்கு உள்படுகின்றன.

கார்பன் சங்கிலித்தொடர் நீட்டப்படும் வினைகளுக்குச் சுறுக்க வினைகள் எனப் பெயர். இவ் வகையில் மூலக்கூறுகள், எளிய மூலக்கூறுகளை வெளியேற்றுமல் சுறுக்கவினைக்கு உள்படலாம். (ஆல்டால்கள் உண்டாகும் வினை) அல்லது எளிய மூலக்கூறுகளை வெளியேற்றி வினைப்படலாம். (குரோட்டானிக் சுறுக்கவினை)

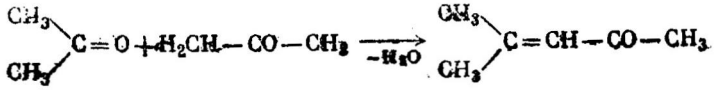
மிக்க வீரியமுள்ள கீட்டோன்கள், ஆல்டிஹைடுகளைப் போல ஆல்டால் மற்றும் குரோட்டன் சுறுக்கவினைக்கு உள்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டோன் பேரியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் ஆல்டால் சுறுக்கவினைக்குள்பட்டு டைஅசிட்டோன் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது :



டைஅசிட்டோன் ஆல்கஹால்
(2-மெத்தில் பென்டனால்-2-ஒன்-4)

வன்மிகு காரம் ஒன்றுடன் அசிட்டோன் குரோட்டானிக் சுறுக்கவினையில் ஈடுபட்டு மெசிட்டைல் ஆக்ஸைடைக் (mesityl oxide) கொடுக்கிறது :



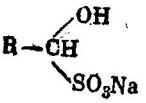
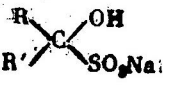
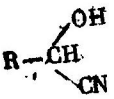
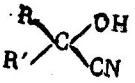
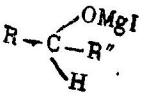
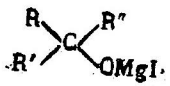
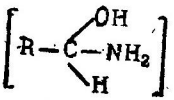
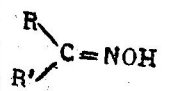
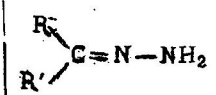
மெசிட்டைல் ஆக்ஸைடு
(2-மெத்தில் பென்டீன்-2-ஒன்-4)

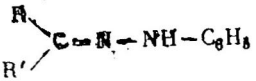
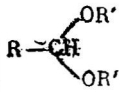
88. ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் இவற்றின் பண்புகளை ஒப்பிடுதல் (Comparison of Aldehyde and Ketone Properties)

ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகிய இரண்டுமே ஹைட்ரஜனுடன் கூடுகின்றன. சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுடன் வினைப்படுகின்றன. (ஒரு மெத்தில் தொகுதி அல்லது இரு மெத்திலீன் தொகுதிகளைக் கார்பனில் தொகுதிக்கு வெகு அருகில் பெற்றிருக்கும் கீட்டோன்கள் மட்டுமே இவ் வினையில் ஈடுபடுகின்றன). இவை ஹைட்ரஜன் சயனைடு மற்றும் கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களுடன் வினைப்படுகிறன. ஹைட்ராக்சில் அமீன் மற்றும் ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுடன் ஆல்டிஹைடுகளும், கீட்டோன்களும் வினைப்பட்டு முறையே ஆக்ஸைம்களையும், ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன்களையும் கொடுக்கின்றன. பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடு ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனிலிருந்து ஓர் ஆக்ஸிஜன் அணுவை இரு குளோரின் அணுக்களால் பதிலீடு செய்கிறது.

ஆல்டிஹைடுகளுக்கும், கீட்டோன்களுக்கும் இடையே சில குறிப்பிட்ட வேறுபாடுகள் உள்ளன. ஆல்டிஹைடுகளைப் போலன்றி கீட்டோன்கள் ஷிஃப் வினைபொருளுடன் (Schiff's reagent—ஃப்யூசின் சல்ஃப்யூரஸ் அமிலம்) நிறத்தைக் கொடுப்பதில்லை. அம்மோனியாவுடன் கூடுதல் வினையில் ஈடுபடுவதில்லை.

அட்டவணை-7. ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்களின் வினைகள்

வினைபொருள்	வினைபொருள்கள்	
	ஆல்டிஹைடுகள்	கீட்டோன்கள்
ஹைட்ரஜன் $2H$	ஒரிணைய ஆல்கஹால்கள் $R-CH_2OH$	ஈரிணைய ஆல்கஹால்கள் $R-CH(OH)-R'$
சோடியம் பைசல்ஃபைட் $NaHSO_3$	ஆல்டிஹைடு சோடியம் பைசல்ஃபைட் கூடுதல் சேர்மங்கள் 	கீட்டோன் சோடியம் பைசல்ஃபைட் கூடுதல் சேர்மங்கள் 
ஹைட்ரஜன் சயனைடு HCN	சயனோ ஹைட்ரின் 	சயனோ ஹைட்ரின்கள் 
ஆல்க்கைல் மக்னீசியம் ஹாலைடு $R''-MgI$		
அம்மோனியா NH_3	ஆல்டிஹைடு அம்மோனியா 	சிக்கலான வினைபொருள்
ஹைட்ராக்சில் அமீன் NH_2OH	ஆல்டாக்சைம்கள் $R-CH=NOH$	கீட்டாக்சைம்கள் 
ஹைட்ரசீன் NH_2-NH_2	ஆல்டிஹைடு ஹைட்ரசோன் $R-CH=N-NH_2$	கீட்டோன் ஹைட்ரசோன் 

வினைபொருள்	வினைபொருள்கள்	
	ஆல்டிஹைடுகள்	கீட்டோன்கள்
ஃபீனில் ஹைட்ரசின் $C_6H_5NH-NH_2$	ஆல்டிஹைடு ஃபீனில் ஹைட்ரசோன்கள் $R-CH=N-NH-C_6H_5$	கீட்டோன் ஃபீனில் ஹைட்ரசோன்கள் 
பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடு PCl_5	டைஹாலஜன் பெறுதிகள் $R-CHCl_2$	டைஹாலஜன் பெறுதிகள் $R'-CCl_2-R''$
ஆல்கஹால் $R'-OH$	அசிட்டால்கள் 	கீட்டோன் அசிட்டால்கள் இவ்வாறு உண்டாவதில்லை
ஃப்யூசின் சல்ப்யூரஸ் அமிலம்	நிறமுண்டாகிறது	—
அம்மோனியா கலந்த சில்வர் ஆக்ஸைடு	'சில்வர் கண்ணாடி' உண்டாகிறது	—

ஆனால், அதனுடன் வினைப்பட்டு நீரைநீக்கிப் பல சிக்கலான சேர்மங்களைத் தருகிறது. ஆல்கஹால்களுடன் அசிட்டால்களைக் கொடுப்பதில்லை.

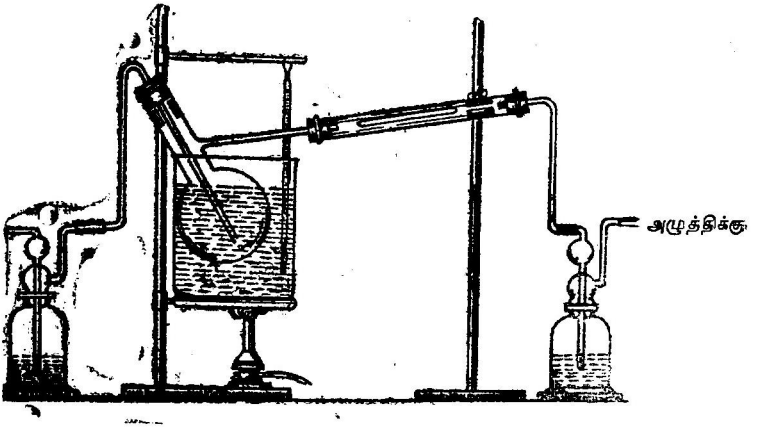
கீட்டோன்கள் ஆல்டிஹைடுகளைவிட மெதுவாக ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன. மேலும், ஆக்சிஜனேற்றத்தின்போது கீட்டோன் மூலக்கூறு பிளவடைகிறது. கீட்டோன்களும் சுறுக்க வினையில் (condensation reaction) ஈடுபடுவது கடினம்.

ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றின் சில மாதிரிச் சேர்மங்கள்
(Some Representative Aldehydes and Ketones)

89. ஃபார்மால்டிஹைடு-(Formaldehyde)

ஃபார்மால்டிஹைடு நெடியுடைய வாயு. ஃபார்மிக் அமிலத்திலிருந்து அதன் பெயர் பெறப்பட்டிருக்கிறது. ஃபார்மால்டிஹைடின் 30—40% கரைசலுக்கு ஃபார்மலின் (formalin) எனப் பெயர். ஃபார்மால்டிஹைடு முதலில் பட்லராஃபினால் (Butlerov) தயாரிக்கப்பட்டது.

தொழில்துறையில் மெத்தில் ஆல்கஹாலைக் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனுடன் வினைப்படச்செய்து அது தயாரிக்கப்படுகிறது. ஆல்கஹால் ஆவி, காற்றுக் கலந்த கலவையை காப்பர் வேக மாற்றியின்மீது உயர்ந்த வெப்பநிலையில் செலுத்திப் ஃபார்மால்டி ஹைடு தயாரிக்கப்படுகிறது. வினை தொடங்கியவுடன் வினையின் மூலமே வேகமாற்றி சூடுபடுத்தப்படுகிறது.



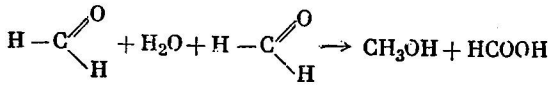
படம்-33. மெத்தில் ஆல்கஹாலின் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை நிகழும் அமைப்பு

மெத்தில் ஆல்கஹால், வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து ஃபார்மால்டிஹைடு உண்டாகும் வினைக்கு உதவும் உபகரணம் படம்–33-ல் விளக்கப்பட்டுள்ளது.

நீருள்ள ஒரு ஜாடியில் வைக்கப்பட்டுள்ள ஒரு குடுவையில் மெத்தில் ஆல்கஹால் ஊற்றப்படுகிறது. அதன் வெப்பநிலை 45–48°-ல் வைக்கப்படுகிறது. குழாயிலுள்ள காப்பர் கம்பியைச் சூடுபடுத்திய பிறகு மிகவும் சூடான சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்திலுல் உலர்த்தப்பட்ட காற்று இக் குழாயின் வழியே செலுத்தப்படு கிறது. காற்றும், ஆல்கஹால் ஆவியும் வினைப்படுகின்றன. சிறிது நேரங்கழித்து ஃப்யூசின் சல்ஃப்யூரஸ் அமிலம் கழுவு சீசாவில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. இதன் வழியே செலுத்தப்படும் ஆல்டிஹைடு ஆவி ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இது ஆல்டிஹைடு உண்டாவதைக் குறிக்கிறது. சுடரை நீக்கிய பிறகும் கம்பி சூடாக இருக்கிறது.

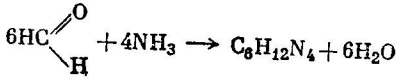
வேதிப் பண்புகளில் ஃபார்மால்டிஹைடு மற்ற ஆல்டிஹைடு களிலிருந்து வேறுபடுகிறது. மற்ற ஆல்டிஹைடுகள் காரங்களுடன்

வினைப்பட்டு ரெசின்களைக் கொடுக்கின்றன. ஆனால், ஃபார்மால்டிஹைடு காரத்துடன் வினைப்பட்டு மெத்தில் ஆல்கஹாலையும் ஃபார்மிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது:



இவ் வினையில் ஒரு மூலக்கூறு ஃபார்மால்டிஹைடு ஏற்றமடைகிறது. மற்றொன்று ஒடுக்கமடைகிறது. இவ்வாறு, ஓர் ஆல்டிஹைடு ஆல்கஹாலாகவும், அமிலமாகவும் மாற்றமடையும் வினைக்கு கேனிசாரோ வினை (Cannizzaro reaction) எனப் பெயர். இதனைக் கேனிசாரோ என்னும் அறிவியல் வல்லுநர் 1853-ல் கண்டறிந்தார். கேனிசாரோ வினை பல உயிரியல் இயற்பாடுகளில் முக்கியத்துவம் பெற்று விளங்குகிறது. நொதிகள் அல்லது என்சைம்களின் முன்னிலையில் இயற்கையில் நிகழ்கிறது.

அம்மோனியாவுடன் ஃபார்மால்டிஹைடு ஆல்டிஹைடு அம்மோனியாவைக் கொடுப்பதில்லை. மாறாக, யூரோட்ராப்பினைக் (urotropine) கொடுக்கிறது.



யூரோட்ராப்பின்

பட்லராஃபினுல் (Butlerov) முதலில் தயாரிக்கப்பட்ட யூரோட்ராப்பின் வெண்ணிறப் படிகத்திண்மம். மருத்துவத்தில் சிறுநீரகங்களில் நோய் நுண்மத் தடைப்பொருளாகவும் (antiseptic), இன்ஃப்ளூயன்சாவைக் குணப்படுத்தவும் இது பயன்படுகிறது. நைட்ரிக் அமிலம் யூரோட்ராப்பினுடன் வினைப்பட்டு ஹெக்சா ஜென் என்னும் வெடி மருந்தைக் கொடுக்கிறது. பெருமளவு யூரோட்ராப்பின் பிளாஸ்டிக்குகள் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

ஃபார்மால்டிஹைடின் நீர்க்கரைசலைக் கவனமாக ஆவியாகச் செய்தால் பாலிமராதல் வினைநிகழ்ந்து, பாராஃபார்மால்டிஹைடு (paraformaldehyde) என்னும் திண்மப் பாலிமர் உண்டாகிறது. அதன் மூலக் கூறெடை ஃபார்மால்டிஹைடின் மூலக்கூறு எடையை விடப் பன்மடங்கு அதிகமானது. பாராஃபார்மால்டிஹைடைச் சூடுபடுத்தினுல் அது ஃபார்மால்டிஹைடாக மாறுகிறது.

1870-ல் பட்லராஃபின் (Butlerov) ஆய்வுகளைத் தொடர்ந்து பேயர் ஃபார்மால்டிஹைடு சுறுக்கவினையிலிருந்து ஒரு சர்க்கரைப் பொருளை முதன் முதலில் தயாரித்தார். அவர் பச்சைத்

தாவரங்கள் கார்பனை உள்கொள்ளும் வினையின் முதல்படியில் ஃபார்மால்டிஹைடு உண்டாகிறது என்று கருத்துத் தெரிவித்தார்.

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + O_2$$

இவ் வினையில் குளோரோஃபில் (chlorophyll) பங்குபெற்று சூரிய ஒளியின் ஆற்றலை எடுத்துக்கொள்கிறது. மேலும், நிகழும் பலபடியாக்கல்வினை ஃபார்மால்டிஹைடை கார்போஹைட்ரேட்டுகளாக மாற்றுகிறது.

$$6H-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow C_6H_{12}O_6$$

பெருமளவில் பயன்படும் பல பொருள்களைத் தயாரிப்பதற்கு ஃபார்மால்டிஹைடு ஆரம்பப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. அம்மோனியாவுடன் அது யூரோட்ராப்பினையும், ஃபீனலுடன் மற்றும் பல சேர்மங்களுடன் ரெசின்களையும் அது கொடுக்கிறது. இவ் வகை ரெசின்கள் பீங்கான், கட்டா பெர்ச்சா (gutta-percha) மற்றும் உலோகங்களுக்குப் பிளாஸ்டிக் பதிலீட்டுப் பொருள்களாகப் பயன்படுகின்றன. ஃபார்மால்டிஹைடு சில சாயங்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. தோல்கள் மற்றும் நீரால் பாதிக்கப்படாத நூலிழைகள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. இத் துறைகளில் இது பயனுவதற்குக் காரணம் புரோட்டீன்களுடன் இது வினைப்பட்டு நீரில் விரிவடையாதப் பொருளைக் கொடுப்பதேயாகும்.

ஃபார்மலின் (formalin) என்ற ஃபார்மால்டிஹைடு நீர்க் கரைசல் நச்சுத்தன்மையுடையது. சிறந்த கிருமி நாசினியாகப் பயன்படுகிறது. உயிர் மாதிரிகளைப் பாதுகாத்துவைக்கவும் பயன்படுகிறது.

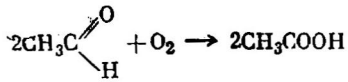
90. அசிட்டால்டிஹைடு (Acetaldehyde)

அசிட்டால்டிஹைடைப் பெருமளவு தயாரிக்க உதவும் முறைகளில் குச்சாரஃப் வினை (Kucherov reaction) ஒன்றாகும்.

$$H-C\equiv C-H + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{Hg^{++}} CH_3-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

அசிட்டால்டிஹைடு நெடியுடைய ஒரு நீர்மம். 21°-ல் அது கொதிக்கிறது. மாங்கனிஸ் உப்புகள்போன்ற வேக மாற்றிகளின்

முன்னிலையில் அது காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனால் ஏற்றப்பட்டு அசிட்டிக் அமிலமாக மாறுகிறது.



$$2CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + O_2 \longrightarrow 2CH_3COOH$$

ஒரு சொட்டு அடர்சல் ஃப்யூரிக் அமிலம் அசிட்டால்டிஹைடை 124°-ல் கொதிக்கும் ஒரு பொருளாக மாற்றுகிறது. இவ் வெப்ப நிலை அசிட்டால்டிஹைடின் கொதிநிலையைவிட அதிகமாக உள்ளது. இவ்வாறு உண்டாகும் சேர்மம் பாரால்டிஹைடு (paraldehyde) எனப்படுகிறது.

ஹைட்ரஜனுடன் ஒப்பிடும்போது பாரால்டிஹைடின் ஆவி அடர்த்தி = 66; எனவே, இதன் மூலக்கூறு எடை = 132. அசிட்டால்டிஹைடின் மூலக்கூறு எடை = 44. இதிலிருந்து அசிட்டால்டிஹைடின் மூன்று மூலக்கூறுகள் இணைந்து பாரால் டிஹைடு உண்டாவது தெளிவாகிறது.

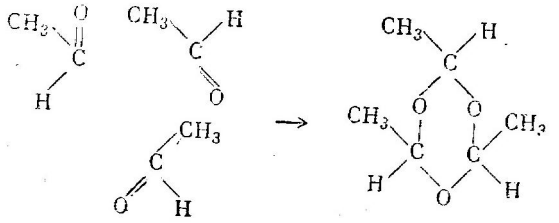
ஃபார்மால்டிஹைடின் பண்புகள், அதில் அசிட்டால்டிஹைடு மூலக்கூறுகள் இணைந்திருக்கும் விதத்தினை விளக்குகின்றன.

பாரால்டிஹைடு ஆல்டிஹைடுக்குரிய வினைகளைக் காட்டுவ தில்லை; அது அம்மோனியா கலந்த சில்வர் ஆக்ஸைடை ஒடுக்குவ தில்லை; ஷிஃப் வினைப்பொருளுடன் நிறத்தைக் கொடுப்பதில்லை; ஃபினைல் ஹைட்ரசோன் முதலியவற்றைக் கொடுப்பதில்லை.

இதிலிருந்து அதன் மூலக்கூறில் ஆல்டிஹைடுகளுக்குரியத் $-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$ தொகுதி இருக்கவில்லை என்பது புலனாகிறது.

வீரியமற்ற சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் பாரால்டிஹைடு, அதிக ஆவியாகும் தன்மையுடைய அசிட்டால் டிஹைடாக மாறுகிறது. இது அசிட்டால்டிஹைடு மூலக்கூறு களுக்கு இடையிலுள்ள பிணைப்பு வலுக்குன்றியிருப்பதைக் காட்டு கிறது. வீரியமற்ற சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தும்போது கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையேயுள்ள பிணைப்புகள் பாதிக்கப் படாமலிருப்பது, அசிட்டால்டிஹைடு மூலக்கூறுகள் கார்பன் அணுக்களின் வழியாக இணைந்திராமல், ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் மூலம் இணைந் திருக்கின்றன என்பதைக் காட்டுகிறது.

பாரால்டிஹைடு உண்டாவதைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு மூலம் விளக்கலாம் :



அசிட்டால்டிஹைடு மூன்று மூலக்கூறுகள் — பாரால்டிஹைடு

அசிட்டால்டிஹைடு மூலக்கூறில் ஆக்ஸிஜன் மற்றும் கார்பன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள இரட்டைப் பிணைப்புகள் பிளக்கப்படுகின்றன. இதனால் ஒவ்வொரு அணுவுக்கும் கிடைக்கும் தனித்த இணைதிறன்கள் மூன்று அசிட்டால்டிஹைடு மூலக்கூறுகளால் பூரிதமாக்கப்படுகின்றன.

பாரால்டிஹைடு அல்லது அசிட்டால்டிஹைடு சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படும்போது ஒரு சமநிலை உண்டாகிறது.

அசிட்டால்டிஹைடு $\rightleftharpoons$ பாரால்டிஹைடு

சிறிதளவு அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தை அசிட்டால்டிஹைடுடன் குறைந்த வெப்பநிலையில் சேர்த்தால் அசிட்டால்டிஹைடின் ஒரு பகுதி பாரால்டிஹைடாக மாற்றப்படுகிறது. இப்போது அமிலத்தை ஒரு காரத்துடன் நடுநிலையாக்கினால் பாரால்டிஹைடிலிருந்து அசிட்டால்டிஹைடை ஆவியாக்கிப் பிரித்துவிடலாம். சிறிதளவு சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தைப் பாரால்டிஹைடுடன் சேர்த்தால், அதன் ஒரு பகுதி அசிட்டால்டிஹைடாக மாறுகிறது. இதனைச் சூடுபடுத்தினால் அசிட்டால்டிஹைடு ஆவியாகிப் பிரிகிறது. இதனால் சமநிலை வலப்புறமிருந்து இடப்பக்கத்திற்கு நகருகிறது. இப்போது பாரால்டிஹைடின் ஒரு பகுதி மேலும் அசிட்டால்டிஹைடாக மாற்றமடைகிறது.

அசிட்டால்டிஹைடுடன் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் குறைந்த வெப்பநிலையில் வினைப்பட்டு, படிக மெட்டால்டிஹைடு $(C_2H_4O)_4$ என்ற மற்றொரு திண்மப் பாலிமர் உண்டாகிறது. பாரால்டிஹைடைப் போல, மெட்டால்டிஹைடும் அசிட்டால்டிஹைடாக மாற்றமடைகிறது.

91. குளோரால் (Chloral) $Cl_3C-C(=O)H$

முன்பு கூறியபடி, ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களின் α-ஹைட்ரஜன் அணு மிக்க வீரியமுள்ளது. ஹாலஜன்களுடன் வினைப்படும்போது இவை இடப்பெயர்ச்சி அடைவது இதனைத் தெளிவாக்குகிறது.

$$CH_3-C(=O)H + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3-C(=O)H + 3HCl$$

குளோரால் ஓர் எண்ணெய்போன்ற நீர்மம் (அதன் ஒப்பு அடர்த்தி 1·5). அது 98°-ல் கொதிக்கிறது. மருத்துவத்தில் துயிலூட்டுகிற பொருளாக (soporific) இது பயன்படுகிறது. குளோராலுடன் நீரைச் சேர்த்தால் வெப்பம் வெளியிடப்பட்டு திண்மக் குளோரால் ஹைட்ரேட்டு (chloral hydrate) $CCl_3-CH(OH)_2$ உண்டாகிறது :

$$CCl_3-C(=O)H + H-OH \longrightarrow CCl_3-CH(OH)_2$$

இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் ஒரே கார்பன் அணுவுடன் இணைந்திருந்தும் நிலையாக உள்ள ஒரு சில சேர்மங்களில் குளோரால் ஹைட்ரேட்டு ஒன்றாகும்.

குளோரால் மூலக்கூறில் உள்ள மூன்று குளோரின் அணுக்களும், கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையேயுள்ள பிணைப்பை வலுக்குன்றியதாக்குகின்றன; இதனால் சாதாரண வெப்பநிலையிலும் கார நீர்க்கரைசல்கள் குளோராலுடன் வினைப்பட்டு குளோரோஃபார்ம் (chloroform) மற்றும் ஒரு ஃபார்மிக் அமில உப்பு ஆகிய வற்றைக் கொடுக்கின்றன :

$$CCl_3-C(=O)H + K-O-H \dashrightarrow CHCl_3 + H-C(=O)OK$$

இவ் வினை, எத்தில் ஆல்கஹால், ஒரு காரக்கரைசல் மற்றும் ஒரு ஹாலஜன் இவை வினைப்பட்டு அயோடோஃபார்ம் (iodoform) உண்டாகும் வினைவழி முறையை விளக்குகிறது.

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு அயோடினுடன் வினைப்பட்டு பொட்டாசியம் அயோடைடும், பொட்டாசியம் ஹைப்போ அயோடைடும் KIO உண்டாகின்றன :

$$2KOH + I_2 \longrightarrow KI + KIO + H_2O$$

பொட்டாசியம் ஹைப்போ அயோடைடு எத்தில் ஆல்கஹாலை அசிட்டால்டிஹைடாக ஏற்றமடையச் செய்கிறது.

$$C_2H_5OH + KIO \longrightarrow CH_3 - C(=O)H + KI + H_2O$$

அசிட்டால்டிஹைடுடன் அயோடின் வினைப்பட்டு மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களை மூன்று அயோடின் அணுக்கள் இடப் பெயர்ச்சி செய்து அயோடால் உண்டாகிறது :

$$CH_3 - C(=O)H + 3I_2 \longrightarrow CI_3 - C(=O)H + 3HI$$

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு ஹைட்ரஜன் அயோடைடை நடுநிலையாக்குகிறது.

$$3HI + 3KOH \longrightarrow 3KI + 3H_2O$$

எஞ்சியுள்ள காரக்கரைசல் அயோடாலை அயோடோஃபார்மாகவும், பொட்டாசியம் ஃபார்மேட்டாகவும் மாறுகிறது.

$$CI_3 - C(=O)H + KOH \longrightarrow CHI_3 + HCOOK$$

இவ் வினைகள் எல்லாவற்றின் சமன்பாடுகளையும் சேர்த்து அயோடோஃபார்ம் உண்டாகும் வினையின் மொத்தச் சமன்பாடு பெறப்படுகிறது :

$$\begin{aligned} 2KOH + I_2 &= KI + KIO + H_2O \\ C_2H_5OH + KIO &= CH_3CHO + KI + H_2O \\ CH_3CHO + 3I_2 &= CI_3CHO + 3HI \\ 3HI + 3KOH &= 3KI + 3H_2O \\ CI_3CHO + KOH &= CHI_3 + HCOOK \\ \hline C_2H_5OH + 6KOH + 4I_2 &= CHI_3 + HCOOK + 5KI + 5H_2O \end{aligned}$$

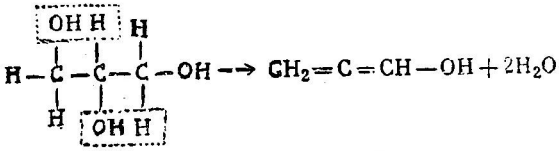
இவ் வினை அசிட்டால்டிஹைடுக்கு மட்டுமன்றி, $CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} -$ தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் எல்லா சேர்மங்களுக்கும் உள்ள சிறப்பு வினையாகும். எல்லா மெத்தில் கீட்டோன்களும் இவ் வினையில் ஈடுபடுகின்றன. இச் சூழ்நிலைகளில் அவையாவும் அயோடோஃபார்மைக்கொடுக்கின்றன.

குளோரோஃபார்மும் இவ்வாறே தயாரிக்கப்படுகிறது. எத்தில் ஆல்கஹாலும் கால்சியம் ஹைப்போகுளோரைட்டு அல்லது குளோரினின் ஒரு காரக் கரைசலும் வினைப்பட்டு குளோரோஃபார்ம் உண்டாகிறது.

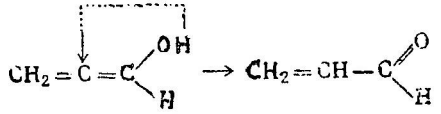
92. அக்ரொலீன் (Acrolein) $CH_2=CH-C\overset{O}{\underset{H}{}}$

அக்ரொலீன் (புரொப்பினால்) நிறைவுறு ஹைட்ரோகார்பன்களில் மிக எளிய சேர்மமாகும்.

கிளிசராலிலிருந்து நீர் நீக்கிகளைப் பயன்படுத்தி இரு மூலக் கூறுகள் நீரை நீக்கி அக்ரொலீன் தயாரிக்கப்படுகிறது. ஹைட்ரஜனும், ஹைட்ராக்சில் தொகுதியும் அடுத்தடுத்தக் கார்பன் அணுக்களிலிருந்து நீக்கப்படுவதால், இவ் வினையின்போது இரட்டைப் பிணைப்பில் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஒரு கார்பன் அணுவுடன் ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இணைந்துள்ள ஓர் ஆல்கஹால் உண்டாகிறது.

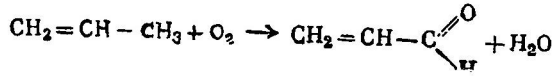


இவ்வாறு உண்டாகும் ஆல்கஹால் நிலையற்றது; அது உண்டானவுடனேயே ஐசோமர் மாற்றத்திற்கு உள்ளப்பட்டு ஓர் ஆல்டிஹைடைக் கொடுக்கிறது.



அக்ரொலீன் : ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். 52°-ல் கொதிக்கிறது. அது, அதன் பெயருக்கேற்ப (acre - கூர்மையான அல்லது குறிப்பான, oleum = எண்ணெய்) காரநெடியுடையது. எரிந்த கொழுப்பு மற்றும் எண்ணெய்களின் கூர்மையான நெடிக்குக் காரணம் குறைந்த அளவு அக்ரொலீன் உண்டாவதேயாகும்.

தொழில்துறையில் புரொப்பிலீன் வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் நேரடியாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து அக்ரொலீன் தயாரிக்கப்படுகிறது :



கிளிசரினைத் தொகுத்துப் பெருமளவு தயாரிக்கும் முறையில் ஓர் இடைச் சேர்மமாகவும், மற்றும் பல ரெசின்களைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கவும் அக்ரொலீன் பயன்படுகிறது.

அக்ரொலீன் மிக்க வீரியமுள்ளது. அதன் மூலக்கூறில் ஆல்டிஹைடு தொகுதியும், இரட்டைப் பிணைப்பு இருப்பதுவுமே இதன் வீரியத்தன்மைக்குக் காரணம். ஆல்டிஹைடு தொகுதியுடனும் எத்திலீன் பிணைப்புடனும் கூடுதல் நிகழ்கிறது. புரொமின் அதனுடன் வினைப்பட்டு டைபுரோமோ புரோப்பியானிக் ஆல்டிஹைடு உண்டாகிறது.

$$CH_2=CH-CHO+Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-CHO$$

அக்ரொலீன் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் இணைந்து 3-குளோரோபுரொப்பனல் கிடைக்கிறது. இவ் வினை மார்க்கோனி காஃப் விதிக்கு மாறுக நிகழ்கிறது. அக்ரொலீன் எளிதில் பாலிமராகி டைசாக்ரைல் (disacryl) என்னும் திண்மப் பாலிமரைக் கொடுக்கிறது. அக்ரொலீன் சில்வர் ஆக்ஸைடினல் ஆக்சிஜனேற்றப்பட்டு அக்ரிலிக்அமிலம் $CH_2=CH—COOH$ உண்டாகிறது.

அல்லில் ஆல்கஹாலைத் தகுந்த சூழ்நிலைகளில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அக்ரொலீன் உண்டாகிறது. அக்ரொலீன் ஏற்றம் அடைந்து அக்ரிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$CH_2=CH-CH_2OH \longrightarrow CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \longrightarrow CH_2=CH-COOH$$

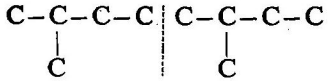
அல்லில் ஆல்கஹால் அக்ரொலீன் அக்ரிலிக் அமிலம்

93. சிட்ரால் (Citral) $C_{10}H_{16}O$

சிட்ரால் ஒரு நிறைவுறு ஆல்டிஹைடு. இனிய மணமுடைய எண்ணெய் போன்ற திரவம். அது பல எசென்ஸ் எண்ணெய்களில் உள்ளது. எடுத்துக் காட்டாக, எலுமிச்சம்பழ எண்ணெயில் உள்ளது. ஜெரேனியால் (geraniol) $C_{10}H_{18}O$ என்னும் ஓரிணைய ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜனேற்றிப் பெறப்படுவதால் சிட்ரால் ஓர் ஆல்டிஹைடு என்பது உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது. சிட்ராலை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தால் ஜெரேனிக் அமிலம் $C_{10}H_{16}O_2$ உண்டாகிறது. சிட்ராலின் அமைப்பு வாய்பாடு கீழ்க்கண்டவாறு அளிக்கப்படுகிறது :

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

எனவே சிட்ரால் மூலக்கூறு இரு ஐசோபென்டேன் மூலக்கூறுகளால் ஆனது.



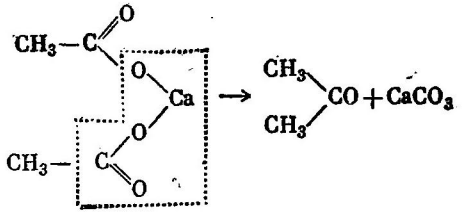
இத்தகைய கார்பன் சங்கிலித் தொடரின் அமைப்பு மேலும் பல இயற்கைச் சேர்மங்களான ரப்பர், டெர்ப்பீன்கள், கேரொடீனாய்டுகள் முதலியவற்றிலும் காணப்படுகிறது.

வாசனைப் பொருள்களிலும், அயோனோன் (ionone) என்னும் செயற்கை ஊதா நிறமுள்ள வாசனைப் பொருளைத் தயாரிக்கவும் சிட்ரால் பயன்படுகிறது.

தற்போது அதிக இரத்த அழுத்தத்தைக் குறைக்கப்படுவதற்கு சிட்ரால் பெரிதும் பயனாகிறது.

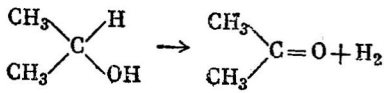
94. அசிட்டோன் (Acetone $CH_3-CO-CH_3$ புரொப்பனோன்-2)

இது மிக முக்கியமான கீட்டோனாகும். அது மரத்தைச் சிதைத்து வடித்தலின் மூலம் பெறப்படுகிறது. ஆனால், மற்ற வினை பொருள்களிலிருந்து அதனைப் பிரிப்பது கடினம். மரத்தைக் காய்ச்சி வடிக்கும்போது உண்டாகும் அசிடிக் அமிலத்திலிருந்து கிடைக்கும் கால்சியம் அசிட்டேட்டைச் சிதைத்து அசிட்டோன் தயாரிக்கப்படுகிறது. சூடுபடுத்தினால், கால்சியம் அசிட்டேட் சிதைந்து அசிட்டோனும், கால்சியம் கார்பனேட்டும் உண்டாகின்றன.



இம் முறையே அசிட்டோனைத் தயாரிப்பதற்குள்ள ஒரே முறையாகக் கருதப்பட்டது. ஆனால், அசிடிக் அமில ஆவியைச் சூடு படுத்தப்பட்ட (Al_2O_3, ThO_2) போன்ற வேக மாற்றிகள்மீது செலுத்தியும் இது பெறப்படுகிறது. தற்காலத்தில் பெட்ரோலியம் சிதைவு வாயுக்களிலிருந்து அசிட்டோன் பெருமளவு தயாரிக்கப் படுகிறது. பென்சீனைப் புரொப்பிலீனுடன் வினைப்படுத்தி, உண்டாகும் க்யூமினை (cumene) ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தால் அசிட்டோனும், ஃபீனாலும் உண்டாகின்றன. ஐசோ புரொப்பைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து ஹைட்ரஜனை நீக்கியும் அசிட்டோன்

தயாரிக்கப்படுகிறது: ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால் ஆவி காப்பர் உலோகம் அல்லது ஃசிங்க் ஆக்ஸைடு வழியாகச் செலுத்தப் படுகிறது :



ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால்

அசிட்டோன்

கிளாஸ்ட்ரிடியம் அசிட்டோப்யூட்டிலிகம் (clostridium aceto-butylicum) என்னும் காளாஞைப் பயன்படுத்தி ஸ்டார்ச்சை நொதிக்கச்செய்து அசிட்டோன் தயாரிக்கப்படுகிறது. நொதித் தலின்போது முதலில் ஸ்டார்ச்சு குளூக்கோஸாக மாறுகிறது. இது பிறகு அசிட்டோனாக மாற்றப்படுகிறது. இதனுடன் எத்தில், ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால், அதிக அளவு கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு மற்றும் ஹைட்ரஜனும் வெளிப்படுத்தப்படுகின்றன.

$$\underset{\text{குளூக்கோஸ்}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow CH_3COCH_3 + C_2H_5OH + C_4H_9OH + CO_2 + H_2$$

மிகவும் சிக்கலான இவ் வினைக்கு சரியான சமன்பாடு எதையும் எழுத முடியாது. உண்டாகும் நீர்ம வினைபொருள்கள் 60% அசிட்டோனையும், 30% எத்தில் ஆல்கஹால் மற்றும் 10% ப்யூட்டைல் ஆல்கஹாலையும் பெற்றிருக்கின்றன. வெளிவரும் வாயுக்கள் 60% கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடையும், 40% ஹைட்ரஜனையும் பெற்றிருக்கின்றன. பயன்படுத்தப்படும் கச்சாப் பொருள் பருப்பு அல்லது உருளைக்கிழங்கு ஸ்டார்ச்சு அல்லது மாவுப் பொருள்களாகும்.

56°-ல் கொதிக்கும் அசிட்டோன் ஓர் இலேசான நீர்மமாகும். அதற்கெனத் தனிப்பட்ட மணமுண்டு. பல சேர்மங்களுக்கு இது ஒரு சிறந்த கரைப்பானாகும். நீரில் நன்கு கரைகிறது. அசிட்டோன் நீர்க்கரைசலுடன் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலைச் சேர்த்தால் நீர்மம் இரண்டு படிவங்களாகப் பிரிகிறது. அடியிலுள்ள படிவம் சிறிதளவு அசிட்டோனுங்கூடிய பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு நீர்க்கரைசல். மேல் படிவத்தில் அசிட்டோன் உள்ளது. இதற்கு அசிட்டோனைப் படிவாக்கிப் பிரித்தல் எனப் பெயர்.

அசிட்டால்டிஹைடைப் போல, அசிட்டோனும் $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ தொகுதியைப் பெற்றிருப்பதால், அசிட்டோனும் அயோடின் மற்றும் காரக்கரைசலுடன் வினைப்பட்டு அயோடோஃபார்மைத் (iodoform) தருகிறது. இவ் வினைகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு களின்மூலம் விளக்கலாம் :

$$CH_3COCH_3 + 3I_2 = CI_3COCH_3 + 3HI$$
$$CI_3COCH_3 + KOH = CHI_3 + CH_3COOK$$
$$3HI + 3KOH = 3KI + 3H_2O$$

$$CH_3COCH_3 + 3I_2 + 4KOH = CHI_3 + CH_3COOK + 3KI + 3H_2O$$

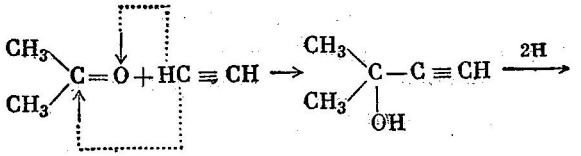
அசிட்டோன் பல பயன்களைப் பெற்றிருக்கிறது. குளோரோ ஃபார்ம் மற்றும் அயோடோஃபார்மைப் பெருமளவுத் தயாரிப் பதற்கும், அரக்கு, சுடரற்ற ஏடு, அசிட்டேட்ரேயான் என்ற செயற்கைப்பட்டு ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. அசிட்டிலீனுக்கு ஒரு கரைப்பானாகவும், வெடிமருந்துத் தயாரிப் பதற்கும், பல கரிமச் சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதற்கு ஆரம்பப் பொருளாகவும் பயன்படுகிறது.

அசிட்டோனின் குளோரின் மற்றும் புரோமின் பெறுதிகள் கண்ணீரைத் தோற்றுவிக்கும் தன்மையுடையன. இதனால், 1914–18 சண்டையின்போது வேதிப்போர் கரணிகளாகப் பயன் பட்டது.

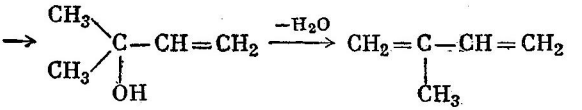
முப்பிணைப்புடைய ஹைட்ரோகார்பன்களுடன் அசிட்டோன் வினைப்படும் சுறுக்கவினை தற்காலத்தில் மிக முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ளது. ஃபவோர்ஸ்கி (Favorsky) என்பவர், அசிட்டிலீன் ஹைட்ரோகார்பன்கள் நுண்ணிய பொட்டாசியம் ஹைட்ராக் சைடின் முன்னிலையில், ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன் களுடன் இணைந்து அசிட்டிலீன் ஆல்கஹாலைத் தருகின்றன. உதாரணமாக, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடின் முன்னிலையில், அசிட்டிலீனும், அசிட்டோனும் இணைந்து இதனுடன் மின்னூற் பகுப்பு முறையில் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் டைமெத்தில் எத்தைனல் கார்பினாலைக் கொடுக்கின்றன. [1] வைனல் கார்பினால்

[1] எத்தைனல் என்னும் பெயர் $CH\equiv C-$ என்னும் உறுப்புக்கு அளிக்கப் பட்டுள்ளது.

உண்டாகிறது. இதிலிருந்து நீரை நீக்கினால் ஐசோப்ரீன் உண்டாகின்றது :



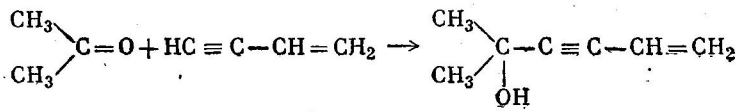
டைமெத்தில் எத்தைனில் கார்பினால்



டைமெத்தில் வினில் கார்பினால் ஐசோப்ரீன்

ஐசோப்ரீனின் பலபடியாதல்வினை தொகுப்பு ரப்பரைத் தோற்றுவிக்கிறது.

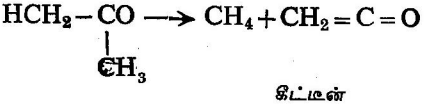
பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் முன்னிலையில் அசிட்டோனுடன் வைனில் அசிட்டிலீன் சுருக்கவினைக்கு உள்பட்டு டைமெத்தில் வைனில் எத்தைனில் கார்பினாலைக் கொடுக்கிறது.



டைமெத்தில் வைனில் எத்தைனில் கார்பினால்

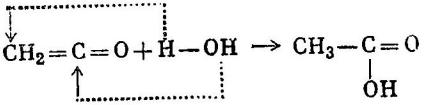
1. நாசராஃப் (Nazarov) இவ் ஆல்கஹாலிலிருந்து வைனில் அசிட்டிலீன் ரெசின்கள் தயாரிக்கும் ஒரு நுட்பத்தை விரிவாக்கினர். இந்த ரெசின்கள் 'கார்பினால் பசை' (carbinol glue) என்னும் பெயரில் ஒட்டுப் பசையாக, கண்ணாடி, கனிமங்கள், பிளாஸ்டிக்குகள், உலோகங்கள் ஆகியவற்றிற்கும், அரக்கு தயாரிக்கவும் பெரிதும் பயனாகின்றன.

அசிட்டோன் ஆவி, 500–600°-க்கு சூடுபடுத்தப்பட்ட அலுமினா உள்ள ஒரு குழாயின் வழியாகவோ அல்லது சூடான ஓர் உலோகக் கம்பியின் வழியாகவோ செலுத்தப்பட்டபோது அசிட்டோன் மூலக்கூறு மீத்தேனாகவும், கீட்டீனாகவும் சிதைவடைகிறது :

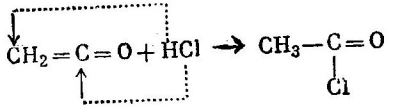


கீட்டீன்

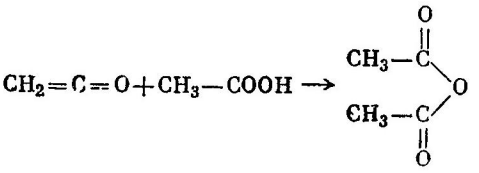
கீட்டீன் (ketene) கார நெடியுடைய ஒரு வாயு; அது -41°-ல் கொதிக்கிறது. மிக்க வீரியமுள்ளது. கரிமத் தொகுப்பு வினைகளில் பெரும்பாலும் பயன்படுகிறது. நீருடன் வினைப்பட்டு அசிடிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் கீட்டீன் அசிடிக் அமிலத்தின் குளோரைடான அசிட்டைல் குளோரைடைத் தருகிறது :



கீட்டீன் எளிதில் பாலிமராகி ஒரு நீர்ம இருபடி மூலக்கூறைக் (dimer) கொடுக்கிறது. (இதன் கொதிநிலை $127{\cdot}4^{\circ}$). இதன் வெப்பச் சிதைவின்போது ஆரம்ப மோனோமர் திரும்ப உண்டாகிறது. வாணிபத்தில் அசிடிக் நீரிலியைத் தயாரிப்பதற்கு கீட்டீன் பயன்படுகிறது.



95. டைஆல்டிஹைடுகளும் டைகீட்டோன்களும் (Dialdehydes and Diketones)

டைஆல்டிஹைடுகளும், டைகீட்டோன்களும் இரண்டு கார்பனில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. க்ளையாக்ஸால் (glyoxal), டை அசிட்டைல் (diacetyl) மற்றும் அசிட்டைல் அசிட்டோன் ஆகியவை இவ் வகைச் சேர்மங்களுக்கு உதாரணங்களாகும்.

க்ளையாக்சால் (Glyoxal CHO–CHO) : இது மிக எளிய டைஆல்டிஹைடு, எத்தில் ஆல்கஹாலை கவனமாக நைட்ரிக் அமிலத்துடன் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து அது தயாரிக்கப்படுகிறது. அதன் மஞ்சள் நிறப்படிகங்கள் 15°-ல் உருகுகின்றன. இந்

நிலையில் அது மஞ்சள் நிற திரவமாகி 51°-ல் கொதிக்கிறது. க்ளையாக்ஸால் ஆவி மரகத நிறமுடையது. அது எளிதில் பாலிமராகித் திண்ம நிறமற்ற சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. கார்பன், ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஆக்சிஜனை மட்டும் பெற்றுள்ள நிறமுள்ள சேர்மம் க்ளையாக்ஸால் இரு கார்பனில் தொகுதிகள் ஒன்றோடொன்று இணைந்துள்ள சேர்மங்கள் ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளைப் (conjugated double bonds) பெற்று மஞ்சள் நிறமுடையவையாக இருக்கின்றன.

டை அசிட்டைல் (Diacetyl) ($CH_3—CO—CO—CH_3$) இது மிக எளிய டைகீட்டோன். இதனை க்ளையாக்ஸாலின் டைமெத்தில் பெறுதியாகக் கருதலாம். டைஅசிட்டைல் நெடியுடைய மஞ்சள் நிற நீர்மம். அது 88°-ல் கொதிக்கிறது. ஹைட்ராக்சில் அமீன் டை அசிட்டைலுடன் வினைப்பட்டு டைஆக்ஸைமை, டைமெத்தில் க்ளையாக்ஸைமைக் (dimethyl glyoxime) கொடுக்கிறது.

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 2H_2NOH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{HON}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_3 + 2H_2O$$

அசிட்டைல் அசிட்டோன்—(Acetyl Acetone) *(அல்லது)* β-டை கீட்டோன்: இது க்ளைசன் வினையின்மூலம் தயாரிக்கப்படுகிறது. இவ் வினையில் எத்தில் அசிட்டேட்டும், அசிட்டோனும் சோடியம் ஆல்கஹலேட்டின் முன்னிலையில் இணைகின்றன.

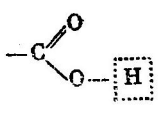
$$CH_3-COOC_2H_5 + CH_3-COCH_3 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + C_2H_5OH$$

அசிட்டைல் அசிட்டோன் தனிப்பட்ட மணமுடைய நீர்மம். அது 137°-ல் கொதிக்கிறது. நீருடன் அதனைக் கொதிக்கவைத்தால் அசிட்டைல் அசிட்டோன் சிதைந்து, அசிடிக் அமிலத்தையும் அசிட்டோனையும் கொடுக்கிறது:

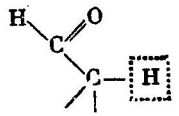
$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COCH_3 + H-OH \longrightarrow CH_3COOH + CH_3COCH_3$$

முன்பு கூறியபடி, கார்பனில் தொகுதி α-ஹைட்ரஜன் அணுக்களை வீரியமுள்ளவையாக்குகிறது. கார்பனில் தொகுதியின்

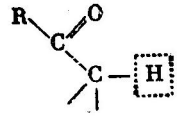
இச் செயல், கார்பனில் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் எல்லா சேர்மங்களிலும் காணப்படுகிறது.



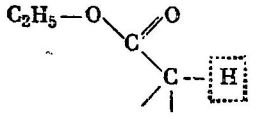
கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள்



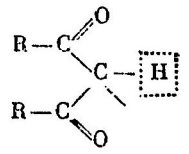
ஆல்டிஹைடுகள்



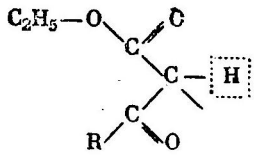
கீட்டோன்கள்



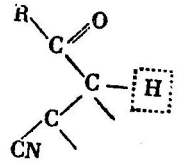
எஸ்ட்டர்கள்



β-டைகீட்டோன்கள்



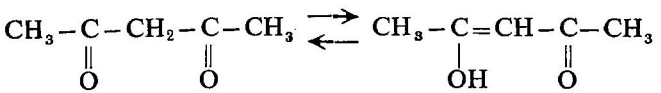
கீட்டோன் எஸ்ட்டர்கள்



கீட்டோன் நைட்ரைல்கள்

β-கீட்டோன்கள் இரண்டு கார்பனில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. இத் தொகுதிகளை அடுத்துள்ள α-ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அதிக இயக்கமுறு (mobile) தன்மையுடையவை.

அசிட்டைல் அசிட்டோன் கரைசலில் ஒரு சமநிலை உள்ளது:

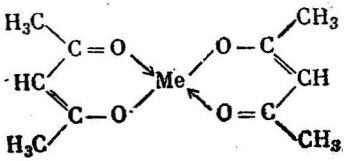


கீட்டோன் அமைப்பு — ஈனல் அமைப்பு

ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் (ol) பெற்றுள்ள சேர்மங்களில், ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இரட்டைப் பிணைப்பில் பிணைக்கப் பட்டுள்ள கார்பன் அணு (ene) வுடன் இணைந்திருந்தால் இச் சேர்மங்கள் ஈனல்கள் (enols) எனப்படுகின்றன. இத்தகைய வேதி அமைப்பு பல சிறப்புத் தன்மைகளைக் காட்டுகிறது. பௌதிக-வேதி ஆய்வுகளின்மூலம் அசிட்டைல் அசிட்டோனிலுள்ள சமநிலை ஈனல் வகையை நோக்கி நகருவதாக அறியப் பட்டுள்ளது (கரைசலில் 23·6% டைகீட்டோனும், 76·4% ஈனலும் உள்ளன).

96. கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்கள் (Chelate Compounds)

காப்பர், நிக்கல், பெரிலியம், அலுமினியம், குரோமியம், அயர்ன், மற்றும் பல தனிமங்களுடன் அசிட்டைல் அசிட்டோன் வினைப்பட்டு கீழ்க்கண்ட அமைப்புடைய சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது.



இதில் அசிட்டைல் அசிட்டோனின் ஈனல் வகை உலோக உப்புகள் அல்லது அவற்றின் ஹைட்ராக்ஸைடுகளுடன் வினைப்படுகிறது. இவ் வினையில் உண்டாகும் விளைபொருளில் உலோக அணு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியுடன் ஒரு சம வலுப்பிணைப்பின் மூலமும், கார்பனைல் ஆக்சிஜனுடன் ஈதல் பிணைப்பின்மூலமும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது.

இதன் விளைவாக, உலோக அணுவைக்கொண்ட ஒரு வளைய சேர்மம் உண்டாகிறது. இத்தகைய சேர்மங்கள் கொடுக்கிணைப்பு (chelate) அல்லது அக - அணைவுச் சேர்மங்கள் (inner - complex compounds) என்று வழங்கப்படுகின்றன. உலோக எதிர் அயனி, அலோக நேர் அயனி இவற்றைப் பிணைத்துள்ள அயனிப்பிணைப் புடைய உப்புகளிலிருந்து அவை முற்றிலும் வேறுபடுகின்றன.

கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்கள் கீழ்க்கண்ட பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன :

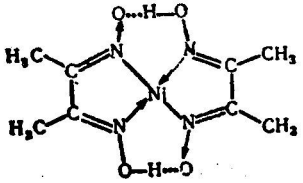
(1) அவை நீரில் கரைவதில்லை ; கரிமக் கரைப்பான்களில் தனிப்பட்ட நிறத்தைத் தோற்றுவித்துக் கரைகின்றன.

(2) அவை மிகக் குறைவாக அயனியாகின்றன. இதனால் மின்கடத்தாப் பொருள்கள்.

(3) பல சேர்மங்கள் சிதைவடையாமல் பதங்கமாகின்றன ; காய்ச்சி வடிக்கப்படுகின்றன.

(4) அவை பிரகாசமான நிறங்களைப் பெற்றிருக்கின்றன. அதே உலோகத்தின் சாதாரண உப்புகளின் நிறங்களிலிருந்து இவை வேறுபடுகின்றன.

இவ் வெல்லாப் பண்புகளும் நிக்கல் டைமெத்தில் க்ளையாக்ஸைம் சேர்மத்தின் கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மத்தினால் காட்டப் பட்டுள்ளன :



நான்கு ஐந்தணு வளையங்களைப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்கள் நிலையானவை. டைமெத்தில் க்ளையாக்ஸைம் நிக்கலின் உப்புகள் இவற்றுக்கிடையேயுள்ள வினை 1906-ல் L. சுகயேஃப் (L. Chugayev) என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. நிக்கலைப் பண்பறிப் பகுப் பாய்வில் கண்டறியவும், கோபால்டின் முன்னிலையில் அதனை அளவறிப் பகுப்பாய்வில் அளவிடவும் பயன்படுகிறது.

ஆய்வு வேதியியலின் கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்கள் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. அதிகத் தூய்மையுள்ள உலோகங்களைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகின்றன.

அத்தியாயம் 7

கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களும் அவற்றின் பெறுதிகளும்

(Carboxylic Acids and Their Derivatives)

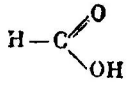
நிறைவுற்ற மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் (Saturated Monocarboxylic Acids)

97. கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைத் தயாரிக்கும் முறையும் அவற்றின் அமைப்பும்

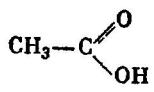
கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் மூலக்கூறுகள்

அல்லது — COOH என்ற கார்பாக்ஸில் (carboxyl) தொகுதியைப் பெற்றிருக்கின்றன.

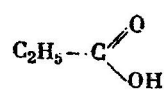
கீழ்க்கண்டவை கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களுக்குச் சில உதாரணங்களாகும்:



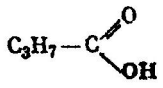
ஃபார்மிக் அமிலம்



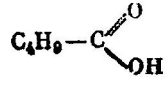
அசிடிக் அமிலம்



புரொப்பியோனிக் அமிலம்



ப்யூட்ரிக் அமிலம்



வேலெரிக் அமிலம்

கார்பாக்ஸில் தொகுதியின் பெயர் மற்றும் அதன் அமைப்பு வாய்பாடு இரண்டும், இத்தொகுதி கார்பனைல் $>C=O$ மற்றும் ஹைட்ராக்ஸில் $-OH$ தொகுதிகளின் சேர்க்கை என்பதைக் காட்டுகிறது. எனினும், கார்பாக்ஸில் தொகுதியில் $>C=O$ தொகுதிக்குரிய கீட்டோன் அல்லது ஆல்டிஹைடு பண்பு காட்டப் படவில்லை. கார்பாக்ஸில் தொகுதியிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் ஒத்த அணுக்களாகும். கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் பௌதிகப் பண்புகள் மற்றும் அவற்றின் X-கதிர் ஆய்வுகளிலிருந்தும் இது தெள்ளிதின் புலனாகிறது.

ஓர் அமிலத்தின் காரத்துவம் (basicity) அதன் மூலக்கூறி லுள்ள கார்பாக்ஸிலிக் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையினால் நிர்ண யிக்கப்படுகிறது: அசிடிக் அமிலம் CH_3-COOH—மோனோ கார் பாக்ஸிலிக்; ஆக்சாலிக் அமிலம் $HOOC-COOH$—டைகார் பாக்ஸிலிக்.

நிறைவுற்ற மோனோகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் இயைபு $C_nH_{2n+1}-COOH$ என்னும் வாய்பாட்டினால் அளிக்கப்படுகிறது. அவை ஒரு தனிப்பட்டத் தொடர் வரிசையை உருவாக்கு கின்றன.

கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களைத் தயாரிப்பதற்குப் பலமுறைகள் உள்ளன: 1. நைட்ரைல்களை நீராற் பகுத்தல்: பொட்டாசியம் சயனைடு மெத்தில் அயோடைடுடன் வினைப்பட்டு, 81·5°-ல் கொதிக்கும் நீர்மமான மெத்தில் சயனைடைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3-\boxed{I+K}C\equiv N \longrightarrow CH_3-C\equiv N+KI$$

நீர்த்த கனிம அமிலங்களுடன் சூடுபடுத்தினால், மெத்தில் சயனைடு நீரை ஏற்று அம்மோனியாவாகவும், அசிடிக் அமிலமாக வும் சிதைவடைகிறது:

$$CH_3-C\equiv \boxed{\begin{matrix} N+H_2 \\ H \end{matrix}}\begin{matrix} O \\ -OH \end{matrix} \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} + NH_3$$

மாறாக, மெத்தில் சயனைடை காரங்களுடன் சூடுபடுத்தினால், அம்மோனியாவும், சோடியம் அசிட்டேட்டும் உண்டாகின்றன.

மற்ற அமிலங்களும் இவ்வாறே தயாரிக்கப்படுகின்றன:

$$\underset{\text{ஹைட்ரஜன் சயனைடு}}{H-CN}+2H_2O \longrightarrow \underset{\text{ஃபார்மிக் அமிலம்}}{HCOOH}+NH_3$$

$$\underset{\text{புரொப்பையல் சயனைடு}}{C_2H_7-C\equiv N}+2H_2O \longrightarrow \underset{\text{ப்யூட்டிக் அமிலம்}}{C_3H_7-COOH}+NH_3$$

ஃபார்மிக் அமிலம் ஹைட்ரஜன் சயனைடிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

நீராற்பகுப்பின்போது ஆல்க்கைல் சயனைடுகள் சம எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங்களாக மாற்றப்படுகின்றன; இதனால், அவைகள் அமில நைட்ரைல்கள் (acid nitriles) எனப்படுகின்றன. மெத்தில் சயனைடு - அசிட்டோ நைட்ரைல், எத்தில் சயனைடு-புரொப்பியோ நைட்ரைல். இவ் வினை அமிலங்களின் அமைப்பினை உறுதிப்படுத்துகிறது.

2. **கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களுடன் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் வினை:** மெத்தில் மக்னீசியம் புரோமைடுடன் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு வினைப்பட்டு ஒரு கூடுதல் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3-Mg-Br+CO_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OMgBr}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}$$

இவ் வினைபொருள் அசிடிக் அமிலம் மற்றும் ஹைட்ரோ புரோமிக் அமிலத்தின் கலப்பு உப்பாகக் கருதப்படுகிறது. இவ் வுப்பு ஒரு கனிம அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு அசிடிக் அமிலத்தைத் தோற்றுவிக்கிறது:

$$2CH_3-\underset{\displaystyle OMgBr}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}+2HCl \longrightarrow 2CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}+MgBr_2+MgCl_2$$

3. அமிலங்களை மெலோனிக் எஸ்ட்டரிலிருந்தும் அசிட்டோ அசிடிக் எஸ்ட்டரிலிருந்தும் தயாரிக்கலாம்.

4. **கரிமச் சேர்மங்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றம்:** பல கனிமச் சேர்மங்களை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து பூரித மோனோ கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களைத் தயாரிக்கலாம். இவ் வினையின்போது மூலக்கூறுகள் பிளந்து, இடைக்கும் அமிலம் ஆரம்பச் சேர்மத்தைவிட குறைந்த கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றதாக இருக்கிறது. சான்றாக, எத்தில் ப்யூட்டைல் கீட்டோனை எடுத்துக்கொள்வோம்.

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CO-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

இவ் வினையில்

அசிடிக் அமிலம் CH_3-COOH

புரொப்பியோனிக் அமிலம் CH_3-CH_2-COOH

n-ப்யூட்ரிக் அமிலம் $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

n-வேலெரிக் அமிலம் $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

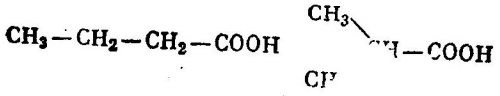
ஆகியவை உண்டாகின்றன.

ஒரினைய ஆல்கஹால்கள் மற்றும் ஆல்டிஹைடுகள் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து மூலக்கூறில் சம எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன. பல அமிலங்கள் தாவர மற்றும் பிராணிப் பொருள்களிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகின்றன.

98. பூரித மோனோ கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் ஐசோமெரிசம் மற்றும் பெயரிடும் முறை (Isomerism and Nomenclature of Saturated Monocarboxylic Acids)

$C_nH_{2n+1}-COOH$ என்னும் பொதுவான வாய்பாட்டினையுடைய பூரித மோனோ கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் கொழுப்பு அமிலங்கள் (fatty acids) என்று வழங்கப்படுகின்றன. ஏனெனில், இவ் வரிசையிலுள்ளச் சேர்மங்கள் முதலில் கொழுப்புச் சத்துக்களிலிருந்து தயாரிக்கப்பட்டன.

ஃபார்மிக் அமிலம் $H-COOH$ கார்பாக்ஸில் தொகுதி ஹைட்ரஜனுடன் இணைந்துள்ள சேர்மமாகக் கருதப்படுகிறது. அசிடிக் அமிலம் CH_3-COOH மீத்தேனின் CH_4 கார்பாக்ஸிலிக் பெறுதியாகும். புரொப்பியோனிக் அமிலம் C_2H_5-COOH, ஈத்தேனின் C_2H_6 கார்பாக்ஸிலிக் பெறுதியாகும். மீத்தேன் மற்றும் ஈத்தேன் மூலக்கூறுகளிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் யாவும் சமானமானவையாதலால், ஒரு கார்பாக்ஸில் தொகுதியினால் எந்த ஹைட்ரஜன் அணுவும் இடப்பெயர்ச்சி அடையலாம். அசிடிக் மற்றும் புரொப்பியோனிக் அமிலங்களுக்கு ஐசோமர்கள் கிடையாது. ஆனால், இவ் வரிசையில் நான்காவதாக உள்ள ப்யூட்ரிக் அமிலத்திற்கு இரு ஐசோமர்கள் உள்ளன:



நார்மல் ப்யூட்ரிக் அமிலம் ஐசோப்யூட்ரிக் அமிலம்

மற்ற அமிலங்களும் இவ்வாறே தயாரிக்கப்படுகின்றன:

$$H-CN+2H_2O \longrightarrow HCOOH+NH_3$$

ஹைட்ரஜன் சயனைடு — ஃபார்மிக் அமிலம்

$$C_3H_7-C\equiv N+2H_2O \longrightarrow C_3H_7-COOH+NH_3$$

புரொப்பைல் சயனைடு — ப்யூட்ரிக் அமிலம்

ஃபார்மிக் அமிலம் ஹைட்ரஜன் சயனைடிலிருந்து தயாரிக்கப் படுகிறது.

நீராற்பகுப்பின்போது ஆல்க்கைல் சயனைடுகள் சம எண்ணிக்கை யுள்ள கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங்களாக மாற்றப் படுகின்றன; இதனால், அவைகள் அமில நைட்ரைல்கள் (acid nitriles) எனப்படுகின்றன. மெத்தில் சயனைடு - அசிட்டோ நைட்ரைல், எத்தில் சயனைடு-புரெப்பியோ நைட்ரைல். இவ் வினை அமிலங்களின் அமைப்பினை உறுதிப்படுத்துகிறது.

2. **கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களுடன் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் வினை:** மெத்தில் மக்னீசியம் புரோமைடுடன் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு வினைப்பட்டு ஒரு கூடுதல் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_3-Mg-Br+CO_2 \longrightarrow CH_3-C(=O)-OMgBr$$

இவ் வினைபொருள் அசிடிக் அமிலம் மற்றும் ஹைட்ரோ புரோமிக் அமிலத்தின் கலப்பு உப்பாகக் கருதப்படுகிறது. இவ் வுப்பு ஒரு கனிம அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு அசிடிக் அமிலத்தைத் தோற்றுவிக்கிறது:

$$2CH_3-C(=O)-OMgBr + 2HCl \longrightarrow 2CH_3-C(=O)-OH + MgBr_2 + MgCl_2$$

3. அமிலங்களை மெலோனிக் எஸ்ட்டரிலிருந்தும் அசிட்டோ அசிடிக் எஸ்ட்டரிலிருந்தும் தயாரிக்கலாம்.

4. **கரிமச் சேர்மங்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றம்:** பல கரிமச் சேர் மங்களை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து பூரித மோனோ கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களைத் தயாரிக்கலாம். இவ் வினையின்போது மூலக்கூறுகள் சிதைந்து, கிடைக்கும் அமிலம் ஆரம்பச் சேர்மத்தைவிட குறைந்த கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றதாக இருக்கிறது. சான்றாக, எத்தில் ப்யூட்டைல் கீட்டோனை எடுத்துக்கொள்வோம்.

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3$$

இவ்வாறு ஜெனீவா முறை அமிலங்களை ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு கார்பாக்ஸில் தொகுதியால் பதிலிடப்பட்டிருக்கும் ஹைட்ரோ கார்பன் பெறுதிகளாக விளக்குகிறது.

$CH_3-CH_2-CH_3$
புரோப்பேன்

CH_3-CH_2-COOH
புரோப்பனோயிக் அமிலம்

$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$
2-மீதைல் ப்யூட்டனோயிக் அமிலம்

பொதுவாக வழங்கும் பெயரிடும் முறையில் கிளைச் சங்கிலித் தொடர் கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட அமிலங்கள் அசிட்டிக் அமிலத்தின் CH_3COOH பெறுதிகளாகக் கருதப்படுகின்றன. அசிட்டிக் அமிலத்திலுள்ள மெத்தில் தொகுதி ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பல ஆல்க்கைல் உறுப்புகளால் பதிலீடு செய்து இவ் வகை அமிலங்கள் பெறப்படுகின்றன: மெத்தில் எத்தில் அசிட்டிக் அமிலம், ட்ரைமெத்தில் அசிட்டிக் அமிலம்.

இவ் வமிலங்களுக்குள்ள பெயர்களில் பெரும்பாலானவை தொன்றுதொட்டு வழங்கும் பெயர்களாகும். இப் பெயர்கள் அவ் வமிலத்தைத் தயாரிக்கப் பயன்படும் பொருள்களிலிருந்து பெறப் பட்ட பெயர்களாகும். உதாரணம்: ஃபார்மிக் அமிலம், அசிட்டிக் அமிலம், ப்யூட்ரிக் அமிலம் (முதலில் வெண்ணெயி (butter) லிருந்து தயாரிக்கப்பட்டன), வேலெரிக் அமிலம் (வேலெரியன் வேரிலிருந்து பெறப்பட்டது), லாரிக் அமிலம் (லாரல் மரத்தின் பழத்தினின்று பெறப்பட்டது).

99. நிறைவுற்ற மோனோ கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் பௌதிகப் பண்புகள்

இவ் வமிலங்களின் முதல் நான்கு சேர்மங்கள் இயக்கமுறு நீர்மங்கள். எல்லா வகையிலும் நீரில் கரைகின்றன. ஐந்து முதல் ஒன்பது கார்பன் அணுக்கள்வரை பெற்றிருக்கும் அமிலங்களும், ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலமும் எண்ணெய்போன்ற நீர்மங்கள். நீரில் குறைந்த கரைதிறனைப் பெற்றுள்ளன.

உயர்ந்த அமிலங்கள் திண்மங்கள் நீரில் கரைவதில்லை. சாதாரண அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடிக்கும்போது அவை சிதை வுறுகின்றன.

ஃபார்மிக், அசிட்டிக் மற்றும் புரொப்யோனிக் அமிலங்கள் குறிப்பிடத்தக்க மணமுடையவை. இவ் வரிசையிலுள்ள இடைப் பட்ட சேர்மங்கள் வெறுக்கத்தக்க மணமுடையவை. உயர்ந்த

அட்டவணை–8. நிறைவுற்ற மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் பௌதிகப் பண்புகள்

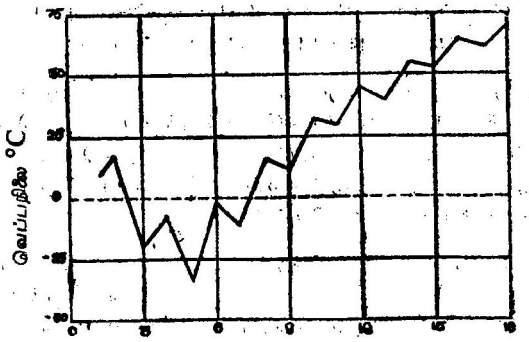
அமிலம்	வாய்பாடு	உருகு நிலை °C	கொதி நிலை °C	d_4^{20}
ஃபார்மிக் அமிலம்	$HCOOH$	8·25	100·5	1·2322
அசிட்டிக் அமிலம்	CH_3COOH	−16·6	118·5	1·049
புரொப்பியோனிக் அமிலம்	CH_3CH_2COOH	−20·7	141·1	0·9916
ப்யூட்டிரிக் அமிலம்	$CH_3CH_2CH_2COOH$	−3·11	163	0·959
ஐசோப்யூட்ரிக் அமிலம்	$(CH_3)_2CHCOOH$	−47	154·4	0·949
வேலெரிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_3COOH$	−34·5	186	0·9387
கேப்ராயிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_4COOH$	−1·5	205·3	0·922
இனன்த்லிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_5COOH$	−10·5	223	0·9184
கேப்ரிலிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16·2	237·5	0 910
பெலர்கானிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_7COOH$	12·5	253	0·9057
கேப்ரிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31·5	268 4	0·8858 (40°-ல்)
அன்டெக்லிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_9COOH$	30·5	280	0 8907 (30°-ல்)
லவுரிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44·3	225 (100 mm-ல்)	0·8740 (42°-ல்)
ட்ரைடெக்காயிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_{11}COOH$	42·0	236 (100 mm-ல்)	—
மிரிஸ்டிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	53·7	250 5 (100 mm-ல்)	0·8533 (70°-ல்)
பென்டாடெக்காயிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	52·1	257 (100 mm-ல்)	—
பால்மிடிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62·6	271·5 (100 mm-ல்)	0·849 (70°-ல்)
[1] மார்கரிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	60·8	277 (100 mm-ல்)	0 848 (70°-ல்)
ஸ்டியரிக் அமிலம்	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69·4	287 (100 mm-ல்)	0·848 (70°-ல்)

அமிலங்கள் மணமற்றவை. நிறைவுற்ற மோனோ கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் முக்கியமான பௌதிகப்பண்புகள் அட்டவணை–8-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

[1] மார்கரிக் அமிலம் இயற்கை சேர்மங்களில் காணப்படவில்லை. மார்கரினுடன் (Margarine) நேரிடையாகத் தொடர்பு பெற்றிருக்கவில்லை. N டெமையாநோஃப் (N. Demyanov) மற்றும் S. கோச்சர்கிர் (S. Kochergir) என்பவர்களால் அது தொகுத்துத் தயாரிக்கப்பட்டது.

அட்டவணை-8-விருந்து மூலக்கூறு எடை அதிகரிப்புடன் கொதி நிலை அதிகரிக்கிறது என்றும் ஒப்பு அடர்த்தி குறைகிறது என்றும் அறியப்படுகிறது. மூலக்கூறில் உள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க, அதிகரிக்கக் கொழுப்பு அமிலங்களின் கொதிநிலைகள் அதிகரிக்கின்றன. ஆனால், அவற்றின் உருகுநிலைகள் ஒரு விநோத வேறுபாட்டைக் காட்டுகின்றன. மூலக்கூறில் இரட்டைப்படை எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும் ஓர் அமிலத்தின் உருகுநிலை ஒற்றைப்படை கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும் அண்டையுள்ள அமிலங்களின் உருகு நிலைகளைவிட அதிகமாக உள்ளது. இத் தன்மை படம்-34-ல் உள்ள வரைபடத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.

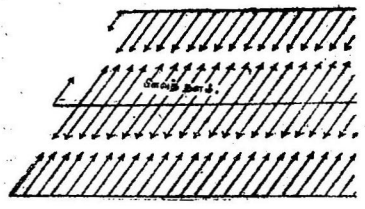
அமிலங்களின் மூலக்கூறு எடை ஆய்வுகள், நீர்மநிலையில் இரட்டை மூலக்கூறுகளாக இருப்பதைக் காட்டுகின்றன. குறைந்த வெப்பநிலைகளில் அசிட்டிக் அமிலத்தின் ஆவி அடர்த்தி 30-க்கு அதிகமாகவும் 60-தை விட குறைவாகவும் உள்ளது. அதாவது ஆவி ஒற்றை மற்றும் இரட்டை மூலக்கூறுகளின் கலவையாகும். வெப்பநிலை உயரும்போது ஆவி அடர்த்தி குறைகிறது. ஆனால், 250°-க்குமேல் அது 30-க்குச் சமமாகிறது. எனவே, ஆல்கஹால்களை விட அமிலங்களில் மூலக்கூறு இணக்கம் அதிகமாக உள்ளது.



படம்-34. நார்மல் அமைப்புடைய நிறைவுற்ற மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் உருகுநிலைகள்

ப்ராக் (Bragg), X-கதிர் நுட்பங்களின்மூலம் ஸ்டியரிக், லாரிக் மற்றும் அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய அமிலங்களின் படிகங்களை ஆராய்ந்தார். இவற்றிலிருந்து இவ் வமிலங்களின் படிகங்களில் மூலக்கூறுகள் படிகத்தை இரண்டாகப் பிரிக்கும் பிளப்புத் தளத்தில் ஒரு சிறிய கோண அளவில் வரிசையாக அமைந்திருக்கின்றன எனக்

கண்டறிந்தார். மூலக்கூறுகளின் இவ் வரிசைகள் இரட்டைப் படிவங்களைத் தோற்றுவிக்கின்றன; ஒவ்வொரு படிவத்திலும் இருவரிசையிலுள்ள மூலக்கூறுகளும் அவற்றின் கார்பாக்சில் தொகுதிகளுடன் நேருக்கு நேராக இருப்பதுடன் அவற்றின் துணை இணைதிறன்களினால் வலுவாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. பல்வேறு படிவங்களிலுள்ள மூலக்கூறுகள், வலுவான பிணைப்புகளை உண்டாகாத அவற்றின் மெத்தில் தொகுதிகளின் வழியாக பிளப்புத் தளத்தில் இணைந்திருக்கின்றன.



படம்-35. லாரிக் அமிலப் படிகத்தில் கார்பன் சங்கிலித் தொடர்களின் இடம்

100. நிறைவுற்ற மோனோகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் வேதிப் பண்புகள்

1. கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் அமிலத்தன்மை உடையவை. (நிறங்காட்டிகளின்மூலம் இது அறியப்படுகிறது). இவை காரங்களுடனும் கார உலோகங்களுடனும் உப்புகளை உண்டாக்குகின்றன:

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$
$$2HCOOH + Mg = (HCOO)_2Mg + H_2$$

ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகளைப்போல அமில மூலக்கூறுகளும் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. இருப்பினும், ஆல்கஹால்கள் அமிலப்பண்புகளைக் காட்டுவதில்லை. அமிலங்களில் ஹைட்ராக்ஸில் ஹைட்ரஜன் அமில ஹைட்ரஜன் அணுவின் எல்லா பண்புகளையும் பெற்றிருக்கிறது.

ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி நேரிடையாகப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பனில் கார்பனுடன் இணைந்திருக்கும் ஆக்ஸிஜனின் செயலுக்கு வெகுவாக உள்படும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளின் அமிலப் பண்புகள் அமிலங்களில் மிகுதியாகக் காணப்படுகின்றன.

பெரும்பாலான கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் நீர் கரைசல்களில் மிகக் குறைந்த அளவு பிரிகை அடைகின்றன. ஹைட்ரோகுளோரிக், நைட்ரிக் அல்லது ஸல்ஃப்யூரிக் போன்ற அமிலங்களைப் போல் அல்லாமல் இவை வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள். 1 கிராம் மூலக்கூறு ஃபார்மிக் அமிலத்தை 16 லிட்டர் நீரில் கரைத்தால் அதன் பிரிகை வீதம் 0·06 ஆகும். அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை

வீதம் 0·0167 ஆகும். இத்தகைய மிக நீர்த்த நிலையில் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் அநேகமாக முழுமையாகச் சிதை வடைகிறது.

அட்டவணை-9 சில கொழுப்பு அமிலங்களின் அயனியாக்க மாறிலிகளைத் தருகிறது.

அட்டவணை-9. சில கொழுப்பு அமிலங்களின் அயனியாக்க மாறிலிகள்

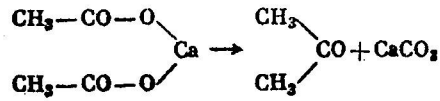
அமிலம்	பிரிகை மாறிலி	அமிலம்	பிரிகை மாறிலி
ஃபார்மிக் அமிலம்	214×10^{-6}	ப்யூட்டிரிக் அமிலம்	$15{\cdot}2\times10^{-6}$
அசிட்டிக் அமிலம்	$17{\cdot}6\times10^{-6}$	வேலெரிக் அமிலம்	$16{\cdot}0\times10^{-6}$
புரோப்பியோனிக் அமிலம்	$13{\cdot}4\times10^{-6}$	கேப்ராயிக் அமிலம்	$13{\cdot}8\times10^{-6}$

2. கார உலோகங்கள் அமிலங்களுடன் இணைந்து கிடைக்கும் உப்புகளைக் காரங்களுடன் சூடுபடுத்தினால், கார்பன் சங்கிலித் தொடர் பிளக்கப்பட்டு அமிலத்தின் ஹைட்ரோகார்பன் உண்டாகிறது.

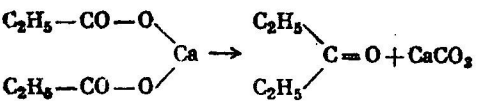
$$CH_3-\boxed{COONa+NaO}H \longrightarrow CH_4+Na_2CO_3$$

3. கொழுப்பு அமிலங்களின் கால்சியம் மற்றும் பேரியம் உப்புகளின் (ஃபார்மிக் அமில உப்புகளைத் தவிர) உலர்நிலைக் காய்ச்சி வடித்தல் சமச்சீரான கீட்டோன்களைக் கொடுக்கின்றது.

கால்சியம் அசிடேட் காய்ச்சி வடிக்கப்பட்டு டைமெதில் கீட்டோனையும், கால்சியம் புரொப்பியோனேட் டையெதில் கீட்டோனையும் கொடுக்கின்றன.



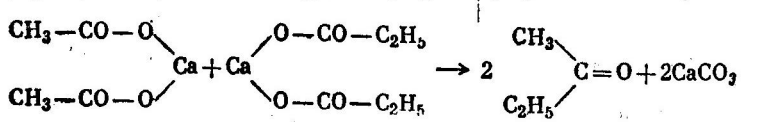
கால்சியம் அசிடேட் டைமீதைல் கீட்டோன் (அசிட்டோன்)



கால்சியம் புரோப்பியோனேட் டைமீதைல் கீட்டோன்

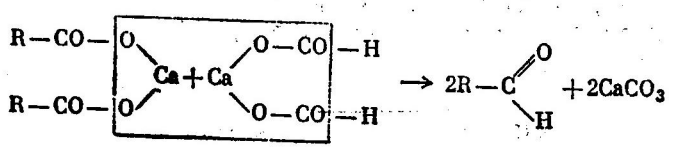
வெவ்வேறு இரு அமிலங்களின் உப்புகளின் ஒரு கலவையை எடுத்துக்கொண்டால் மேற்கூறிய வினையைத் தவிர, வெவ்வேறு இரு உப்பு மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயும் ஒரு வினை நிகழ்ந்து, வெவ்வேறு உறுப்புகளைக்கொண்ட கீட்டோன்கள் உண்டாகின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக, கால்சியம் அசிடேட் மற்றும் கால்சியம் புரொப்பியோனேட் கலவையைக் காய்ச்சி வடித்தால் மெதில் எதில் கீட்டோனுடன் டைமெதில் கீட்டோனும் CH_3COCH_3 மற்றும் டை எதில் கீட்டோனும் $C_2H_5COC_2H_5$ உண்டாகின்றன.



கால்சியம் அசிடேட் கால்சியம் புரொப்பியோனேட் மெதில்எதில் கீட்டோன்

ஆனால், கலவையிலுள்ள உப்புகளில் ஒன்று ஒரு ஃபார்மேட்டாக இருந்தால் ஓர் ஆல்டிஹைடு உண்டாகிறது.



சூடுபடுத்தப்பட்ட வினைவேக மாற்றிகளான தோரியம் டைஆக்ஸைடு மற்றும் கால்சியம் கார்பனேட்டின் வழியாக அமிலங்களின் ஆவியைச் செலுத்தினாலும் கீட்டோன்கள் உண்டாகின்றன. மாங்கனீஸ் டை ஆக்ஸைடு அல்லது டைட்டேனியம் டைஆக்ஸைடை வேகமாற்றியாக எடுத்துக்கொண்டால் ஆல்டிஹைடுகள் உண்டாகின்றன. உப்புகள் இடைச் சேர்மங்களாகக் கிடைக்கின்றன; ஆனால் பிறகு அவை சிதைவடைந்து எடுத்துக்கொண்ட வேகமாற்றி திரும்பப் பெறப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அமில ஆவியை கால்சியம் கார்பனேட்டின் வழியாகச் செலுத்தினால் உண்டாகும் வினைப்பொருள்கள் ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் கால்சியம் உப்பு, நீர் மற்றும் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு ஆகும். கால்சியம் உப்பு சிதைவடைந்து ஒரு கீட்டோனையும், கால்சியம் கார்பனேட்டையும் கொடுக்கிறது. கால்சியம் கார்பனேட் பிறகு அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு கால்சியம் உப்பு, நீர், கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது. இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.

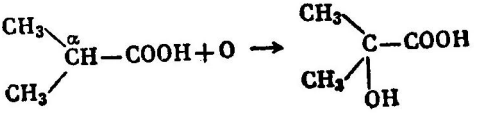
$$2CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + H_2O + CO_2$$

4. அமில ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பின் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், ஃபாரபின்களின் ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் வேறிய முறையில் ஒத்திருக்கின்றன. கார்பாக்சில் தொகுதியுடன் நேராகப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் அணுவுடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் மிக்க வீரியம் உள்ளவை. இது கொழுப்பு அமிலங்களின் குளோரினேற்றம் மற்றும் புரோமினேற்றத்தினால் காட்டப்படுகிறது. ஹாலஜன் தாங்கிகளின் முன்னிலையில் (PCl_3, I_2) முதலியன. குளோரின் அல்லது புரோமின் கொழுப்பு அமிலங்களுடனே அல்லது அவற்றின் குளோரைடுகளுடனே வினைப் பட்டு α ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றன.

$$CH_3CH_2CH_2COOH + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHBrCOOH + HBr$$

கார்பனில் தொகுதியைப்போல கார்பாக்சில் தொகுதியும் α-ஹைட்ரஜன் அணுக்களை மிக்க வீரியமுள்ளவையாக ஆக்குகிறது. இது முதலில் V. மார்க்கோனிகாஃப் என்பவரால் அறியப் பட்டது.

5. கொழுப்பு அமிலங்கள் ஆக்ஸிஜனேற்றிகளுடன் வினைப் படுவதில்லை. ஃபார்மிக் அமிலமும் மூவிணைய கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட அமிலங்களும் மட்டும் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகின்றன. மூவிணைய கார்பன் அணுக்களை உடைய அமிலங்கள் ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன. அதாவது, ஆல்கஹால்கள் மற்றும் அமிலங்கள் ஆகிய இரண்டும் உள்ள சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன.



ஐசோப்யூட்ரிக் அமிலம்

α-ஹைட்ராக்சி ஐசோப்யூட்ரிக் அமிலம்

கொழுப்பு அமிலங்கள் மூலக்கூறின் உள்ளீட்ட ஆக்ஸிஜனேற்றத்திற்கு உள்படுகின்றன; இவ் வினையில் ஆக்ஸிஜன் அணு β இடத்திற்குச் செல்கிறது. அதாவது, கார்பாக்சில் தொகுதியிலிருந்து மற்றொறு கார்பன் அணுவினால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் அணுவிற்குச் செல்கிறது. நீரழிவு உள்ள நோயாளிகளின் உடலில் ப்யூட்ரிக் அமிலம் β ஹைட்ராக்சி ப்யூட்ரிக் அமிலமாக மாற்றப்படுகிறது:

$$CH_3\overset{\beta}{-}CH_2-CH_2COOH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH$$

ப்யூட்ரிக் அமிலம்

β-ஹைட்ராக்சி ப்யூட்ரிக் அமிலம்

சோதனைச்சாலையில் 3% ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்ஸைடுக் கரைசலைப் பயன்படுத்தி ப்யூட்ரிக் அமிலம் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது. ப்யூட்ரிக் அமிலம், β-ஹைட்ராக்சி ப்யூட்ரிக் அமிலமாக மாற்றப்படுகிறது (இவ் வமிலத்தில் ஈரிணைய ஆல்கஹால் தொகுதி உள்ளது). இது மேலும் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து அசிட்டோ அசிட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது:

$$CH_3—CH(OH)—CH_2—COOH + O \longrightarrow CH_3—CO—CH_2—COOH + H_2O$$

6. பாஸ்ஃபரஸின் ஹாலஜன் சேர்மங்கள் அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு அமில ஹாலிடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$3CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow \underset{\text{அசிட்டைல் குளோரைடு}}{3CH_3CO—Cl} + H_3PO_3$$

7. ஆல்கஹால்களுடன் வினைப்பட்டு எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றன :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons \underset{\text{எத்தில் அசிட்டேட்}}{CH_3CO—O—C_2H_5} + H_2O$$

8. அமிலங்களின் அம்மோனியம் உப்புகளை சூடுபடுத்தினால் அமைடுகள் உண்டாகின்றன:

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow \underset{\text{அசிட்டமைடு}}{CH_3CO—NH_2} + H_2O$$

101. ∴பார்மிக் அமிலம் (Formic Acid H—COOH)

ஃபார்மிக் அமிலம் சில எறும்புகளின் சுரப்பி நீர்மத்தில் உள்ளது (உ-ம்) சிவப்பு எறும்பு ஃபார்மிகாரூஃபா. இது அமிலத்தின் இலத்தீன் பெயரை விளக்குகிறது; அசிடியம் ஃபார்மிகம் (acidium formicum). அதன் உப்புகளுக்கு ஃபார்மேட்டுகள் எனப்பெயர்.

முன்பு எறும்புகளைக் கொதி நீராவியுடன் காய்ச்சி வடித்து ஃபார்மிக் அமிலம் பெறப்பட்டது. தற்காலத்தில், உயர்ந்த வெப்பநிலையிலும், அழுத்தத்திலும் கார்பன் மானாக்ஸைடை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தி அது தயாரிக்கப்படுகிறது; இவ் வினையில் சோடியம் ஃபார்மேட் உண்டாகிறது:

$$CO + NaOH \longrightarrow H—COONa$$

ஃபார்மிக் அமிலம் நிறமற்ற, தனித்த மணமுடைய நீர்மம். அதன் அமைப்பு வாய்பாட்டிலிருந்து ($H-C\overset{O}{\underset{OH}{}}$), அறியப் படுவதுபோல ஃபார்மிக் அமிலம் மற்ற அமிலங்களிலிருந்து அமைப்பில் வேறுபடுகிறது: அதன் மூலக்கூறு ஹைட்ரஜனுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள கார்பனில் தொகுதியைப் பெற்றுள்ளது. அதாவது ஆல்டிஹைடு தொகுதி $H-C\overset{O}{}$.

1. ஆல்டிஹைடுகளைப்போலவும், மற்ற கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களிலிருந்து வேறுபட்டும், ஃபார்மிக் அமிலம், $KMnO_4$, CrO_3 போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றிகளால் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றப் படுகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடும் நீரும் உண்டாகின்றன:

$$H-C\overset{O}{\underset{OH}{}} + O \longrightarrow \left[H-O-C\overset{O}{\underset{OH}{}}\right] \longrightarrow CO_2 = H_2O$$

ஃபார்மிக் அமிலத்துடன் கலந்துள்ள மெர்க்குரிக் குளோரைடு கரைசலைச் சூடுபடுத்தினால், மெர்க்குரிக் குளோரைடு முதலில் காலமெல் (calomel) ஆகவும், பிறகு உலோக மெர்க்குரியாகவும் ஒடுக்கப்படுகிறது:

$$HCOOH + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2HCl + CO_2$$
$$HCOOH + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2Hg + 2HCl + CO_2$$

மெர்க்குரிக் ஃபார்மேட்டை சூடுபடுத்தினால், மெர்க்குரி தனி உலோகமாக ஒடுக்கப்படுகிறது. பாதியளவு கார்பன், கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடாக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது:

$$(HCOO)_2Hg \longrightarrow Hg + HCOOH + CO_2$$

2. அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் ஃபார்மிக் அமிலத்தை கார்பன் மானாக்ஸைடாகவும், நீராகவும் சிதைக்கிறது:

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

3. ஃபார்மிக் அமிலம் ஒரு வீரியமிக்க அமிலம்; நீர்க் கரைசலில் கணிசமான அளவு அது அயனியாகிறது.

தொழில்துறையில் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கப் ஃபார்மிக் அமிலம் பயன்படுகிறது.

102. அசிட்டிக் அமிலம் (Acetic Acid CH_3-COOH)

அசிட்டிக் அமிலம் இயற்கையில் பெருமளவு உள்ளது. மனிதனின் சிறுநீரிலும், வியர்வையிலும் அது தனி அமிலமாகக் கிடைக்கிறது. அசிடிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் பல தாவரங்களில் உள்ளது.

சமீப காலம்வரை அமிலம் இரு முறைகளில் தயாரிக்கப் பட்டது. மரத்தைச் சிதைத்துப் பகுத்தல்; ஆல்கஹால் நீர்மங்களை பாக்டீரியாக்களினால் ஆக்ஸிஜனேற்றுதல் ('புளிச்சகாடி நொதித் தல்'—'quick vinegar fermentation') முதல் முறையில் மரக்கூழ் கச்சாப் பொருளாகவும், இரண்டாவதில் எத்தில் ஆல்கஹாலும் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகின்றன.

மரத்தைச் சிதைத்துப் பகுக்கும்போது அசிட்டிக் அமிலம் பைரோலிக்னியஸ் நீர்மத்தில் (pyroligneous liquor) கிடைக்கிறது. அசிட்டிக் அமிலத்தை, மெத்தில் ஆல்கஹால் மற்றும் அசிட்டோனிலிருந்து பிரிப்பதற்கு அது சுண்ணாம்புக் கரைசலுடன் நடுநிலையாக்கப்படுகிறது. 'வினீகர் தூள் (vinegar powder) எனப் படும், கிடைக்கும் கால்சியம் அசிட்டேட் ஹைட்ரோ குளோரிக் அல்லது சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தினால் சிதைக்கப்படுகிறது:

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$
$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + CaSO_4$$

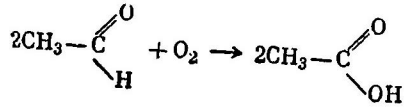
சில தாவரங்களில் அசிட்டிக் அமிலம் பைரோலிக்னியஸ் அமிலத்தை எத்தில் ஈத்தர், எத்தில் அசிட்டேட் ஆகிய திரவங் களுடன் கரைத்துத் தயாரிக்கப்படுகிறது. கரைப்பான் ஆவியாகிப் பிரிகிறது. மேலும் அசிட்டிக் அமிலத்தைப் பிரிப்பதற்கு இது பயன் படுகிறது.

ஆல்கஹால் நீர்மங்களைப் புளித்த காடியைக்கொண்டு நொதிக்கச் செய்யும்போது, மைக்கோடர்மா அசிடி (Mycoderma acedi) என்ற ஒரு தனிப்பட்ட காளானால் எத்தில் ஆல்கஹால் அசிடிக் அமிலமாக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது. இவ் வகைப் பாக்டீரி யாக்கள் ஆல்கஹாலின் மேற்பரப்பில் பரவி, காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனால் எத்தில் ஆல்கஹாலை அசிட்டிக் அமிலமாக ஆக்ஸிஜ னேற்றமடையச் செய்கிறது.

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

பாக்டீரியாக்கள் நைட்ரஜன் மற்றும் பாஸ்ஃபரஸ் உள்ள உணவை நாடுவதால் நொதித்தல் திராட்சைப் பழச்சாறு, சாராயம் ஆகிய நீர்மங்களின் ஊடகத்தில்தான் நிகழ்கிறது. ஆனால், நைட்ரஜன் அல்லது பாஸ்பரஸ் இல்லாத தூய ஆல்கஹால் நீர்க் கரைசல்களில் இவ் வினை நிகழ்வதில்லை.

தொழில்துறையில் மாங்கனீஸ் வேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனால் அசிட்டால்டிஹைடை ஏற்ற மடையச் செய்து அசிட்டிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது:



முன்பு கூறியவாறு அசிட்டால்டிஹைடு எத்தில் ஆல்கஹாலிலிருந்தோ அல்லது அசிட்டிலீனிலிருந்தோ தயாரிக்கப்படுகிறது. ஆனால், பின்கூறிய முறை தற்போது வழக்கத்திலிருந்து மறைந்து வருகிறது.

சமீப காலங்களில் ப்யூட்டேன், பென்டேன் அல்லது ஹெக்சேன்கள் போன்ற ஹைட்ரோகார்பன்களை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து அசிட்டிக் அமிலத்தைப் பெருமளவு தயாரிக்கும் முறைகள் வளர்ந்துள்ளன. (N. இமானுவேல்)

நீரற்ற அசிட்டிக் அமிலம் 16·5°-ல் உருகும் ஒரு படிகத் திண்மம். இதன் படிகங்கள் உருவத்தில் பனிக்கட்டியை ஒத்துள்ளன. இதனால் 100% அசிட்டிக் அமிலம் கிளேசியல் அசிட்டிக் அமிலம் (glacial acetic **acid**) என்று வழங்கப்படுகிறது. படிக அசிடிக் அமிலம் முதலில் T. லோவிட்ஸ் (T. Lovits) என்பவரால் தயாரிக்கப்பட்டது.

வாணிபத்துறையில் கிடைக்கும் வினீகர்சாறு 70-80% அசிட்டிக் அமிலத்தைப் பெற்றுள்ளது. பழக்கத்தில் உள்ள வினீகர் 3-5% அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலாகும்.

பெருவாரியான கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களைப்போல அசிட்டிக் அமிலம் ஒரு வீரியமற்ற அமிலமாகும். இதனால் அதன் பல உப்புகள் எளிதில் நீராற்பகுக்கப்படுகின்றன. நீராற்பகுப்பின் போது ஒரு உலோக ஹைட்ராக்ஸைடும், காரஅசிட்டேட்டுகளும் உண்டாகின்றன:

$$(CH_3COO)_3Fe + H_2O \longrightarrow (CH_3COO)_2Fe(OH) + CH_3COOH$$
$$(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O \longrightarrow (CH_3COO)Fe(OH)_2 + 2CH_3COOH$$
$$(CH_3COO)_3Fe + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3CH_3COOH$$

அசிட்டிக் அமிலமும், அசிட்டேட்டுகள் எனப்படும் அதன் உப்புகளும் பல பயன்களை உடையன.

அசிட்டிக் அமிலம் உணவுப் பண்டங்களிலும், இறைச்சி மற்றும் மீன் பண்டங்களைப் பாதுகாத்து வைப்பதற்கும் பயன்படுகிறது. அதிலிருந்து தயாரிக்கப்படும் அசிட்டிக் நீரிலி (acetic anhydride) செயற்கைபட்டு (அசிட்டேட்ரேயான்) தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. அசிடிக் அமிலத்தைக் குளோரினேற்றம்செய்து பெறப்படும் மோனோகுளோரோஅசிட்டிக் அமிலம் $CH_2Cl-COOH$, பெருமளவு இண்டிகோ (indigo) சாயம் தயாரிப்பதற்குப் பயன்படுகிறது; அசிட்டிக் அமிலம் பல வாசனை எசன்சுகள், கரைப்பான்கள் முதலிய வற்றைத் தயாரிக்க உதவுகிறது; தோல் பதனிடுதல், துணி மற்றும் பல தொழில்துறைகளில் அது பயன்படுத்தப்படுகிறது. நூலிழை களின் சாயங்களைக் கெட்டியாக்க உதவும் அயர்ன், அலுமினியம், மற்றும் குரோமியம் அசிட்டேட்டுகள் முக்கியமானவையாகும்.

லெட்அசிட்டேட் $(CH_3COO)_2 Pb\cdot 3H_2O$ 'லெட்டின் சர்க்கரை' எனப்படுகிறது. இது வெள்ளை லெட்டைத் தயாரிக்கப் பயன்படு கிறது. அது மிகுந்த நச்சுத்தன்மை வாய்ந்தது.

காரலெட் அசிட்டேட் $(CH_3COO)_2 Pb\cdot Pb(OH)_2$ அல்லது அசிட்டம் பிளம்பி (acetum plumbi) என்பது மருத்துவத்தில் 'கூலார்டு திரவம்' (Goulard's lotion) என்னும் பெயரில் பயன்படுகிறது.

பச்சை வெர்டிக்ரிஸ் (Green Verdigris) எனப்படும் கார க்யுப்ரிக் அசிட்டேட் பச்சைச் சாயமாகப் பயன்படுகிறது.

க்யுப்ரிக் அசிட்டேட்டும், க்யுப்ரிக் ஆர்சினேட்டும் கலந்த, பாரீஸ் பச்சை (Paris green) என்னும் சேர்மம் வயல்கள், காடுகள் மற்றும் தோட்டங்களில் உள்ள பூச்சிகளைக் கொல்லும் மருந்தாகப் யன்படுகிறது. இதற்குப் பாரீஸ் பச்சை உலர்ந்த நிலையிலோ ல்லது நீரில் தொங்கும் நிலையிலோ தெளிக்கப்படுகிறது.

கால்சியம் அசிட்டேட் அசிட்டோன் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

103. புரொப்பியோனிக் அமிலம் (Propionic Acid CH_3CH_2COOH)

புரொப்பியோனிக் அமிலம் *n*-புரொப்பைல் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தோ அல்லது பொட்டாசியம் சயனைடை எத்தில் அயோடைடுடன் வினைப்படுத்திக் கிடைக்கும் எத்தில் சயனைடைக்கார நீரால் பகுத்தோ தயாரிக்கப்படுகிறது:

$$CH_3CH_2I + KCN \longrightarrow CH_3CH_2CN + KI$$

$$CH_3CH_2CN + 2H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH + NH_3$$

இவ் வமிலத்தின் பெயர் கிரேக்க சொற்களான 'புரோட் டோஸ்' (Protos) மற்றும் 'பியோ' (Pio) என்பதிலிருந்து பெறப் பட்டுள்ளது. இச் சொற்களுக்கு 'முதல் கொழுப்பு' (first fat) என்பது பெயர். கொழுப்புத் தன்மையுள்ள கால்சியம் உப்பைக் கொடுக்கும் இவ் வரிசையில் அது முதல் சேர்மமாகும்.

104. ப்யூட்டிரிக் அமிலம் (Butyric Acid)

கோட்பாட்டின்படி சாத்தியமாயுள்ள இரு ப்யூட்டிரிக் அமில ஐசோமர்களும் அறியப்பட்டுள்ளன. நார்மல் ப்யூட்டிரிக் அமிலம் (ப்யூட்டனோயிக் அமிலம்) மற்றும் ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலம் (மெத்தில் புரொப்பனோயிக் அமிலம்) முதல் சேர்மத்தின் அமைப்பு அதனை புரொப்பைல் அயோடைடிலிருந்து தயாரிக்கும் முறையின் மூலம் நிச்சயிக்கப்பட்டுள்ளது; இரண்டாவதின் அமைப்பு, ஐசோ ப்ரொப்பைல் அயோடைடிலிருந்து அதனைத் தயாரிக்கும் முறையின் மூலம் உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது:

$$\underset{\text{புரொப்பைல் அயோடைடு}}{CH_3CH_2CH_2I} \xrightarrow{KCN} CH_3CH_2CH_2CN \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{நார்மல் ப்யூட்டிரிக் அமிலம்}}{CH_3CH_2CH_2COOH}$$

$$\underset{\text{ஐசோபுரொப்பைல் அயோடைடு}}{(CH_3)_2CHI} \xrightarrow{KCN} (CH_3)_2CHCN \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலம்}}{(CH_3)_2CHCOOH}$$

ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலத்தின் கால்சியம் உப்பைப் போலல் லாமல் நார்மல் ப்யூட்டிரிக் அமிலத்தின் கால்சியம் உப்பு சூடான நீரைவிட குளிர்ந்த நீரில் நன்கு கரைகிறது.

இவ் வமிலங்களின் ஐசோமரிசம் 1865-ல் மார்க்கோனிகாஃப் என்பவரால் கண்டறியப்பட்டது. அவர், ப்யூட்டைல் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து பெறப்படும், 108°-ல் கொதிக்கும் அமிலம் சாதாரண ப்யூட்டிரிக் அமிலத்தை ஒத்திருக்கவில்லை எனக் காட்டினார். இவ் வமிலத்தை அவர் ஐசோ புரொப்பைல் அயோடைடிலிருந்து தயாரித்தார். அதன்மூலம் அதன் அமைப்பையும், எந்த ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து அமிலம் பெறப்பட்டதோ அவ் வால்கஹாலின் அமைப்பையும் நிறுவினர்.

நார்மல் ப்யூட்டிரிக் அமிலம் 1814-ல் M. செவ்ரீல் (M. Chevrel) என்பவரால் வெண்ணெயிலிருந்து பிரிக்கப்பட்டது. வெண்ணெயில் இவ் வமிலம் கிளிசரால்ன் எஸ்ட்டராக உள்ளது. தற்போது, பேசிலியஸ் ப்யூட்டிரிகஸ் (Bacillus butyricus) என்னும் சில காளான்களின் செயலினால் சர்க்கரையை நொதிக்கச் செய்து

இவ் வமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது. கெட்டுப்போன வெண்ணெயின் துர்நாற்றத்தை இது பெற்றிருக்கிறது; சில வாசனை எசன்சுகளைத் தயாரிக்க இது பயன்படுகிறது.

105. பால்மிடிக் மற்றும் ஸ்டியரிக் அமிலங்கள் (Palmitic and Stearic Acids)

$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ என்னும் அமைப்பு வாய்பாட்டினையுடைய பால்மிடிக் அமிலமும் $C_{15}H_{31}COOH$, $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ என்னும் அமைப்பு வாய்பாட்டினை உடைய ஸ்டியரிக் அமிலமும் $C_{17}H_{35}COOH$, இயற்கையில் தாவரம் மற்றும் பிராணி கொழுப்புச் சத்துகளின் அடிப்படைக் கூறுகளான கிளிசரால்ின் எஸ்ட்டர்கள் அல்லது கிளிசரைடுகள் ஆகியவற்றில் நிறைவுறு அமிலங்களுடன் நிறைந்துள்ளன. ஸ்டியரிக் மற்றும் பால்மிடிக் அமிலங்களின் கலவை ஸ்டியரின் (Stearin) என்று வழங்கப்படுகிறது.

அதிக மூலக்கூறெடையுடைய அமிலங்களின் உப்புகளுக்கு சோப்புகள் எனப் பெயர். சாதாரண சோப் பால்மிடிக், ஸ்டியரிங், ஒலியிக் அமிலங்களின் சோடியம் உப்புகளின் கலவை ஆகும்.

பொட்டாசியம் சோப் கொழ கொழப்பான நீர்ம சோப் பாகும். ஒரு பச்சை சாயப் பொருளை இதனுடன் சேர்த்தால் (ஹெம்ஸீட் எண்ணெயிலிருந்து தயாரித்தால் சோப்பு இயற்கையான பச்சை நிறத்தைப் பெறுகிறது) அது பச்சை சோப்பு (green soap) எனப்படும் மருந்து சோப்பாகப் பயன்படுகிறது.

இவ் வமிலங்களின் கால்சியம் உப்புகள் நீரில் கரைவதில்லை. இதனால், கால்சியம் உப்புகளை மிகுதியாகப் பெற்றுள்ள கடின நீரில் சோப்பு கரையாத உப்புகளை வீழ்ப்படிவாக்குகிறது:

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2NaCl$$

சோப்பின் ஒரு பகுதி நீராற் பகுப்படைகிறது:

$$C_{17}H_{35}COONa + H_2O \longrightarrow C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

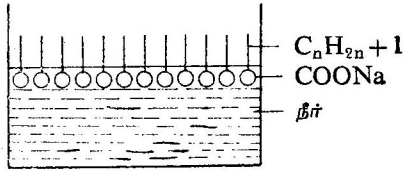
சில துளிகள் ஃபினாஃப்தலீனைப் பெற்றிருக்கும் சோப்பின் ஆல்கஹால் கரைசலை நீரினால் விளாவும்போது உண்டாகும் கிரிம்சன் (crimson) நிறம் இதனை உறுதிப்படுத்துகிறது.

106. சோப்புகளும் தூய்மையாக்கிகளும் (Soaps and Detergents)

அதிக மூலக்கூறெடையுடைய ($C_{16}-C_{18}$) கொழுப்பு அமிலங்களின் க்ளிசரைடுகளான கொழுப்புச் சத்துகளை கார நீராற்

பகுத்தலின்மூலம் சாதாரண சோப்பு தயாரிக்கப்படுகிறது. டாலோ (tallow) சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுக் கரைசலுடன் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. தனித்த கிளிசராலும், கொழுப்பு அமிலங்களின் சோடியம் உப்புகளும் உண்டாகும் நீரால் பகுப்புவினை முடிந்தவுடன், இவ் வுப்புகளை வீழ்படிவாக்கிப் பிரிப்பதற்காக சோடியம் குளோரைடு இக் கலவையுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. இதனால் இரு படிவங்கள் தோன்றுகின்றன. தூளாக்கப்பட்ட சோப்பைப் பெறுவதற்காக கிளிசரால் பெறப்படும் படிவத்திலிருந்து சோடியம் உப்புப்படிவம் பிரிக்கப்பட்டு, குளிர்விக்கப்படுகிறது. பிறகு துருவல்களாக்கி உலர்த்தப்படுகின்றன. நிறமூட்டும் பொருள்களும், வாசனையூட்டும் பொருள்களும் இதனுடன் சேர்க்கப்பட்டபின் சோப்புத் துருவல்கள் அழுத்தப்பட்டு, வீட்டுக்குத் தேவையான மற்றும் ஒப்பனைக்குரிய சோப்புக் கட்டிகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

மேலும், அதிக அடர்வுள்ள காரக் கரைசல்களைக் கார நீராற் பகுத்தலுக்குப் பயன்படுத்தி, உப்புகளை வீழ்ப்படிவாக்கும் முறை விட்டுவிடப்பட்டால், திண்மம் முழுவதும் குளிர்விக்கப்படும் போது வீழ்ப்படிவாகிறது. அத்தகைய சோப்பு, கிளிசரால் முழுவதையும் மற்றும் கொழுப்புச் சத்திலிருந்துகிடைக்கும் பொருள்களையும் பெற்றிருக்கிறது. துணிகளை வெளுக்கும் சோப்பை மேலும் காரத் தன்மையுள்ளதாக்குவதற்கு அதனுடன் சோடா மற்றும் சோடியம் சிலிக்கேட் சேர்க்கப்படுகிறது.



படம்-36. நீர்ப் பரப்பின்மீது சோப்பு மூலக் கூறுகளின் அமைப்பு

சோப்பின் தூய்மையாக்கும் பண்பு சிக்கலான - பௌதிக வேதித் தத்துவத்தின் அடிப்படையில்-குறிப்பாக கூழ்ம இயற்பாடுகளின் அடிப்படையில் அமைந்துள்ளது. இது விரிவாக பௌதிக வேதியியலில் விளக்கப்பட்டுள்ளது. இங்கு பொதுவான ஒரு விளக்கத்தைக் கவனிப்போம். சோப்புகள் புறப்பரப்பில் வினைப்படும் பொருள்கள். நீரில் அவற்றைச் சேர்த்தவுடன் நீரின் புறப்பரப்பு இழுவிசை வெகுவாகக் குறைகிறது. கீழ்க்காணும் எளிய சோதனையிலிருந்து இது தெள்ளிதின் புலனாகிறது. ஒரு அகலமான பாத்திரத்தில் தூய நீரைச் சிறிதளவு ஊற்றுவோம். அதன் மேற்பரப்பு முழுவதையும் வாசனைப் பவுடர் அல்லது சல்ஃபர்தூள் இதனால்

மூடுவோம். அதாவது, இப் பொருள்கள் நீரில் நனையும் தன்மை யற்றவை. இப்போது நாம் ஒரு துளி சோப்புக் கரைசலை பாத் திரத்தின் நடுவே சேர்த்தால், தூளைத்தாங்கி நிற்கும் மேற்பரப்பு ஏடு உடனே பிளவடைகிறது. இவ் வேடு நீரின் மேற்பரப்பில் உள்ள மூலக்கூறுகளால் உண்டாக்கப்பட்டதாகும். ஒவ்வொரு சோப்பு மூலக்கூறும் இரு பகுதிகளை உடையது. நீர் வெறுக்கும் (hydrophobic) ஒரு பெரிய ஹைட்ரோகார்பன் சங்கிலித்தொடர்; நீர் விரும்பும் (hydrophilic) ஒரு கார்பாக்ஸில், அல்லது உப்பு அல்லது ஒரு தொகுதி. சோப்பு மூலக்கூறுகள் நீரின்மீது ஒரு கம்பிவேலி போன்ற அமைப்புடன் மிதக்குமாறு அமைந்துள்ளன.

நீர் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே உள்ளதைவிட ஹைட்ரோ கார்பன் பகுதிகளுக்கு இடையே உள்ள கவர்ச்சிவிசை குறைவாக உள்ளது. நீர் ஏட்டின் கெட்டியான பரப்பு பிளக்கப்படுகிறது. முகப்பவுடர்மூலம் இதனை அறியலாம்.

லினன் (linen) நம் தோலுடன் சேர்ந்திருக்கும்போது, அது மயிர்ப்பை நெய்மச் சுரப்பிகளால் (sebaceous gland) வெளியேற்றப் படும் எண்ணெய்த்துகள்களைப் பிடித்து வைத்துக்கொள்கிறது. வழவழப்பான லினன் அதிக அளவு தூசுகளை நிறுத்திவைத்துக் கொள்கிறது. எண்ணெய் உருண்டைகள் நீரினால் நனைக்கப்படுவ தில்லை. இதனால் தூய நீரினால் அவை கழுவி அகற்றப்படுவதில்லை. ஆனால், லினனை சோப்பில் கழுவினால், சோப்பு மூலக்கூறுகளிலுள்ள ஹைட்ரோகார்பன் பகுதிகள் எண்ணெய் கொப்புளங்களை நோக்கியும், நீர் விரும்பும் கார்பாக்ஸில் தொகுதிகள் நீர் நிலைமையை நோக்கியும் திருப்பப்படுகின்றன. எண்ணெய்த் திவிலைகள் இப்போது நீரினால் நனைக்கப்பட்டு ஒரு பால்மம் உண்டா கிறது. இவற்றுடன் தூசுகளும் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கின்றன. இவ் வடிவத்தில் அவை எளிதில் துணிகளிலிருந்து நீக்கப்படுகின்றன. இது சோப்பின் தூய்மையாக்கும் செயலையும், அதன் வினைவழி முறையையும் விளக்கும் ஓர் ஆரம்ப விளக்கமே ஆகும். எனினும், அது சோப்பிற்குப் பதிலாகப் பயன்படும் சில சேர்மங்களை அடையும் அவசியத்தையும் வலியுறுத்தியது. தூய்மைப்படுத்தும் பண்புடைய இச் சேர்மங்கள் கொழுப்பு மற்றும் எண்ணெய் போன்ற உணவுப் பொருள்களிலிருந்து தயாரிக்கப்படுவதில்லை. சோப்பில் உள்ள சில குறைபாடுகளான, கடின அல்லது உப்பு நீரில் சோப்பின் தூய்மை யாக்கும் திறன் குறைக்கப்படுவது இச் சேர்மங்களில் காணப்பட வில்லை. கீழ்க்கண்ட முறையில் தூய்மையாக்கும் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. ஒரு மோனோ ஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹால்

$C_nH_{2n+1}CH_2OH$ ($n=12, 13, \ldots\ldots 20$) ஓர் அமில சல்ஃபேட்டாக மாற்றப்பட்டால், சாதாரண சோப்பு மூலக்கூறைப்போல,

$$RCH_2OH + SO_3 \longrightarrow RCH_2O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OH \longrightarrow RCH_2OSO_3Na$$

நீர் வெறுக்கும் மற்றும் நீர் விரும்பும் தொகுதிகளை உடைய ஒரு மூலக்கூறு உண்டாகிறது. இவ் வகை சோப்புகளுக்குரிய ஒரு சிறப்புப் பண்பு அவை கால்சியம் மற்றும் மக்னீசியம் உப்புகளுடன் வீழ்ப்படிவை கொடுக்காதிருப்பதாகும். நீரில் இவை அதிகமாகக் கரைவதால் இவற்றை பூரித சோடியம் குளோரைடுக் கரைசலிலும் கடின நீரிலும் பயன்படுத்த முடியும்.

உயர் மூலக்கூறு எடையுள்ள கொழுப்பு ஆல்கஹால்களின் சல்ஃபேட்டுகள் தொகுப்பு தூய்மையாக்கும் பொருள்களுள் சிறந்த வற்றுள் முதலிடம் பெற்றுள்ளன. இதனால் இவை பெருமளவு தொழில்துறைகளிலும் வீடுகளிலும் பயனுகின்றன. முதல் சில கொழுப்பு ஆல்கஹால்கள் திமிங்கலக் கொழுப்பு, தேங்காய் எண்ணெய் ஆகியவற்றிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவற்றைத் தயாரிக்கும் தொகுப்பு முறைகள் பாரஃபின் ஹைட்ரோகார்பன் களின் நேரடி ஆக்ஸிஜனேற்றம், பாரஃபின்களை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து பெறப்பட்ட கொழுப்பு அமிலங்களின் ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கம், ஆக்சோதொகுப்பு முறையின் நுட்பம் அல்லது கரிம அலுமினியம் வேகமாற்றிகளைப் பயன்படுத்தித் தாழ்ந்த ஒலிஃபின் ஹைட்ரோ கார்பன்களிலிருந்து தயாரிக்கும்முறை ஆகியவற்றின் அடிப் படையில் அமைந்துள்ளது. பின்கூறியமுறை தூய்மையாக்கும் செயலை அதிகரிக்கும் நார்மல் சங்கிலித் தொடரை உடைய ஆல்கஹால்களை உண்டாக்குவதற்கு உதவுகிறது.

தொகுப்புத் தூய்மையாக்கிகளில் ஒரு முக்கியமான வகை ஆல்க்கைல் அரைல் சல்பனேட்டுகள் வகையைச் சார்ந்தவை. இவை ஒரு அலிபாடிக் சங்கிலித்தொடரையும், சல்பனேற்றம் அடைந்த அரமேடிக் கருவையும் பெற்றிருக்கின்றன.

முன்பு கூறப்பட்ட ஆல்க்கைல் சல்பனேட்டுகளும் தூய்மை யாக்கிகளைத் தயாரிப்பதற்குப் பெரிதும் உதவுகின்றன.

உயர்வகைத் தற்காலத் தூய்மையாக்கிகள் சிக்கலான இயைபு களைப் பெற்றிருப்பதைக் கருத்தில் கொள்ளவேண்டும். வழக்கமாக அவை புறப் பரப்பில் செயல்படும் 20-25% சேர்மத்தைப் பெற்றி ருக்கின்றன. (ஆல்க்கைல் அரைல் ஸல்பனேட்டுகள், ஆல்க்கைல்

ஸல்பேட்டுகள் முதலியன), 50% வரை பாஸ்பேட்களையும் (சான்றாக, ட்ரைசோடியம் பாலிபாஸ்பேட்), பல்வேறு நூலிழைகள், மற்றும் 2-3% கிளர்வூக்கிகள், மேலும் பெரும்பாலான வகைகளில் கார்பாக்சி மெத்தில் செல்லுலோஸ் ஆகியவற்றையும் பெற்றிருக்கின்றன. அத்தகைய தூய்மையாக்கிகள் சோப்புக்கு சிறந்த மாற்றுப் பொருள்களாகப் பயன்படுவதுடன் கடினநீரில் செயலற்று இருப்பதிலும் தூய்மையாக்குவதிலும் சோப்பைவிட உயர்வாக உள்ளது. மேலும், அவைகள் நூலிழைகளை வீரியமிழக்கச் செய்வதில்லை. தோலை எரியச் செய்வதில்லை. புறப் பரப்பில் வீரியமுள்ள பொருள்களைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறைகளிலும் அவற்றைப் பயன்படுத்துவதிலும் உள்ள வளர்ச்சி பல நாடுகளில் தயாரிக்கப்படும் சோப்பின் அளவைக் குறைத்துவிட்டன. ஆனால் தொகுப்புத் தூய்மையாக்கிகளின் தயாரிப்புப் பல மடங்கு அதிகரிக்கப்பட்டது.

சோப்புகள் அன்றாட வாழ்க்கையிலும், தொழில்துறையிலும் துப்புரவாக்குவதற்குப் பயன்படுத்துவதுடன் ஃபீனால் போன்ற பொருள்களை அவற்றுடன் சேர்க்கும்போது சிறந்த கிருமிநாசினிகளாகவும் பயன்படுகின்றன.

பயிர்களிலுள்ள பூச்சிகளைப் பல வேதிப்பொருள்களைத் தெளித்து நீக்கும்போது இலைகளின் பரப்பை நனைப்பதற்காக சில நிலையான பால்மங்களைத் தயாரிப்பது அவசியமாகிறது. இப் பால்மங்கள் கொழ கொழப்பானவை. இதற்காக சோப்புகள் அவற்றுடன் சேர்க்கப்படுகின்றன.

உயர் கொழுப்பு அமிலங்களின் உப்புகள் நீர்ம ஹைட்ரோகார்பன்களுடன் விணைப்பட்டு இருகிய சில பொருள்களைக் கொடுக்கின்றன. கால்சியம் சோப்புகளைப்போன்ற இவ் வகையைச் சார்ந்த சில சேர்மங்கள் மசகு எண்ணெய்களாகப் பயன்படுகின்றன.

நிறைவுறுத மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் (Unsaturated Monocarboxylic Acids)

107. நிறைவுறுத மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் தொடர்வரிசை (Unsaturated Monocarboxylic Acids)

ஒற்றை, இரட்டைப் பிணைப்புடைய நிறைவுறு மோனோகார்பாக்சிலிக் அமில மூலக்கூறின் இயைபை $C_nH_{2n-1}COOH$ என்னும் பொதுவான வாய்பாட்டினால் குறிப்பிடலாம். அமிலங்களாகச் செயல்பட்டு இச் சேர்மங்கள் உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. நிறைவுறுச் சேர்மங்களாக விணைப்பட்டு இரண்டு ஹைட்ரஜன் அல்லது ஹாலஜன் அணுக்களுடன் கூடுகின்றன. இரட்டைப்

பிணைப்பில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகின்றன. தீவிர ஆக்ஸிஜனேற்றம் இவ் வமிலங்களின் மூலக்கூறுகளைப் பிளக்கச் செய்கிறது. α, β நிறைவுறு அமிலங்கள் அவற்றை ஒத்த கொழுப்பு அமிலங்களைவிட வீரியமுள்ளவை. ஏனெனில், கார்பாக்சில் தொகுதியை அடுத்துள்ள இரட்டைப்பிணைப்பு இவற்றின் அமிலப் பண்புகளை மேலும் அதிகரிக்கிறது.

108. அக்ரிலிக், மெத்தாக்ரிலிக் மற்றும் குரோடானிக் அமிலங்கள் (Acrylic, Methacrylic and Crotonic Acids)

மிக எளிய நிறைவுறு மோனோ அமிலமான அக்ரிலிக் அமிலம் $CH_2=CH-COOH$, அக்ரோலீனை சில்வர் ஆக்ஸைடினால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\nearrow}}{\underset{\underset{H}{\searrow}}{C}} + Ag_2O \longrightarrow CH_2=CH-COOH + 2Ag$$

அல்லைல் ஆல்கஹாலை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தும், அக்ரிலோ நைட்ரைலைக் காரநீரால் பகுத்தும் இது தயாரிக்கப் படுகிறது. தொழில்துறையில் β-ஹைட்ராக்சி புரோப்யோனிக் அமிலத்திலிருந்து நீரை நீக்கி இது பெறப்படுகிறது.

$$\underset{\substack{\beta\text{-ஹைட்ராக்ஸி}\\ \text{புரொப்யோனிக் அமிலம்}}}{CH_2(OH)CH_2COOH} \longrightarrow \underset{\text{அக்ரிலிக் அமிலம்}}{CH_2=CHCOOH} + H_2O$$

β-ஹைட்ராக்ஸி புரோப்பியோனிக் அமிலம் எதிலீனிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$CH_2=CH_2 + HOCl \longrightarrow \underset{\substack{\text{எதிலீன் குளோரோ}\\ \text{ஹைட்ரின்}}}{CH_2OH-CH_2Cl}$$

$$CH_2OH-CH_2Cl + KCN \longrightarrow \underset{\text{ஹைட்ராக்சி நைட்ரைல்}}{CH_2OH-CH_2-C\equiv N}$$

$$CH_2OH-CH_2-C\equiv N + 2H_2O \longrightarrow \underset{\substack{\beta\text{-ஹைட்ராக்சி}\\ \text{புரொப்யோனிக் அமிலம்}}}{CH_2OH-CH_2-COOH} + NH_3$$

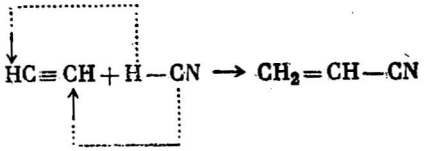
அக்ரிலிக் அமிலம் (உருகுநிலை 13°; கொதிநிலை 140°) பாலிமராகி அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய பாலிஅக்ரிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$n\underset{\substack{|\\ COOH}}{CH}=CH_2 + n\underset{\substack{|\\ COOH}}{CH}=CH_2 \cdots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots -\underset{\substack{|\\ COOH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOH}}{CH}-CH_2-\cdots$$

அக்ரிலிக் அமிலத்தின் பாலி எஸ்டர்கள் பிளாஸ்டிக்குகளாகப் பயன்படுகின்றன.

அக்ரிலோநைட்ரைல் ஒரு நீர்மம் (கொதிநிலை 78°). அது ஹைட்ராக்ஸி நைட்ரைலிலிருந்து நீர் நீக்கம் செய்து அல்லது வேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் அசிட்டிலீனுடன் ஹைட்ரஜன் சயனைடைச் சேர்த்து பெறப்படுகிறது :



$$HC \equiv CH + H-CN \longrightarrow CH_2 = CH-CN$$

தொகுப்பு ரப்பர் மற்றும் நைட்ரான் இழைகள் (U.S.A.-ல் ஆர்லான்) தயாரிப்பதற்கு ஆரம்பப் பொருளாதலால் அக்ரிலோநைட்ரைல் பெருமளவு வேதித் தொழில்துறையில் தயாரிக்கப் படுகிறது. அக்ரிலோ நைட்ரிலும், ப்யூட்டா டையீனும் கலந்த ஒரு கோ-பாலிமர் கலவை (copolymer) பெட்ரோலில் கரையாத பயனுள்ள தொகுப்பு ரப்பர் வகை ஒன்றினைத் தருகிறது.

அக்ரிலிக் மற்றும் மற்ற α, β-நிறைவுறு அமிலங்கள் ஹைட்ரஜன் ஹாலிடுகளுடன் இணைந்து β-ஹாலஜனேற்றம் அடைந்த கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன:

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

இக் கூடுதல் வினை மார்க்கோனிகாஃப் விதிக்கு மாறுக நிகழ்கிறது.

வேதி அமைப்புக் கோட்பாட்டின்படி C_3H_5COOH என்னும் இயைபுடைய திறந்த சங்கிலித் தொடர் அமிலங்களுக்கு மூன்று ஐசோமர்கள் சாத்தியமாகின்றன:

$CH_2 = CH-CH_2-COOH$
வைனில் அசிடிக் அமிலம்

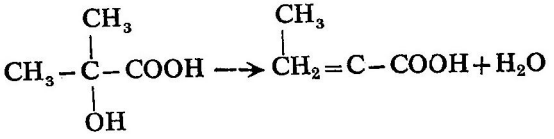
$CH_3-CH=CH-COOH$
குரோட்டானிக் அமிலம்

$$CH_2 = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-COOH$$
மெத்தாக்ரிலிக் அமிலம்

ப்யூட்ரிக் அமிலத்திலுள்ள அடுத்தடுத்த இரு கார்பன் அணுக்களிலிருந்து இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை நீக்கி இச் சேர்மங்கள் பெறப்படுகின்றன.

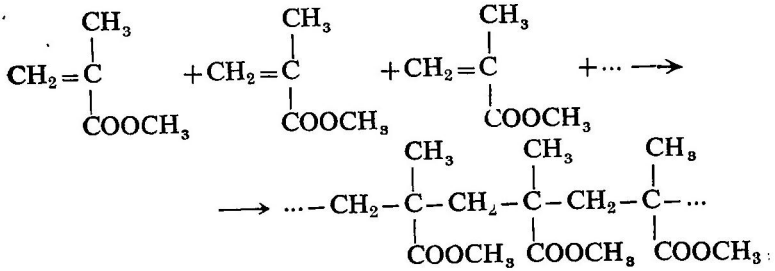
வைனல் அசிட்டிக் மற்றும் குரோட்டானிக் அமிலங்கள் இவ்வாறே நார்மல் ப்யூட்டிரிக் அமிலத்திலிருந்து பெறப்படுகின்றன. மெத்தாக்ரிலிக் அமிலம் ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலத்திலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. இவ் வமிலங்களில் மெத்தாக்ரிலிக் அமிலம் மட்டும் செய்முறைப் பயனுள்ளது. ஆனால், குரோட்டானிக் அமிலம் கோட்பாட்டு முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது.

மெத்தாக்ரிலிக் அமிலம் (உருகுநிலை 16° ; கொதிநிலை 160-161°), α-ஹைட்ராக்ஸி ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலத்திலிருந்து நீரை நீக்கித் தயாரிக்கப்படுகிறது. (α-ஹைட்ராக்ஸி ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலம் அசிட்டோனிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது) :



உயர் மூலக்கூறு எடையுடைய மெத்தாக்ரிலிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் (உ-ம், மெத்தில் எஸ்ட்டர்) பிளாஸ்டிக்குகளைப் போன்ற ஒளி ஊடுருவிச் செல்லும் கண்ணாடியையும், கரிமக் கண்ணாடி 'ப்ளெக்ஸி கண்ணாடி' (plexi glass) என்பதனையும் செய்யப் பயன்படுகிறது.

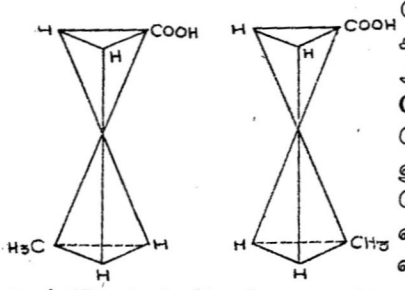
பாலிமராகும் வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம் :



அக்ரிலிக் மற்றும் மெத்தாக்ரிலிக் அமில பாலிமர் எஸ்டர்கள் உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடிக்கப் பட்டால் பாலிமர் நீக்க வினை (depolymerization) நிகழ்கிறது. இவ் வினையில் ஆரம்ப மோனோமர்கள் உண்டாகின்றன.

குரோட்டானிக் அமிலம் (Crotonic Acid) $CH_3-CH=CH-COOH$ இவ் வமிலம் இரு ஐசோமரிக் வகைகளாக உள்ளது ; குரோட்டானிக் அமிலம் (உருகுநிலை 72° ; கொதிநிலை 189°)

மற்றும் நீர்ம ஐசோகுரோட்டானிக் அமிலம் (உருகுநிலை 15·5°; கொதிநிலை 172°). இவற்றைக் கவனமாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அவற்றின் மூலக் கூறுகள் சிதைந்து ஆக்சாலிக் அமிலத்தையும் HOOC–COOH அசிடிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கின்றன; ஹைட்ரஜனுடன் இணைந்து ஒவ்வொன்றும் ப்யூட்டிரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன. இவ்வமிலங்களின் மூலக்கூறுகளிலுள்ள அணுக்களின் வெவ்வேறு புறவெளி அமைப்புகளினால் இரு ஐசோமர்கள் இவ்வமிலத்திற்கு உண்டாகின்றன.



படம்-37. ப்யூட்டிரிக் அமில மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களின் புறவெளி அமைப்பு

109. சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிசம் (Cis-Trans Isomerism)

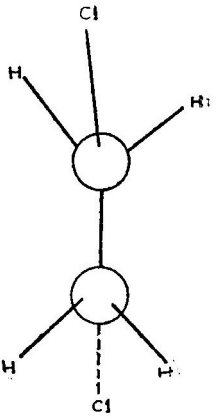
ப்யூட்டிரிக் அமில மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்களின் புறவெளி அமைப்பினை இரு நான்முகிகளைக்கொண்டு விளக்கினால் படம்–37-ல் காட்டியவாறு இரு அமைப்புகள் கிடைக்கின்றன. இவ் வமைப்பில் இரு நான்முகிகளின் மையங்களின் மெத்திலீன் CH_2 தொகுதிகளின் கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன. இரு நான்முகிகளில் ஒன்றினை அவற்றின் மையங்களை இணைக்கும் கோட்டைச்சுற்றி சுழற்றினால், ஒரு நான்முகியின் அணுக்களுக்கு, மற்றொன்றின் அணுக்களுடன் ஒப்பிடும்போது, பல்வேறு புறவெளி அமைப்புகள் கிடைக்கின்றன. இத்தகைய இரு அமைப்புகள் படம்–37-ல் காட்டப்பட்டுள்ளன.

எனவே, ப்யூட்டிரிக் அமிலத்தில் ஐசோமெரிசம் சாத்தியமாகிறது.

எனினும், நார்மல் ப்யூட்ரிக் அமிலமோ அல்லது அதனை ஒத்த அமைப்பைப் பெற்றிருக்கும் வேறு சேர்மங்களோ இத்தகைச் 'சுழற்சி' ஐசோமர்களைக் காட்டுவதில்லை. வான்ட் ஹாஃபின் (Van't Hoff) ஒற்றைப்பிணைப்பைச் சுற்றி அணுக்களின் தடையற்ற சுழற்சியைப்பற்றியக் கோட்பாட்டின்மூலம் இதனை விளக்கலாம்.

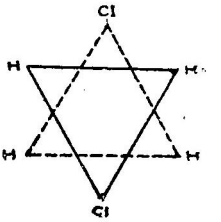
அத்தகைய சுழற்சி முற்றிலும் தடையற்றது என்று கருதுவது தவறு. ஒரு மூலக்கூறு டைகுளோரோ ஈத்தேனை எடுத்துக் கொள்வோம் (படம்–38). ஓர் ஒற்றைப்பிணைப்பினால் பிணைக்கப்பட்டுள்ள C–C அணுக்கள் ஹைட்ரஜனுடனும், குளோரினுடனும் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இவற்றை C–C கோட்டைச்சுற்றிச்

சுழற்றினால், அவை ஒன்றொடொன்று குறைந்த அல்லது அதிக கவர்ச்சி அல்லது வெறுப்பு விசைக்குள்படுகின்றன. இதனால், மூலக்கூறு தனிப்பட்ட புறவெளி அமைப்பைப் (conformation) பெறுகிறது. இவ் வமைப்பு படம்–38-ல் காட்டியபடி. இச் சூழ்நிலைகளில் மிகவும் நிலையானது. இவ் வமைப்பில் ஒத்த அணுக்கள் அதிக தூரத்தில் உள்ளன. இத்தகைய தடைப்பட்ட சுழற்சி, குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் சேர்மங்களின் பண்புகளை ஆராயும் போது ஒளி மற்றும் பௌதிக ஆய்வுகளின்மூலம் உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.



அண்டையிலுள்ள பெரிய அணுக்கள் மற்றும் தொகுதிகளின் இடையீட்டினால் ஒற்றைப்பிணைப்பைச் சுற்றிச் சுழற்சி சாத்தியமில்லை. அத்தகை சேர்மங்களில், சான்றாக, டைஃபீனில் பெறுதிகளில் ($C_6H_5-C_6H_5$) நிலையான சுழற்சியுள்ள ஐசோமர்கள் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பினால் பிணைக்கப் பட்டிருந்தால் வேறுவிதமான சூழ்நிலை உருவாகிறது.



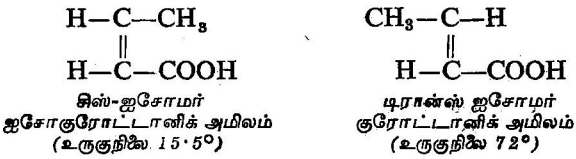
படம்-38.
டைக்ளோரோ ஈத்தேனின் சுழற்சி ஐசோமெரிசம்

எடுத்துக்காட்டாக, குரோட்டானிக் அமிலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம்.

ஒரு மூலக்கூறு குரோட்டானிக் அமிலத்தைப் பெறுவதற்கு ஒரு மூலக்கூறு ப்யூட்டிரிக் அமிலத்திலிருந்து இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை நீக்கவேண்டும்; இதனால் விடுவிக்கப்பட்ட இணைதிறன்கள் ஒன்றையொன்று பூர்த்தி செய்து கொள்கின்றன. இரு நான்முகிகளை அவற்றின் ஓரங்களின் (படம்–39) வழியாக இணைப்பதின்மூலம் இது காட்டப்படுகிறது. அணுக்களின் இத்தகைய அமைப்பு தடையற்ற சூழற்சியை சாத்தியமற்றதாக்குகிறது. ஏனெனில், இது பிணைப்பைப் பிளக்கிறது. குரோட்டானிக் அமில மூலக்கூறுகளில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், கார்பன் அணுக்கள் மற்றும் இரட்டைப்பிணைப்பு இவற்றின் வழியே செல்லும் தளத்தின் ஒரே பக்கத்திலும், அல்லது வெவ்வேறு பக்கங்களிலும் அமைந்திருக்கலாம். இவற்றில் ஒரே பக்கத்தில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ள ஐசோமரின் பெயருக்கு முன்னால் 'சிஸ்' (cis) என்ற சொல்லும், வெவ்வேறு பக்கங்களில் ஹைட்ரஜன்

அணுக்களைப்பெற்றுள்ள ஐசோமரின் பெயருக்கு முன்னுல் 'டிரான்ஸ்' (trans) என்ற சொல்லும் சேர்க்கப்படுகின்றன.

குரோட்டானிக் அமிலத்தின் சிஸ் மற்றும் டிரான்ஸ் ஐசோமர்கள் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டப்படுகின்றன:



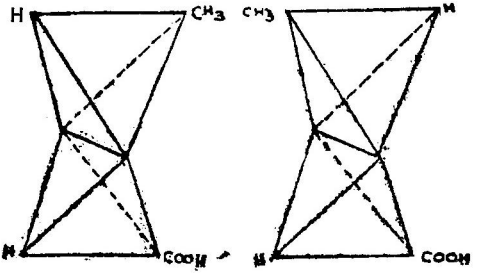
சிஸ்-ஐசோமர்
ஐசோகுரோட்டானிக் அமிலம்
(உருகுநிலை 15·5°)

டிரான்ஸ் ஐசோமர்
குரோட்டானிக் அமிலம்
(உருகுநிலை 72°)

சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமரிசத்திற்கு மற்றொரு எடுத்துக்காட்டு ஓலீயிக் (oleic) மற்றும் இலிடிக் (elaidic) அமிலங்களிலுல் வழங்கப் படுகிறது.

இவ் வகை ஐசோமரிசம் 1887-ல் ஜே. விஸ்லிசினஸ் (J. Wislicenus) வான்ட் என்பவரால் ஹாஃபின் நான்முகிக் கோட்பாட்டின் அடிப்படையில் நிறுவப்பட்டது.

இரு ஐசோமர்களின் வேதிப் பண்புகளைப்பற்றிய ஆய்வு, அவை ஒவ்வொன்றுக்கும் ஒரு திட்ட அமைப்பை அளிப்பதற்கு உதவியது.

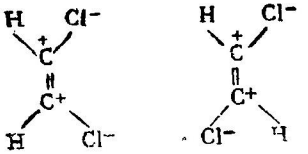


படம்-39. குரோட்டானிக் அமில ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம்

பல சேர்மங்களில் சிஸ்-டிரான் அமைப்புகளை இரு முனைத் திருப்புத் திறன்களின் மூலமும் (dipole-moment) கண்டறியலாம்.

எத்திலீனின் 1,2-டை ஹாலஜன் பெறுதிகளின் சிஸ் ஐசோமர்கள் இருமுனைத் திருப்புத் திறனைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் சம எண்ணிக்கையுள்ள ஹாலஜன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும்

டிரான்ஸ் ஐசோமர்கள், அவற்றிலுள்ள நேர்மின் மற்றும் எதிர் மின்னேற்றங்களின் அக ஈடு செய்தலினால், இரு முனைத் திருப்புத் திறனைப் பெற்றிருப்பதில்லை.



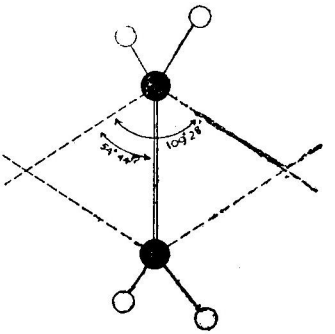
சிஸ் டைகுளோரோ எத்திலீன் (இருமுனை திருப்புத் திறன் $1{\cdot}85\times10^{-18}$ e.s.u.)

டிரான்ஸ் டைகுளோரோ எத்திலீன் இருமுனை திருப்புத் திறன் = 0)

நிறைவுறு அமிலங்களின் சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமர்களுக்கு இடையேயுள்ள தொடர்பு குறிப்பிடத்தக்கது. இவற்றில் ஒரு ஐசோமர் (உ-ம், குரோட்டானிக் அல்லது இலிடிக் அமிலம்) மற்றொன்றைவிட (ஐசோ குரோட்டானிக் அல்லது ஒலீயிக் அமிலம்) அதிக நிலையானது. நிலையற்ற ஐசோமரை சூடுபடுத்தினாலோ அல்லது H_2SO_4, KOH, HNO_2 ஆகிய கரணிகளுடன் வினைப்படுத்தினாலோ, அது நிலையான சேர்மமாக மாறுகிறது. இத்தகைய மாற்றம் சிறிதளவு புரோமின் அல்லது அயோடினின் முன்னிலையிலும், நேரடியான சூரிய ஒளியிலும் வேகமாக நிகழ்கிறது. பின்னோக்கிய மாற்றம் புற ஊதாக் கதிர்கள் மற்றும் பல வேதிக வினைகளின்மூலம் நிகழ்த்தப்படுகிறது.

110. நிலை திரிபுக் கொள்கை (Strain Theory)

ஒரு கார்பன் அணுவின் இணை திறன்கள் நான்கும் ஒரு சீரான நான்முகியின் மையத்திலிருந்து அதன் நான்கு மூலைகளை நோக்கி இருக்குமானால் அதன் இரண்டு இணைதிறன்களுக்கிடையே உள்ள கோணம் $109°28'$ ஆக இருக்க வேண்டும். ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு உண்டாகும்போது அணு மையங்களை இணைக்கும் கோட்டைச் சுற்றி இணை திறன்கள் விலகுகின்றன.



படம்-40. கார்பன் அணுக்களுக் கிடையே இரட்டைப் பிணைப்பு உண்டாகும்போது ஏற்படும் இணைதிறன் விலக்கம்

எத்திலீன் மூலக்கூறின் இணைதிறன்களின் திசைகளை அறிய வேண்டுமானால், படம்-40-ல் காட்டியுள்ள அமைப்பை, அதன் இணைதிறன்

களுக்குரிய திசைகள் ஒன்றையொன்று வெட்டி அவற்றுக்கிடையே யுள்ள கோணம் பாதியாகுமாறு மடிக்கவேண்டும். இக் கோணம் 109°28′ ஆதலால், ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பு உண்டாகும்போது கார்பன் அணுக்களுக்கு இடையே உள்ள கோணத்தில் ஏற்படும் விலக்கம் $= \frac{109°28'}{2} = 54°44'$

இத்தகைய இணைதிறன்கள் இடம் நிலையற்றது; அவை அவற்றின் நிலையான ஆரம்ப அமைப்பிலி அடைய முற்படு கின்றன. இப் பண்பிற்கு நிலை திரிபு (strain) எனப் பெயர். நிலை திரிபுக் கோட்பாட்டின்படி, கரிமச் சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகளுக் குரிய மிக நிலையான அமைப்பு நான்முகி அமைப்பாகும். வேறு எந்த அமைப்பும் நிலையற்றது; அது நான்முகி அமைப்பாக மாறும் தன்மை உடையது.

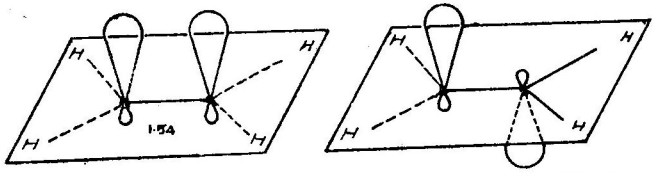
நிலைதிரிபுக் கொள்கை பேயரினால் (Baeyer) 1885-ல் கண்டறி யப்பட்டது. அது எண்ணற்ற முக்கியமான இயற்பாடுகளை ஒன்று படுத்தி விளக்க முற்பட்டது. இருப்பினும், அதற்குத் தவறான ஒரு விளக்கம் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இயங்கு நிலையில் அமைந்துள்ள விளக்கம் இது. இக் கோட்பாட்டினை மூலக்கூறுகளுக்கு பயன் படுத்தும்போது, வேதியியல் விசைகள் பேயரின் கோட்பாட்டிற்கு காரணமாக உள்ள இயங்கு விசைகளிலிருந்து பண்பில் முற்றிலும் வேறுபடுகின்றன என்பதைக் கருத்தில் கொள்ள வேண்டும்.

111. இரட்டைப் பிணைப்புகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு (Electronic Structure of Double Bonds (π-Bonds)

முன்கூறியபடி, ஒத்த முனைவுள்ள (homoeopolar) அணுக்களுக் கிடையே உள்ள பிணைப்புகளின் அமைப்பை எலெக்ட்ரான் கொள்கையின் அடிப்படையில் நன்கு விளக்கலாம். ஓர் ஒற்றைப் பிணைப்பு, அதற்குரிய எலெக்ட்ரான் மேகத்துடன் கூடிய σ பிணைப்பு என்று வழங்கப்படுகிறது. இத்தகைய பிணைப்பு கீழ்க்கண்ட பண்பு களைப் பெற்றிருக்கிறது: (a) வேதியியல் வினைகளில் செயலற்ற தன்மை; (b) தடையற்ற சுழற்சி; (c) அணுக்களுக்கிடையே திட்ட வட்டமான சதுரங்கள் (1·52-1·54 Å) மற்றும் (d) இணைதிறன் களுக்கிடையே திட்டவட்டமான கோணங்கள் (110°).

கரிம வேதியியலின் முற்காலக் கருத்துகள் நிலையான பிணைப்பு களைப்பற்றிக் கூறியனவே தவிர, இப் பிணைப்புகளின் உண்மையான தன்மைபற்றி ஆழ்ந்து ஆராயவில்லை.

நிறைவுரு கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பு, இரண்டு அணுக்கள் ஒத்த இணைதிறன்களால் பிணைக்கப்பட்ட ஓர் அமைப்பாகக் கருதப் பட்டது. இக் கோட்பாட்டின் அடிப்படையில் சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமர்கள் இருப்பதை விளக்குவதற்குச் சுமாரான நான்முகி அமைப்புகள் அறிமுகப்படுத்தப்பட்டன. இவற்றின் தனிப்பட்ட வீரியத் தன்மையைப்பற்றிய விளக்கம், இப் பிணைப்பிலுள்ள இணை திறன்கள் தனித்த முறையில் பிரிதல், மற்றும் கூடுதல் அல்லது பகுதி இணைதிறன்களின் தோற்றம் இவற்றின் அநுமானத்தின் அடிப்படையில் அமைந்தது. எலெக்ட்ரான் கொள்கையின்படி



படம் 41. இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை நீக்கிய பிறகு ஈத்தேன் மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

இரட்டைப்பிணைப்பு, நான்கு பொதுவான எலெக்ட்ரான்களால் குறிக்கப்படுகிறது. இரண்டு ஒத்தக் கோடுகளால் அல்ல. இதனால் இரட்டைப் பிணைப்புக்கு எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளை அளிப்பது சாத்தியமாயிற்று.

நவீன பௌதிகம் பல்பிணைப்பைப்பற்றியத் தெளிவானதொரு கருத்தை நமக்கு அளித்தது. நிறைவுரு சேர்மங்களின் தனிப்பட்ட பண்புகளை அறியவும் இது உதவியது.

ஈத்தேன் மூலக்கூறிலுள்ள மெத்தில் உறுப்புகள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை இழந்திருப்பதாக அநுமானம் செய்து கொள்வோம் (படம் 41). இது இரண்டு 'தனித்த' பிணைப்புகளை உருவாக்குகிறது. இதனால் இவ் வினை திறன்களுக்குரிய எலெக்ட்ரான்களின் இயக்கத்தில் பெருத்த மாற்றம் ஏற்படுகிறது; மற்றும் மூலக்கூறுகளின் புறவெளி அமைப்பு வேதியத்தன்மை ஆகியவற்றிலும் மாற்றம் உண்டா கிறது.

எத்திலீன் மூலக்கூறிலுள்ள எல்லா ஆறு அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் அமைந்துள்ளன. σ-பிணைப்புகளினால் பிணைக்கப் பட்டுள்ளன. இவை ஒன்றோடொன்று சம கோணங்களை ($360:3=120°$) உண்டாக்குகின்றன. இரண்டு தனித்த எலெக்ட் ரான்களின் இயக்கம் மூலக்கூறின் தளத்திற்குச் செங்குத்தான திசையில் அமைகின்றது; அவற்றின் எலெக்ட்ரான் மேகங்கள்

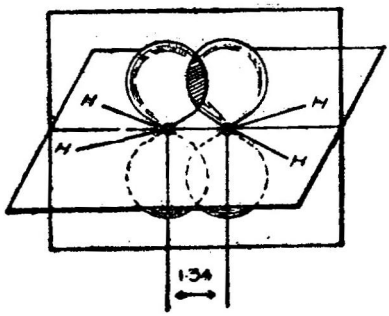
புறவெளியில் எட்டு அணுக்களும் சீராக அமையும்படிச் செய்கின்றன. இவை மூலக்கூறின் தளத்திற்குச் செங்குத்தாக உள்ளன (படம் 42).

இத்தகைய எலெக்ட்ரான்களால் தோற்றுவிக்கப்படும் பிணைப்பு 'π-பிணைப்பு' (π-bond) என்று வழங்கப்படுகிறது.

ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள π-பிணைப்பு அதற்குக் கீழ்க்கண்ட தனிப் பட்ட பண்புகளை அளிக்கிறது :

1. கார்பன் அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள தூரத்தை 1·54-ல் இருந்து 1·34 Å வரை குறைக்கும் வகையில் கூடுதல் கவர்ச்சியை உண்டாக்குகிறது.

2. கார்பன் அணுக்களை இணைக்கும் கோட்டைச் சுற்றிச் சுழற்சியைத் தடைசெய்யும் அல்லது நீக்கும் வகையில் மூலக்கூறின் தளத்திற்குச் செங்குத்தாகச் செயல்படும் கூடுதல் விசை களைத் தோற்றுவிக்கிறது. இதனால் வடிவ ஐசோமர்கள் (சிஸ்-டிரான்ஸ்) உண்டாகின்றன.



படம் 42. எத்திலீன் மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

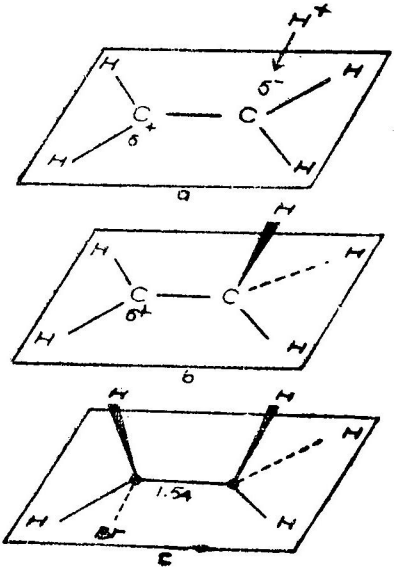
3. σ மற்றும் π-பிணைப்பு களால் உண்டாகும், இரு கார்பன் அணுக்களை இணைக்கும் பிணைப்பு வெப்ப இயக்கவியலின்படி அதிக நிலையானதாக ஆகின்றது. (இரட்டைப் பிணைப்பு இரு கோடுகளால் C=C குறிக்கப்படுகிறது).

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோ கார்பன்களை வெகுவாகச் சூடேற்றுவதினால், அவை ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இழந்து ஒலீஃபீன்களாக மாறுகின்றன.

4. வேதிக்கரணிகள் முதலில் இரட்டைப் பிணைப்பினால் பிணைக்கப்பட்டுள்ள கார்பன் அணுக்களைத் தாக்குகின்றன. இது π-பிணைப்பை உண்டாக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் தனித்தத் தன்மையினால் ஏற்படுகிறது; அவை மிக்க இயக்கமுறு தன்மை யுடையன. அவற்றின் எலெக்ட்ரான் மேகங்கள் வினைக்கரணிகளின் செயலினால் எளிதில் இடம் பெயருகின்றன.

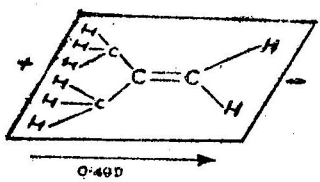
எத்திலீனுடன் HBr கூடும் வினையை எடுத்துக்கொள்வோம். இவ் வியற்பாடுகளின் ஆய்வு, வீரியமிக்க புரோட்டான் H^+-ன் செயலுடன் வினை துவங்குகிறது என்பதைத் தெளிவாக்குகிறது. புரோட்டான் கார்பன் அணுக்களில் ஒன்றை நெருங்கும்போது, π-பிணைப்பின் இயக்கமுறு (mobile) எலெக்ட்ரான் மேகங்களை மாற்றியமைக்கிறது. இதனால் இக் கார்பன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவர்ஆற்றல் மிகவும் அதிகரிக்கிறது; அண்டையிலுள்ள கார்பன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் குறைகின்றது (படம் 43 a, b).

அடுத்தபடியில் Br^- அயனி பக்கத்திலுள்ள கார்பன் அணுவுடன் கூடுகிறது.



படம் 43. எத்திலீனுடன் HBr கூடுதல் (a) கார்பன் அணுவைப் புரோட்டான் அணுகுதல்; (b) புரோட்டான் இணைதல்; (c) Br− அயனி அண்மைக் கார்பனுடன் இணைதல்

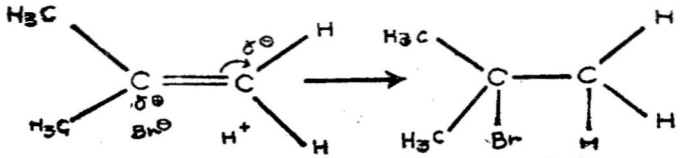
எத்திலீன் அல்லது மற்ற சீரான ஒலிஃபீன்களில் இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் ஒத்த அணுக்கள்; π-பிணைப்பு எலெக்ட்ரான் மேகங்களும் இவ்வாறே சீரானவை. சீர்மையற்ற ஒலிஃபீன்களுடன் HBr-ன் கூடுதல் வினை மார்க்கோனிகாஃப் விதிக்கு உள்பட்டு நிகழ்கிறது. ஹைட்ரஜன் அணு அதிக ஹைட்ரஜன் அணுவைப் பெற்றிருக்கும் கார்பன் அணுவுடன் கூடுகிறது.



படம் 44 ஐசோப்யூட்டிலீன் மூலக்கூறின் அமைப்பு

ஐசோப்யூட்டிலீன் இதற்கு ஒரு சிறந்த எடுத்துக்காட்டு. இதன் இருமுனைத் திருப்புத்திறன் 0·49D. மூலக்கூறின் நேர்மின் பகுதி அதிக ஹைட்ரஜன் அணுக்களை உடைய பக்கத்தில் இருக்கிறது (படம் 44). அதாவது, π-பிணைப்பை உண்டாக்கும் எலெக்ட்ரான் மேகங்கள் வலப்புறமாக நகர்கின்றன.

மேலும் ஒரு H^+ அயனியும், பிறகு ஒரு Br^- அயனியும் இணைந்து 2-புரோமோ 2-மெத்தில் புரோப்பேனைக் (படம் 45)



படம் 45. ஐசோப்யூட்டிலீன் மூலக்கூறுடன் HBr-ன் சேர்க்கை

கொடுக்கிறது. $H(SO_4H)$ மற்றும் $Cl(OH)$ இரண்டும் இவ்வாறே கூடுகின்றன.

$KMnO_4$ அல்லது ஓசோன் போன்ற ஆக்சிஜனேற்றிகளும் இரட்டைப் பிணைப்பிலேயே கூடுகின்றன. இவ் வினையில் ஒரு நிறைவுற்ற சேர்மம் உண்டாகிறது. (உ-ம். ஒரு டைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால் அல்லது ஓசோனைடு). A. பாப்பாஃப் (A. Popov) விதிப்படியும், ஓசோனைடு சிதைவு வினைப்படியும், இதனை மேலும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஒரு கீட்டோன் தொகுதி உண்டாகிறது. இதன் வினைவாக, மூலக்கூறு இரட்டைப் பிணைப்பில் சிதைவுறுகிறது. இவற்றிலிருந்து வேதிவினையில் இரட்டைப் பிணைப்பு 'ஒரு வலுக்குன்றிய பகுதி' (weak spot) செயல்படுகிறது என்பது புலப்படுகிறது.

5. ஓர் இரட்டைப் பிணைப்புக் கார்பன் அணுக்களை மிக உறுதியாகப் பிணைப்பதுடன், இக் கார்பன் அணுக்களுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ள H, Cl போன்ற மற்ற அணுக்களின் இயக்கமுறு தன்மையைக் குறைக்கவும் செய்கின்றன.

ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு ஒரு σ-பிணைப்பையும் ஒரு π-பிணைப்பையும் பெற்றிருக்கிறது. எனவே, ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பை இரு கோடுகள்மூலம் குறிப்பிடும்போது, அதன் தற்காலக் கோட்பாடுகளைக் கருத்தில் கொள்ளவேண்டும்.

இரட்டைப் பிணைப்பில் நிலைதிரிபுக் கோட்பாடு இப்போது பழைய கருத்துகளாகிவிட்டது.

112. ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகள் [Conjugated Double Bonds (Conjugates)]

எலெக்ட்ரான் கோட்பாடுகள் ஒன்றுவிட்ட பல இரட்டைப் பிணைப்புடைய சேர்மங்களை உருவாக்கியுள்ளன.

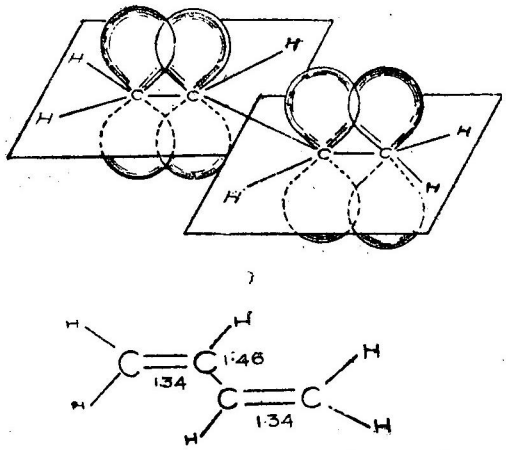
$$-C=C-C=C-C=X$$

இவ் வகையின் மிக எளிய சேர்மமான டை-வினைல் (divinyl) எடுத்துக் கொள்வோம் :

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

டைவினைல்

இச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறில் நான்கு அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுக்களுடன், σ மற்றும் π-பிணைப்புகளை மாறிமாறிப் பெற்றுள்ள σ-பிணைப்புகளும் உள்ளன (படம் 46).



படம் 46. டைவினைல் மூலக்கூறின் அமைப்பு

எலெக்ட்ரான் மேகங்கள் ஒன்றன்மீது ஒன்று செயல்படுவதால், இரண்டாவது மற்றும் மூன்றாவது கார்பன் அணுக்களுக்கிடையே உள்ள பிணைப்பு பெரிதும் பாதிக்கப்படுகிறது. ஆய்வுகளிலிருந்து இப் பிணைப்பு, 1·54Å அலகு அணுக்களுக்கிடைப்பட்ட தூரத்தை உடைய சாதாரண σ-பிணைப்பு அல்ல என்பது தெளிவாகிறது; டைவினைல் மற்றும் அதன் தொடர்வரிசைச் சேர்மங்களில் இரண்டாவது மற்றும் மூன்றாவது அணுக்களுக்கு இடையே உள்ள தூரம் 1·46 Å ஆகும். மேலும், டைவினைலில் எல்லா அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் உள்ளன.

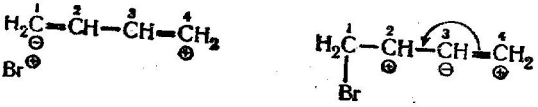
ஒன்றுவிட்ட பல்பிணைப்புடைய சேர்மங்களின் சிறப்பான வேதிப்பண்புகள், பகுதி இணைதிறன்கள் கோட்பாட்டினைவிட சீரிய முறையில் புதிய எலெக்ட்ரான் கோட்பாடுகள் விளக்குகின்றன. இது கூடுதல் வினைகளை நன்கு விளக்குகிறது.

தீலேயின் கோட்பாடு 1, 4-கூடுதல் வினையை மட்டுமே விளக்க முடிந்தது. ஆனால், அடிக்கடி நிகழும் 1, 2-கூடுதல் வினையை அதனால் விளக்க முடியவில்லை.

எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு புரோமின் மூலக்கூறு டைவினை லுடன் வினைப்படுவதை எடுத்துக்கொள்வோம் :

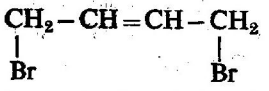
முன்பு கூறியபடி, ஹாலஜனேற்றவினை ஹாலஜன் மூலக்கூறின் சிதைவுடன் தொடங்குகிறது :

நேர்மின்னேற்றமுடைய புரோமின் அணு கோடியிலுள்ள கார்பன் அணுக்களில் ஒன்றை அணுகி, அங்கு எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியை அதிகரிக்கிறது. இதனுடன் மூலக்கூறு முழுவதும் முனைவடைகிறது (அம்புக்குறி எலெக்ட்ரான் அடர்வின் இடப் பெயர்ச்சியைக் குறிக்கிறது) :

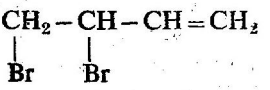


இதனால் அதிக அளவு நேர்மின்னேற்றம் நான்காவது அணுவிலும் (முடிவு கார்பனில்) இரண்டாவது அணுவிலும் (நடு கார்பனில்) உண்டாகின்றன.

இதனால் புரோமின் அணு இரண்டாவது அல்லது நான்காவது அணுவுடன் கூடுகிறது:



1, 4-டைபுரோமோப்யூட்டீன்-2

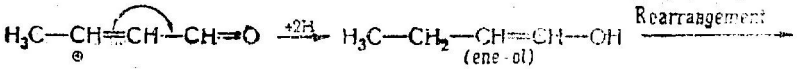


1, 2-டைபுரோமோப்யூட்டீன்-3
(3, 4-டைபுரோமோப்யூட்டீன்-1)

1, 2 அல்லது 1, 4 அல்லது இவ் ஐசோமர்களின் கலப்புக் கூடுதல் சேர்மங்கள் உண்டாவது, முதலில் ஒன்றுவிட்ட அமைப்பில் உள்ள தொகுதிகள் அல்லது அணுக்களைப் பொருத்திருக்கிறது. இரண்டாவதாக, சேர்க்கப்படும் மூலக்கூறுகளையும், மூன்றுவதாக, வினைநிகழும் சூழ்நிலைகளையும் சார்ந்திருக்கிறது.

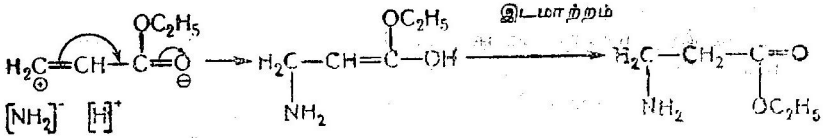
ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புடைய அமைப்புகள் கார்பன் அணுக்களை மட்டும் பெற்றிருக்கவில்லை; அவை ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன் போன்ற மற்ற தனிமங்களின் அணுக்களையும் பெற்றிருக்கின்றன. அக்ரொலீன், குரோட்டனல்டிஹைடு ஆகியவை இவ்வகையைச் சேர்ந்த ஆல்டிஹைடு சேர்மங்களாகும். அக்ரிலிக் அமிலமும், அதன் எஸ்ட்டர்கள் மற்றும் நைட்ரைல், ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப்பிணைப்புடைய அமிலங்கள் மற்றும் அதன் பெறுதிகளுக்கு உதாரணங்களாகும். இத்தகைய சேர்மங்கள் 1, 4 கூடுதல் வினைக்கு உட்படுகின்றன. கிடைக்கும் கூடுதல் சேர்மங்கள் நிலையற்றவை; அவை மேலும் இடமாற்றத்திற்கு உட்படுகின்றன.

குரோட்டனல்டிஹைடின் ஓடுக்க வினையை எடுத்துக் கொள்வோம்.



$$\longrightarrow H_3C-CH_2-CH_2-CH=O$$

ஒரு மூலக்கூறு அம்மோனியாவும் $[NH_2]^-[H]^+$ இவ்வாறே அக்ரிலீக் அமில எஸ்ட்டருடன் கூடுகிறது:



கரிம வேதியியலில் இரண்டு, மூன்று மற்றும் நான்கு ஒன்றுவிட்ட பல்பிணைப்புடைய சேர்மங்கள் நிறைந்துள்ளன. இத்தகைய சேர்மங்கள் அசைக்ளிக் (acyclic) மற்றும் சிறப்பாக, சில வளைய சேர்மங்களில் காணப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, பல்வேறு அரோமாடிக் மற்றும் பல ஹெட்ரோசைக்ளிக் (heterocyclic) சேர்மங்களைக் குறிப்பிடலாம்.

113. ஒலீயிக், லினோலியிக், லினோலினிக் அமிலங்கள் (Oleic, Linoleic and Linolenic Acids)

ஒலீயிக் அமிலம் $C_{17}H_{33}COOH$ கிளிசரைடு (glyceride) என்னும் சேர்மமாக இயற்கையில் மிகுந்துள்ளது. அதன் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டின்மூலம் காட்டலாம்:

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

இவ் அமிலம் நிறமற்ற எண்ணெய் போன்ற நீர்மம். இது நீரை விட இலேசானது. குளிர்ந்தநிலையில் ஊசிபோன்ற படிகங்களாக மாறுகிறது. இப் படிகங்கள் 14°-ல் உருகுகின்றன. காற்றில் திறந்து வைத்திருந்தால் அது எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து ஒரு மஞ்சள் நிறத்தைப் பெறுகிறது.

ஒலீயிக் அமில மூலக்கூறு இரு ஹாலஜன் அணுக்களுடன் கூடுகிறது:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH + Br_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_7-CHBr-CHBr-(CH_2)_7COOH$$

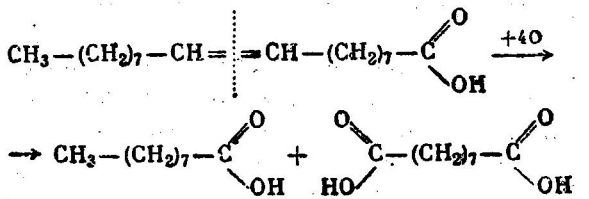
டைபுரோமோஸ்டியரிக் அமிலம்

வினேவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் அது இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் கூடி ஸ்டியரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

ஒலீயிக் அமிலம் கார பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கரைசலினுல் ஆக்சிஜனேற்றப்பட்டு, இரண்டு ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகள் இரட்டைப் பிணைப்பினுல் பிணைக்கப்பட்டுள்ள கார்பன் அணுக்களுடன் கூடுகின்றன:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH + H_2O + O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_7-CH(OH)-CH(OH)-(CH_2)_7-COOH$$

தீவிர ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது மூலக்கூறு பிளவடை கிறது.

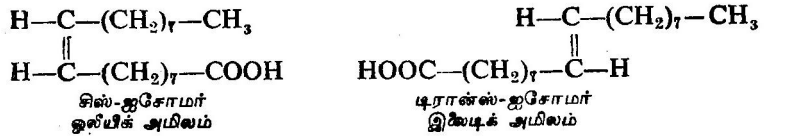


பெலார்கோனிக் அமிலம் அசிலேயிக் அமிலம்

ஒன்பது கார்பன் அணுக்களையுடைய நார்மல் சங்கிலித் தொடரைத் தங்கள் மூலக்கூறில் பெற்றிருக்கும் பெலார்கோனிக் மற்றும் அசிலேயிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கும் ஒலீயிக் அமிலத்தின் ஆக்சிஜனேற்ற வினை அதன் அமைப்பினை விளக்குகிறது அதாவது, அதன் மூலக்கூறில் நார்மல் கார்பன் சங்கிலித்தொடர் இருப்பதும், ஒன்பதாவது மற்றும் பத்தாவது கார்பன் அணுக்களுக்கிடையே இரட்டைப் பிணைப்பு இருப்பதும் புலனுகிறது.

ஒலீயிக் அமிலம் சிறிதளவு நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு அதன் ஐசோமரான, இலிடிக் அமிலமாக மாறுகிறது.

ஒலீயிக் மற்றும் இலிடிக் அமிலங்களின் ஐசோமரிசம், சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமரிசத்திற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்.



ஒலீயிக் அமிலம் சில தொழிற்சாலைகளில் ஸ்டியரின் உண்டாகும்போது கிளீப்பொருளாகப் பெறப்படுகிறது; அது சோப்பு தயாரித்தல், ஒட்டும் பசைகள் தயாரித்தல், நெய்வதற்கு முன் கம்பளியுடன் எண்ணெயைச் சேர்த்தல் ஆகியவற்றில் பயன் படுகிறது.

லினோலியீக் அமிலம் $C_{17}H_{31}COOH$ மற்றும் லினோலினிக் அமிலம் $C_{17}H_{29}COOH$ ஆகியவை ஒலீயிக் அமிலத்தைவிட அதிக நிறைவுறுத் தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது. இவ் வமிலங்களின் கிளிசரைடுகள் லின்சீட் மற்றும் ஹெம்ஸீட் எண்ணெய்களின் முக்கியப் பகுதிப்பொருள்களாகும். லினோலியிக் அமில மூலக்கூறு இரண்டு இரட்டைப்பிணைப்புகளைப் பெற்றிருக்கிறது. இதனால், நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அல்லது நான்கு ஹாலஜன் அணுக் களுடன் கூடுகின்றது. ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் வினைப்பட்டு இரண்டும் ஸ்டியரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன.

114. அக்ரிலிக் மற்றும் மெத்தாக்ரிலிக் அமிலப் பெறுதிகளின் பாலிமர்களைச் சார்ந்துள்ள பிளாஸ்டிக்குகள் (Plastics based on Polymers of Acrylic and Methacrylic Acid Derivatives)

அக்ரிலிக் மற்றும் மெத்தாக்ரிலிக் அமிலங்கள் 100°-க்கு குறைந்த வெப்பநிலைகளிலும், கனிம அல்லது கனிமப் பெராக் ஸைடுகள் மற்றும் ஆக்சிஜனின் முன்னிலையிலும் எளிதில் பாலிமரா கின்றன. இரு அமிலங்களின் பாலிமர்களும் அவற்றின் பெறுதி களும் (எஸ்ட்டர்கள், நைட்ரைல்கள், அமைடுகள்) பாலி அக்ரிலேட்டுகள் (polyacrylates) எனப்படுகின்றன. இது தொழில் துறையில் முக்கியத்துவம் பெற்றுள்ள பாலிமர் பிளாஸ்டிக் வகையில் சிறந்ததாகும். அக்ரிலிக் அமிலப் பாலிமர்களின் பிளாஸ் டிக்குகள் நிறமற்ற, ஒளியினால் பாதிக்கப்படாத, ஒளியில் தெளி

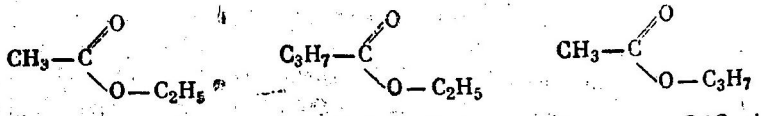
வாகப் புலப்படும் சேர்மங்கள். இவற்றில் சில கடினமான கண்ணாடி போன்றவை; மற்றவை மிருதுவான, ரப்பர் போன்ற மெழுகுப் பொருள்கள்.

பாலி அக்ரிலிக் கண்ணாடி பல தொழில்துறைகளிலும், வீடுகளிலும் பயனாகிறது. பாலி அக்ரிலேட்டுகளின் ஒரு முக்கியமான பண்பு புற ஊதாக்கதிர்களைச் செலுத்தும் திறனாகும். எடுத்துக் காட்டாக, பாலிமெத்தில் மெத்தாக்ரிலேட் 99%-க்கும் மேலாக சூரிய ஒளியைக் கடத்துகின்றன. இப் பண்பில் இது கால்சியம் ஃபுளூரைடு—சிலிக்கேட்டுக் கண்ணாடிகளைவிட உயர்ந்தது. பாலி அக்ரிலேட் கண்ணாடிகளின் உயர்ந்த தன்மை நிறநிரலின் புற ஊதாப்பகுதியைக் கடத்தும் திறனை ஒப்பிடுவதன்மூலம் அறியப் படுகிறது. சான்றாக, படிகக் கல் கண்ணாடி 100% புற ஊதாக்கதிர்களையும், பாலிமெத்தில் மெத்தாக்ரிலேட் கண்ணாடி 73·5%யும். தகடு கண்ணாடி 3% யும், சாதாரண சோடா-சிலிக்கேட் கண்ணாடி 0·6% கதிர்களையும் செலுத்துகின்றன. மேலும், பாலி அக்ரிலேட்டுகள் மற்றும் பல பயனுள்ள பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன: கரிமக் கண்ணாடி, கனிமக் கண்ணாடியைவிடப் பத்துமடங்கு வலிவுள்ளவை. எந்திர பாகங்களில் எளிதில் ஈடுபடுகிறது.

அக்ரிலிக் நீர்பால்மங்கள் (லேடக்ஸ் வகை) நூலிழைகள், மரம், காகிதம் ஆகியவற்றை ஊடுருவிச் செல்லவும், தோலைப் பதனிடவும் பெரிதும் பயனாகின்றன. மருத்துவத்தில் ஒட்டுப்பசைகளைத் தயாரிக்கவும், மடிப்பற்ற நூலிழைகளைத் தயாரிக்கவும், தோலைப் போன்ற பதில் பொருள் ஒன்றைத் தயாரிக்கவும் அவை பயன்படுகின்றன. உலோகம் மற்றும் மரம் ஆகியவற்றைப் பாதுகாக்கும் வர்ணங்களாகவும், நீரினால் பாதிக்கப்படாத கான்க்ரீட் கட்டுமானப் பொருள்களையும், நுண்துளைக் கட்டுமானப் பொருள்களை ஊடுறுவவும், வீடுகளின் உள்பகுதிகளை அலங்கரிக்கவும் பயன்படுகின்றன.

கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்கள்
(Esters of Carboxylic Acids)

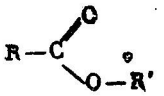
115. எஸ்ட்டர்களைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் அமைப்பும்



எத்தில் அசிட்டேட் எத்தில் ப்யூட்டிரேட் புரொப்பைல் அசிட்டேட்

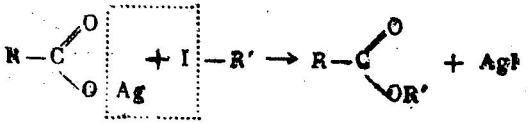
கார்பாக்ஸிலிக் அமில எஸ்ட்டர்களின் அமைப்பு வாய்பாடு களிலிருந்து, கார்பாக்ஸில் ஹைட்ரஜன் ஒரு ஹைட்ரோ கார்பன் உறுப்பினால் பதிலீடு செய்து கார்பாக்ஸிலிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் பெறப்படுகின்றன என்பது தெள்ளிதின் புலனாகிறது.

எனவே, எஸ்ட்டர்களின் பொதுவான வாய்பாடு :



இதில் R மற்றும் R' ஆகியவை ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பு களாகும்.

ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளை உப்புகளுடன் வினைப்படுத்தி எஸ்ட்டர்கள் தயாரிக்கப்படும் வினையிலிருந்து அவற்றின் அமைப்பு நிறுவப்படுகிறது:



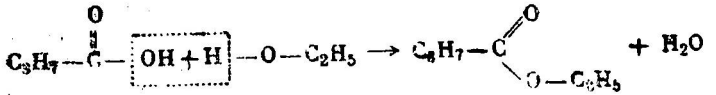
எஸ்ட்டர்களின் பெயர்களும் உப்புகளின் பெயர்களைப் போலவே அளிக்கப்படுகின்றன. அசிட்டிக் அமிலத்தின் உப்புகள் அசிட்டேட்டுகளாகும். இதனை ஒத்த எத்தில் எஸ்ட்டர் எத்தில் அசிட்டேட் எனவும், அமைல் எஸ்ட்டர் அமைல் அசிட்டேட் எனவும் வழங்கப்படுகின்றன.

CH_3COONa	$CH_3COOC_2H_5$	$CH_3COOC_5H_{11}$
சோடியம் அசிட்டேட்	எத்தில் அசிட்டேட்	அமைல் அசிட்டேட்

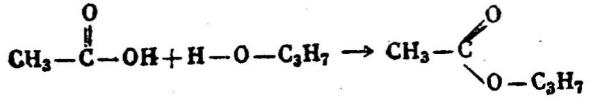
116. எஸ்ட்டராகும் வினை (Esterification)

பல எஸ்ட்டர்கள் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் ஒரு கார்பாக்ஸிலிக் அமிலமும் ஓர் ஆல்கஹாலும் நேரடியாக வினைப்பட்டு உண்டாகின்றன. இவ் வினைக்கு எஸ்ட்டராகும் வினை எனப் பெயர்.

எடுத்துக்காட்டாக, சூடுபடுத்தப்பட்ட ப்யூட்டிக் அமிலம் மற்றும் எத்தில் ஆல்கஹால் கலவையுடன் சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் வினைப்படும்போது எத்தில் ப்யூட்டிரேட் உண்டாகிறது.

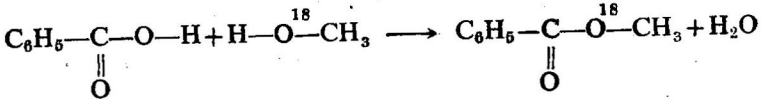


அசிட்டிக் அமிலம் மற்றும் புரொப்பைல் ஆல்கஹால் வினைப்பட்டு புரொப்பைல் அசிட்டேட் கிடைக்கிறது :



இவ் வினையில் ஆல்கஹாலின் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியிலிருந்து ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு நீக்கப்படுகிறது. அமில மூலக்கூறிலிருந்து ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி நீக்கப்படுகிறது.

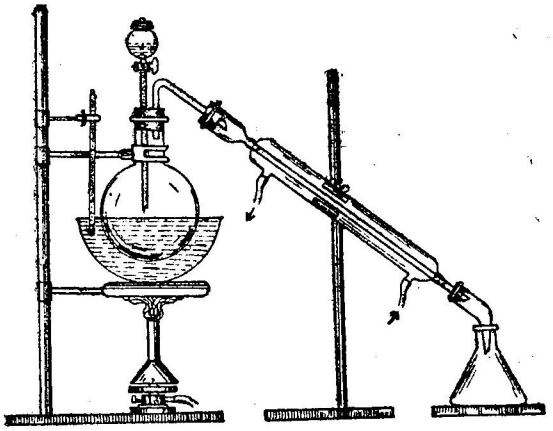
முன்பு பெரும்பாலும் நிகழக்கூடியது என்று கருதப்பட்ட இவ் வினை தற்போது பல ஆய்வுகளின்மூலம் உறுதிப்படுத்தப் பட்டுள்ளது. யூரே (1938) சிறிதளவு ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் முன்னிலையில் பென்சாயிக் அமிலத்தை C_6H_5COOH ஆக்ஸிஜன் ஐசோடோப் O^{18}-ஐப் பெற்றுள்ள மெத்தில் ஆல்கஹாலுடன் வினைப்படுத்தினர். கிடைக்கும் நீரில் கன ஆக்ஸிஜன் காணப்படவில்லை. எனவே, இவ் வினை கீழ்க்கண்டவாறு நிகழவேண்டும் :



அதாவது, ஹைட்ராக்ஸில் அமில மூலக்கூறிலிருந்து வந்திருக்க வேண்டும். ஆல்கஹால் மூலக்கூறிலிருந்து அல்ல.

படம் 47 எத்தில் அசிட்டேட் தயாரிப்பதற்கு உதவும் உபகரணத்தைக் காட்டுகிறது. 50 மிலி எத்தில் ஆல்கஹாலும், 50 மிலி அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலமும் கலந்த கலவை ஒரு குடுவையினுள் ஊற்றப்படுகிறது. குடுவை வெப்ப நிலையைச் சீராக வைத்திருப்பதற்காக ஓர் எண்ணெய்த் தொட்டியின் மேல் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. கலவையை 140°-க்குச் சூடுபடுத்தியவுடன், எத்தில் ஆல்கஹால் மற்றும் அசிட்டிக் அமிலம் சம கனஅளவில் கலந்துள்ள கலவை 400 மிலி இதனுடன் மெதுவாகச் சேர்க்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் எஸ்ட்டரும், நீரும் ஒரு கொள்கலத்தினுள் சேகரிக்கப்படுகிறது. அமிலத்துடன் கலந்திருக்கும் மாசுகளை நீக்கக் கலவைச் சோடாக் கரைசலுடன் குலுக்கப்படுகிறது. ஆல்கஹாலுடன் கலந்துள்ள மாசுகளை நீக்க கலவைக் கால்சியம் குளோரைடு கரைசலுடன் குலுக்கப்படுகிறது. எஸ்ட்டர் பிறகு ஒரு பிரிக்கும் புனலைக் கொண்டு நீரிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது (அது நீரைவிட இலேசானது; நீருடன் கலப்பதில்லை). பிறகு எஸ்ட்டர் கால்சியம்

குளோரைடினுல் உலர்த்தப்பட்டு, மீண்டும் காய்ச்சி வடிக்கப் படுகிறது. எத்தில் அசிட்டேட் தயாரிக்க உதவும் இம் முறை



படம் 47. எத்தில் அசிட்டேட்டை சோதனைச்சாலையில் தயாரிக்கும் உபகரணம்

1873-ல் மார்க்கோனிகாஃபினுல் உருவாக்கப்பட்டது. அவர் இவ் வினையின் வினைவழி முறையையும் விளக்கினர்.

எஸ்ட்டராகும் வினை ஒரு மீள்தன்மையுள்ள வினை: அது முற்றுப் பெறுவதில்லை. ஏனெனில், இதற்கு இணையாகப் பின்னேக்கிய வினையான நீராற் பகுப்பு வினையும் (கார நீராற் பகுத்தல்) நிகழ்கிறது. அதாவது, எஸ்ட்டர் அமிலமாகவும் ஆல்கஹாலாகவும் சிதைவடைகிறது.

வெப்பநிலையினுல் பாதிக்கப்படாதச் சமநிலை, அமிலம் மற்றும் ஆல்கஹாலின் தன்மை அதன் அளவு ஆகியவற்றைப் பெரிதும் சார்ந்துள்ளது. சம மோலார் அளவுகளில் எடுத்துக்கொள்ளப் பட்ட எத்தில் ஆல்கஹால், அசிட்டிக் அமில வினையில், ஆல்கஹால் மற்றும் அமிலத்தின் மூன்றில் ஒரு பங்கு எஸ்ட்டராக மாற்றப் பட்டவுடன் சமநிலை நிலவுகிறது.

நிறைதாக்க விதிப்படி (law of mass action), நீரைநீக்கும் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தவுடன் எஸ்ட்டராகும் வினை கணிசமான அளவு வேகமாக நிகழ்கிறது. இவ்வாறே, வினைப் பொருள்களில் ஒன்றை, அதாவது அமிலம் அல்லது ஆல்கஹாலை அதிகமாக எடுத்துக் கொள்வதன்மூலம், மற்றொரு வினைப்பொருளை முழுவதும் எஸ்ட்டராக மாற்றமுடியும்.

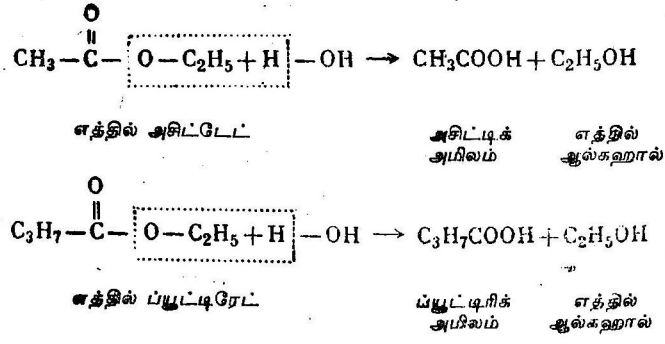
N. மென்ஷுட்கின் (N. Menshutkin) என்பவர் எஸ்ட்டர் உண்டாகும் வினையின் வேகம் ஒரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்கஹால்களுக்கு வேறுபடுவதைக் காட்டினார். ஒரிணைய ஆல்கஹால்கள் கரிம அமில எஸ்ட்டர்களை, ஈரிணைய ஆல்கஹால் களைவிட அதிக வேகமாக உண்டாக்குகின்றன. ஈரிணைய ஆல்க ஹால்கள் மூவிணைய ஆல்கஹால்களைவிட வேகமாகச் செயல் படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, பல்வேறு ஆல்கஹால்கள் சமான அளவுள்ள அசிட்டிக் அமிலத்துடன் ஒருமணி நேரத்திற்கு 155° வெப்பநிலைக்குச் சூடுபடுத்தப்பட்டால், ஒரிணைய ஆல்கஹால்கள் 46–47% அளவிலும், ஈரிணைய ஆல்கஹால்கள் 22%-கு மேற் படாமலும், மூவிணைய ஆல்கஹால்கள் தோராயமாக 2%-கும் எஸ்ட்டராக மாற்றப்படுகின்றன என்று மென்ஷுட்கின் அள வீட்டின்படி அறியப்படுகிறது.

எஸ்ட்டர்களை அமிலக் குளோரைடுகள் மற்றும் அன்ஹைட் ரைடுகள், டிஸ்ஙங்கோ வினையில் ஆல்டிஹைடுகளிலிருந்து பெறப் படும் வினைகள் முன்பே விளக்கப்பட்டுள்ளன.

117. எஸ்ட்டர்களின் பண்புகள் (Properties of Esters)

எஸ்ட்டர்களின் தாழ்ந்த சேர்மங்கள் எளிதில் ஆவியாகும் நீர்மங்கள். நீரில் குறைவாகக் கரைகின்றன. பல எஸ்ட்டர்கள் பழங்களைப்போன்ற இனிய மணமுடையவை.

1. **எஸ்ட்டர்களின் நீராற் பகுப்பு வினை (கார நீராற் பகுத்தல்):** அமில மற்றும் ஆல்கஹால் உறுப்புகள் எஸ்ட்டர்களில் ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் மூலமாக இணைந்திருப்பது அவற்றின் பல பண்பு களுக்குக் காரணமாக அமைகின்றது. ஓர் எஸ்ட்டரின் கார்பன் சங்கிலியைப் பிளப்பது அரிது. ஆனால், ஆக்ஸிஜன் அணுவின் வழியாக இணைந்திருக்கும் பிணைப்பு நீராலும்கூட எளிதில் பிளக்கப் படுகிறது (நீராற் பகுப்பு வினை):



ஓர் எஸ்ட்டர் ஓர் ஆல்கஹாலாகவும் அமிலமாகவும் நீராற் பகுப்பு அடையும் வினை மெதுவாக நிகழ்கிறது; ஆனால், சிறிதளவு கனிம அமிலத்தைச் சேர்த்தால் வினை வேகமாக நடைபெறுகிறது. அமிலம் வினைவேக மாற்றியாக மட்டும் செயல்பட்டு வினையை ஊக்குவிக்கிறது. இவ்வாறே, காரங்கள் கார நீராற்பகுத்தல் (saponification) வினையை ஊக்குவிக்கின்றன. ஆனால், இவ் வினை சிக்கலானது. காரம் வினையை ஊக்குவிப்பதுடன் (OH அயனிகள் வேகமாற்றியாகச் செயல்படுகின்றன) உண்டாகும் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு ஓர் உப்பையும் ஓர் ஆல்கஹாலையும் கொடுக்கிறது:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$
$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$
$$\overline{CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH}$$

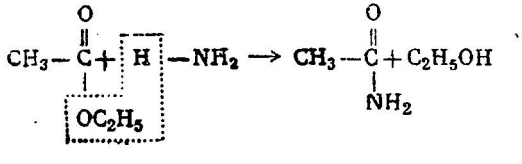
இவ் வினையில் உள்ள காரம் நீராற் பகுத்தலை மீள்தன்மை யற்றதாக்குகிறது.

2. எஸ்ட்டர்கள் ஆல்கஹாலுடன் கூடுதல்: ஓர் எஸ்ட்டரின் ஆல்கஹால் கரைசலைச் சூடுபடுத்தினால் ஆல்கஹால் உறுப்புகள் இடம் மாறுகின்றன:

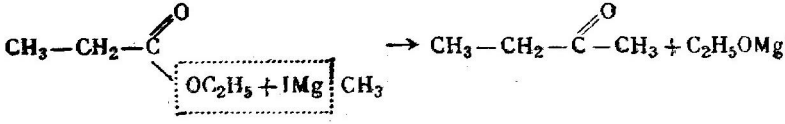
$$CH_3COOC_5H_{11} + C_2H_5OH \underset{}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + C_5H_{11}OH$$

இவ் வினை வழக்கமாக, ஒரு காரத்தின் முன்னிலையில் நிகழ்கிறது; ஆல்கஹாலை அதிக அளவு எடுத்துக்கொண்டால் ஆல்கஹால் உறுப்புகள் முழுவதும் இடம் மாறுகின்றன. எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையுள்ள எஸ்ட்டர் ஆவியாக்கிப் பிரிக்கப்படுகிறது. இம் முறை கொழுப்புப் பொருள்களிலிருந்து கொழுப்பு அமில எஸ்ட்டர் களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

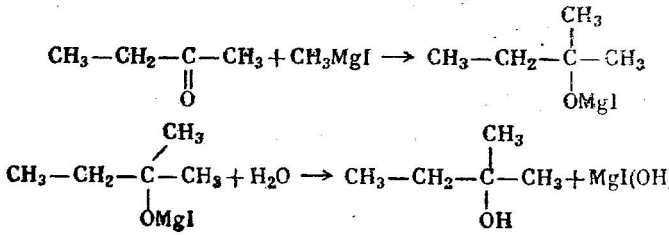
3. அம்மோனியாவுடன் வினை: குறைந்த வெப்பநிலையிலும் அம்மோனியாவுடன் எஸ்ட்டர்கள் வினைப்பட்டு அமில அமைடுகளைக் கொடுக்கின்றன:



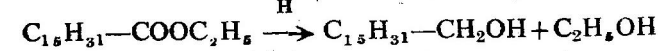
4. கரிம மக்னீசியம் சேர்மங்களுடன் வினை : எஸ்ட்டர்கள் இவற்றுடன் வினைப்பட்டுக் கீட்டோன்கள் மற்றும் மூவினைய ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கின்றன :



குறைந்த அளவு கரிம மக்னீசியம் சேர்மத்தை எடுத்துக் கொண்டு இவ் வினையை நிகழ்த்தினால் கீட்டோன் உண்டாகும் நிலையிலேயே வினையை நிறுத்திவிடலாம். இவ் வினை குறைந்த வெப்பநிலையில் நடக்கிறது. இல்லாவிடில் கீட்டோன் அதிக அளவு கரிம மக்னீசியம் சேர்மத்துடன் வினைப்பட்டு மூவினைய ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது :



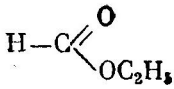
5. எஸ்ட்டர்கள் ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கமடைந்து, எஸ்ட்டரை உண்டாக்கும் அமிலத்திலுள்ளதுபோலவே சம எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களைக்கொண்ட ஓரினைய ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கின்றன :



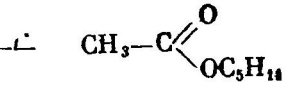
உலோக சோடியத்தை எஸ்ட்டரின் எத்தில் அல்லது ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தி இவ் வினை நிகழ்த்தப்படுகிறது. தற்போது பெரிதும் பயன்படுத்தப்படும் ஒடுக்கி நிக்கல் வேக மாற்றியின் முன்னிலையில் அதிக அழுத்தத்தில் உள்ள வாயு நிலை ஹைட்ரஜனும் (சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுக் கரைசலுடன் நிக்கல், அலுமினியம் உலோகக் கலவையை வினைப் படுத்தி ரேனே வேகமாற்றி (Raney catalyst) என்னும் இவ் வேக மாற்றி தயாரிக்கப்படுகிறது).

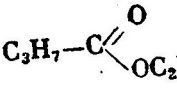
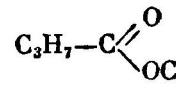
118. கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் சில மாதிரி எஸ்ட்டர்கள் (Some Representative Esters of Carboxylic Acids)

முன்பு கூறியவாறு, பல எஸ்ட்டர்கள் இனிய பழத்தின் மணமுடையவை.

∴பார்மிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் : எத்தில் ஃபார்மேட்  55°-ல் கொதிக்கிறது. மதுவின் மணமுடையது.

அசிட்டிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் : எத்தில் அசிட்டேட் இனிய மணமுடைய நீர்மம். அது 77°-ல் கொதிக்கிறது. நீரில் சிறிதளவே கரைகிறது. எத்தில் அசிட்டேட் கரணியாகவும், ஒரு கரைப்பானாகவும் பயன்படுகிறது. மேற்கூறியவாறு அசிட்டால் டிஹைடை அலுமினியம் ஆல்கஹாலேட்டுகளுடன் வினைப்படுத்தி இது தயாரிக்கப்படுகிறது (டிஸ்சங்கோ வினை).

ஐசோ அமைல் அசிட்டேட்  139°-ல் கொதிக்கிறது. பேரியினக்காயின் மணமுடையவை. அரக்குத் தயாரிக்கும் முறையில் அது பெருமளவு கரைப்பானாகப் பயன் படுகிறது.

ப்யூட்டிரிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் : எத்தில் ப்யூட்டிரேட்  121°-ல் கொதிக்கிறது. வாதுமைப் பழத்தின் (apricot) மணமுடையது. ப்யூட்டைல் ப்யூட்டிரேட் பைன்  ஆப்பிளின் (pine apple) மணம் உடையது.

ஐசோ அமைல் ஐசோ வேலெரேட் ஆப்பின் போன்ற மணமுடையது.

மேற்கூறிய எஸ்ட்டர்கள் யாவும் செயற்கைப் பழ எசன்சுகளைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன. இவை மிட்டாய்கள், வாசனைப் பொருள்கள் மற்றும் ஆல்கஹால் அற்ற பானங்கள் ஆகியவற்றைத் தயாரிப்பதற்குப் பெரிதும் பயனாகின்றன.

119. மெழுகுகள் (Waxes)

மெழுகுகள் உயர் கொழுப்பு அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்களையும், அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய மோனோ ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்களையும் பெற்றிருக்கின்றன. அவை அதிக மூலக்கூறு

எடையுடைய ஆல்ஹால்களையும், அமிலங்களையும் தனித்த நிலையிலும் பெற்றிருக்கலாம். இத்துடன் உயர் ஹைட்ரோகார்பன்களையும் இவை பெற்றிருக்கின்றன. தேன்மெழுகு (Bees wax) பெருமளவு மிரிசைல் பால்மிடேட்டைப் (myricyl palmitate) $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ பெற்றிருக்கிறது; அது 10–14%. செராடிக் அமிலத்தையும் (cerotic acid) $C_{25}H_{51}COOH$ மற்றும் 12–17% ஹைட்ரோகார்பன்களையும் பெற்றிருக்கிறது.

ஸ்பெர்மெசிடி (spermaceti) என்னும் திண்மம் கொழுப்புத் தலைத் திமிங்கிலத்தின் (sperm whale) தலைப்பாகத்திலுள்ள குழியினின்று கிடைக்கும் நீர்மத்திலிருந்து பெறப்படுகிறது. அதில் முக்கியமாக சிடைல் பால்மிடேட் $C_{15}H_{31}C(=O)OC_{16}H_{33}$ உள்ளது.

120. கொழுப்புகள் (Fats)

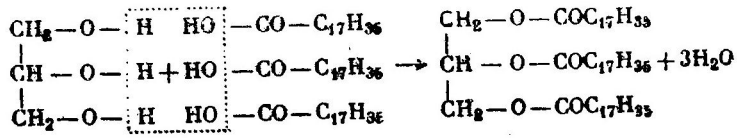
கொழுப்புகள் பெரும்பாலும் பிராணிகளின் உடற் கூறுகள் மற்றும் தாவரங்கள் ஆகியவற்றில் உள்ளன. மேற்கூறியவாறு அவைகள் டிரைஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால் கிளிசராலும், ஸ்டியரிக், பால்மிடிக், ஒலீயிக், லினோலியிக், மற்றும் லினோலினிக் ஆகிய அமிலங்களுடன் உண்டாகும் எஸ்ட்டர்களாகும். அவை பிளவடைந்து கிளிசராலையும், அமிலங்களையும் கொடுக்கின்றன. பிறகு இவ் வினைப் பொருள்களிலிருந்து கொழுப்புகள் தொகுத்துப் பெறப்படுகின்றன.

கொழுப்புகளின் அமைப்பு 19ஆம் நூற்றாண்டின் துவக்கத்தில் செவ்ரீல் (Chevreul) என்பவரால் நிறுவப்பட்டது. பிராணிகள் மற்றும் தாவரங்களின் கொழுப்புகளை ஒரு காரத்துடன் வினைப்படுத்தியபோது, கார நீராற்பகுத்தலின் விளைவாகக் கிடைக்கும் பொருள்களின் எடை ஆரம்பக் கொழுப்புப் பொருளின் எடையைவிட 5% அதிகரிக்கிறது என்று அவர் கண்டறிந்தார். இவற்றில் கார்பனின் எடை ஒன்றுகவே உள்ளது. ஆனால், ஆக்ஸிஜன், ஹைட்ரஜன் இவற்றின் எடைகள், நீரில் இந்தத் தனிமங்கள் எந்த அளவு உள்ளனவோ அந்த அளவுக்கு அதிகரிக்கின்றன. இதிலிருந்து அவர், கார நீராற்பகுத்தலின்போது கொழுப்புடன் நீர் சேர்க்கப்படுகிறது என்று முடிவு செய்தார்.

செவ்ரீல் கொழுப்புகளின் சிதைவின்போது மூன்று அமிலங்களைப் பெற்றார்; இரண்டு திண்ம, ஸ்டியரிக் மற்றும் மார்கரிக் அமிலங்கள் மற்றும் ஒரு நீர்ம ஒலீயிக் அமிலம்.

சில கொழுப்புகளில் (உ-ம். வெண்ணெய், விளக்கெண்ணெய்) செவ்ரீல் இம் மூன்று அமிலங்களுடன் இன்னும் மற்ற அமிலங்களையும் கண்டறிந்தார். இவ்வாறு அவர் ப்யூட்ரிக், கேப்ராயிக் மற்றும் கேப்ரிக் அமிலங்களைக் கண்டறிந்தார். செவ்ரீல் கண்டறிந்த மார்கரிக் அமிலம் பிறகு ஸ்டியரிக் மற்றும் பால்மிடிக் அமிலக் கலவையாக மாறியது (பால்மிடிக் அமிலம் 19ஆம் நூற்றாண்டின் மையத்தில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது).

கொழுப்புகளைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறை முதலில் M. பெர்த்தலட் (M. Berthelot-1854) என்பவரால் உருவாக்கப் பட்டது. அவர் கிளிசராலை அமிலங்களுடன் மூடிய குழாய்களில் சூடுபடுத்தினர்:



கிளிசரால் ஸ்டியரிக் அமிலம் கொழுப்பு

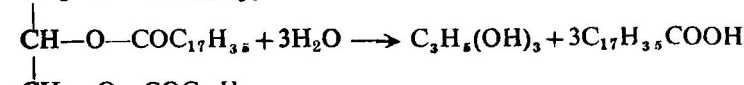
ஸ்டியரிக் அமிலத்தின் கிளிசரைடு டிரைஸ்டியரின் (tristearin) ஆகும். பால்மிடிக் அமிலத்தின் கிளிசரைடு டிரைபால்மிடின். டிரைஸ்டியரினும், டிரை பால்மிடினும் திண்மங்கள். டிரை ரேயலீன், அதாவது ஒலீயிக் அமிலத்தின் கிளிசரைடு -4°-ல் திண்மமாகும் ஒரு நீர்மம். லினோலியிக், மற்றும் லினோலினிக் அமிலங்களின் கிளிசரைடுகளும் நீர்மங்கள்.

இச் சேர்மங்களின் முதல் மூன்று சேர்மங்கள் பிராணிகளின் கொழுப்பில் பெரும்பகுதியை உண்டாக்குகின்றன. அதிக அளவு டிரைஸ்டியரினும், டிரைபால்மிடினும் கொழுப்பில் இருந்தால் அது மிக்க கடினத்தன்மை உள்ளதாகிறது. (மாட்டிறைச்சி, ஆட்டிறைச்சி). மிருதுவான கொழுப்புகள் (வாத்துக்கொழுப்பு, பன்றிக்கொழுப்பு) டிரையோலீனை அதிக அளவுப் பெற்றிருக் கின்றன.

மனித வளர்ச்சிக்குக் கொழுப்புகள் மிகவும் இன்றியமை யாதவையாகும். கலோரி மதிப்பில் உணவுப்பொருள்களுள் அவை மிக உயர்ந்த மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன:-1 கிராம் கொழுப்பு 9·3 கிலோ கலோரியை அளிக்கிறது. கொழுப்புகள் தொழில் துறையிலும் பெரிதும் பயனுகின்றன: அவை ஸ்டியரின், சோப், மற்றும் கிளசரால் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன.

121. கொழுப்புகளின் சிதைவு வினை (Decomposition of Fats)

கொழுப்புகள் கார நீராற்பகுத்தலின்போது கிளிசராலாகவும், அமிலங்களாகவும் சிதைவடைகின்றன.



இவ் வினை சில உலோகங்களின் ஆக்ஸைடுகள் (கால்சியம் ஆக்ஸைடு, மக்னீஷியம் ஆக்ஸைடு, ஃசிங்க் ஆக்ஸைடு) அல்லது பிரத்யேகமாகத் தயாரிக்கப்பட்ட கரிமச் சேர்மங்கள் ஆகிய வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் நிகழ்த்தப்படுகிறது. பிற்காலத்தில் பெருமளவு பயன்படுத்தப்பட்டது. 'பெட்ரோஃப் கான்டேக்ட்' (Petrov contact) என்னும் பொருளாகும். இது சில பெட்ரோலியம் சிதைவுப்பொருள்களைச் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தித் தயாரிக்கப்படுகிறது.

பெட்ரோஃப் கான்டேக்ட் கனமான தெளிந்த நீர்மம். சிறிதளவு நீலநிறக் கரையுடன் ஆழ்ந்த மஞ்சள் அல்லது பழுப்புநிற முடையது. அது 40% நாஃப்தலீன் சல்ஃபானிக் அமிலங்களையும் 15% வாசலின் எண்ணெயையும் சிறிதளவு தனித்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தையும் மற்றும் நீரையும் பெற்றிருக்கிறது. அது கொழுப்புப் பொருள்களுடன் ஒரு பால்மத்தை உண்டாக்குவதால், கொழுப்பு மற்றும் கார நீராற்பகுக்கும் நீர்மம் இவற்றிற்கு இடையே இடைவெளியை அதிகரித்து வினையை ஊக்குவிக்கிறது.

பிராணிகளின் உடற்கூறில் கொழுப்புகளின் சிதைவு ஒரு தனிப்பட்ட நொதியான லிப்பேஸின் (lipase) செயலினால் நிகழ்த்தப்படுகிறது. அது கணைய நீரினால் சுரக்கப்படுகிறது. வயிற்றில் குடல்நீரிலும் இரத்தத்திலும் உள்ளது.

லிப்பேஸின் செயலினால் கொழுப்புகள் குடலில் சிதைவடைந்து கிளசராலையும், அமிலங்களையும் கொடுக்கிறது. இவை பிறகு கொழுப்புகளாக உடற்கூறினால் மாற்றப்படுகின்றன.

லிப்பேஸ் பல தாவரங்களிலும், சிறப்பாக விளக்கெண்ணெயின் விதையிலும் உள்ளது. இவ் விதைகள் கொழுப்பைத் தொழிற் சாலையில் சிதைப்பதற்குப் பயன்படுகிறது. இச் சிதைவுவினை 10-40° வெப்பநிலைகளில் நிகழ்த்தப்படுகிறது. இவ் வினையில் கொழுப்பு ஒரு பால்மமாக மாற்றப்படுகிறது.

கொழுப்பு சிறிதளவு நீருடன் சேர்க்கப்பட்டு காற்றினால் நன்கு கலக்கப்படுகிறது. இப்போது இதனுடன் விளக்கெண்ணெய் விதையிலிருந்து தயாரிக்கப்பட்ட ஒரு பால்மத்தையும் சிறிதளவு மாங்கனிஸ் சல்ஃபேட்டையும் (லிப்பேஸை ஊக்குவிப்பதற்கு) சேர்க்கவேண்டும். இரண்டு நாட்கள் கழித்துச் சிதைவு முற்றுப் பெறுகிறது.

லிப்பேஸ் கொழுப்புகளை மட்டுமின்றி எல்லா எஸ்டர்களையும் சிதைக்கிறது.

122. ஸ்டியரின் மற்றும் சோப்புத் தயாரிக்கும் முறை (Stearin Manufacture and Soap-Making)

திண்மக் கொப்புகளிலிருந்து ஸ்டியரின் தயாரிக்கப்படுகிறது. இதனை சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் நீராற்பகுத்தால் ஸ்டியரிக், பால்மெடிக் மற்றும் ஒலீயிக் அமிலங்கள் உண்டாகின்றன. இவ் வமிலங்கள் நீராவியில் காய்ச்சி வடிக்கப்பட்டு விரைப்பான துணியில் மடித்து ஒரு நீர்அமுக்கு இயந்திரத்தின் அடியில் வைக்கப் படுகிறது. அழுத்தத்தினால் நீர்ம ஒலீயிக்அமிலம், ஸ்டியரிக் மற்றும் பால்மெடிக் அமிலங்களைத் துணியிலேயே விட்டுவிட்டு வெளியேறி விடுகிறது. இவ்வாறு கிடைக்கும் திண்மத்திற்கு ஸ்டியரின் எனப் பெயர். இது மெழுகுவர்த்தி தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. ஒலீயிக் அமிலம் சோப்புத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

சோப்புத் தயாரிக்கும்போது நீராற்பகுப்புக் காரங்களால் நிகழ்த்தப்படுகிறது. இவ் வினையில் கொழுப்புகள் கிளசராலாகவும், சோப்புகளாகவும், அதாவது, உயர்மூலக்கூறு அமிலங்களின் சோடியம் மற்றும் பொட்டாசியம் உப்புகளாக சிதைக்கப் படுகின்றன.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}O\text{—}COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH\text{—}O\text{—}COC_{17}H_{35} + 3NaOH \longrightarrow \underset{\text{கிளிசரால்}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\underset{\text{சோப்}}{C_{17}H_{35}COONa} \\ | \\ CH_2\text{—}O\text{—}COC_{17}H_{35} \\ \text{டிரைஸ்டயரின்} \end{array}$$

பல்வகைக் கொழுப்புகள் சோப்புத் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன: பிராணிகளின் கொழுப்பு, சணல்விதை எண்ணெய், பருத்திவிதை எண்ணெய் முதலியன. சோப்புத் தயாரிப்பதில் ஒரு முக்கியமான பொருள், ஸ்டியரின் தயாரிக்கும்போது கிளைப் பொருளாக உண்டாகும் ஒலீயிக் அமிலமாகும்.

சில தொழிற்சாலைகளில் சோப்புத் தயாரிக்கும்முறை வேறு விதமானது. முதலில் கொழுப்புப்பொருள் கிளசராலாகவும், அமிலங்களாகவும் சிதைக்கப்படுகிறது. அமிலங்கள் பிறகு சோடியம் கார்பனேட்டுடன் வினைப்படுத்தப்படுகின்றன.

$$2C_{17}H_{35}COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2C_{17}H_{35}COONa + H_2O + CO_2$$

இம் முறையில் மிகத் தூயக் கிளசரால் உண்டாகிறது. மேலும், இதில் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுக்குப் பதிலாக மலிவான சோடியம் கார்பனேட்டு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

123. தாவர எண்ணெய்கள் (Vegetable Oils)

தாவர எண்ணெய்கள் திண்மமாகவோ அல்லது நீர்மமாகவோ இருக்கலாம். திண்ம எண்ணெய்கள் (பனைக் கொழுப்பு, தேங்காய் எண்ணெய்) கணிசமான அளவு ட்ரை ஸ்டியரின் மற்றும் ட்ரை பால்மிட்டினைப் பெற்றிருக்கின்றன. திரவ எண்ணெய்கள் முக்கியமாக ஒலீயிக், லின்னோலியிக் அல்லது லின்னோலினிக் போன்ற நிறைவுறு அமிலங்களின் கிளசரைடுகளை முக்கியமாகப் பெற்றிருக்கின்றன. காற்றில் திறந்து வைத்திருக்கும் இவற்றின் பண்பிற்கு ஏற்ப திரவ எண்ணெய்கள், உலர்த்தும், பாதி உலர்த்தும் மற்றும் உலர்த்தும் தன்மையற்ற எண்ணெய்களென வகைப்படுத்தப் படுகின்றன.

உலர்த்தும் தன்மையற்ற எண்ணெய்கள்: (ஆலிவ் எண்ணெய், வாதுமை எண்ணெய்) ட்ரையோலினை பெரிதும் பெற்றிருக்கின்றன. இவற்றைச் சேமித்து வைத்திருந்தாலோ அல்லது ஒளி படும்படி வைத்தாலோ இவை புளித்துவிடுகின்றன. இதற்குக் காரணம் நுண்ணியக் கூறுகளின் செயலினால் கொழுப்புப்பொருள் கிளிசரால் மற்றும் நிறைவுற்ற மற்றும் நிறைவுறு அமிலங்களாக சிதைவடைகிறது என்பதேயாகும். நிறைவுறு அமிலங்கள் ஆக்ஸிஜனேற்றத்திற்குள்பட்டு, ஆல்டிஹைடுகளாகவும் மூலக் கூறில் குறைந்த கார்பன் அணுக்களை உடைய அமிலங்களாகவும் சிதைகின்றன. நிறைவுற்ற அமிலங்கள் நுண்ணியக் கூறுகளின் செயலினால் கீட்டோன்களாகச் சிதைவடைகின்றன. மெத்தில் ஹெப்டைல் கீட்டோன் போன்ற சில கீட்டோன்கள் வெறுக்கத் தக்கப் புளிப்பு மணமுடையவை. பீட்டா ஆக்ஸிஜனேற்ற வகையில் அமிலம் சிதைவடைகிறது. அதாவது கார்பாக்ஸில் தொகுதிக்கு பீட்டா இடத்திலுள்ள கார்பன் அணு ஆக்ஸிஜனேற்றத்திற்குட்படுகிறது.

$$CH_3-(CH_2)_4-\overset{\beta}{C}H_2-CH_2-COOH \xrightarrow{+O_2}$$

$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_4-CO-CH_2-\boxed{COO}\,H \xrightarrow{-CO_2} CH_3-(CH_2)_4-CO-CH_3$$

மீதைல் அமைல் கீட்டோன்

உலர்த்தும் எண்ணெய்கள் (ஆளிவிதை எண்ணெய், சணல் விதை எண்ணெய்) லினோலியிக் மற்றும் லினோலினிக் அமிலங்களின் கிளசரைடுகளை முக்கியமாகப் பெற்றிருக்கின்றன. இவ் வெண்ணெய்களின் ஒரு முக்கியப் பண்பு, ஒளி மற்றும் காற்றில் திறந்து வைத்திருந்தால், சிறப்பாக மெல்லிய ஏடுகளில் உலர்த்தித் திண்ம தொய்யும் தன்மையுள்ள ஓர் ஏட்டினை உண்டாக்கும் திறனுகும்.

உலர்த்தும்போது எண்ணெய்கள் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடுகின்றன. இப்போது வெப்பநிலை உயர்ந்தது எண்ணெய் படிவங்கள் தானாகத் தீப்பிடித்துக் கொள்ளுகின்றன. உலர்த்தும்போது எண்ணெயின் எடை 11 - 18% அதிகமாகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றம் மற்றும் பலபடியாக்கலுக்குள்பட்ட ஆளிவிதை எண்ணெய்க்கு லினாக்ஸின் (linoxyn) எனப் பெயர். இது ஒரு கனமான பழுப்பு நிறமுள்ள தொய்யும் தன்மையுள்ள பொருளாகும். இது லினோலியம் மற்றும் லின்க்ரஸ்ட் (lincrust) மற்றும் எண்ணெய்த்துணி ஆகிய வற்றைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

பாதி உலர்த்தும் எண்ணெய்கள் (சூரியகாந்தி எண்ணெய், பருத்திவிதை எண்ணெய்) குறைந்த அளவு லினோலினிக் அமிலத்தைப்பெற்று உலர்த்தும் எண்ணெய்களிலிருந்து வேறு படுகின்றன. அதிக அளவு லினோலியிக் அமிலத்தைப் பெற்று உலர்த்தும் தன்மையற்ற எண்ணெய்களிலிருந்து வேறு படுகின்றன.

அட்டவணை-10 சில கொழுப்புகள் மற்றும் எண்ணெய்களின் தோராய இயைபைக் கொடுக்கின்றது.

அட்டவணை-10. சில கொழுப்பு மற்றும் எண்ணெய்களின் இயைபுகள்

கொழுப்பு அல்லது எண்ணெய்	சதவீத அளவு			
	ட்ரைஸ்டியரின் மற்றும் ட்ரைபால்மிடின்	ட்ரையோலின்	ட்ரைலினோலின்	மற்ற கிளிசரைடுகள்
மாட்டிறைச்சி	75	25	0	0
வெண்ணெய் (சிறிதளவு ப்யூட்ரிக் அமிலத்தின் கிளிசரைடு)	53	39	0	8
ஆலிவ் எண்ணெய்	25	70	5	0
பருத்திவிதை எண்ணெய்	25	25	47	3
சூரியகாந்தி எண்ணெய்	6·5	33	58	2·5
ஆளிவிதை எண்ணெய்	8	18	30	44
சணல்விதை எண்ணெய்	0	15	70	15

ஒரு கொழுப்பு அல்லது எண்ணெயின் நிறைவுறுத் தன்மையின் அளவைக் கணக்கிடுவதற்கு எடைதெரிந்த பொருள் உறிஞ்சும்

புரோமின் அல்லது அயோடினின் அளவு கணக்கிடப்படுகிறது. நடைமுறையில் அயோடினைப் பயன்படுத்துவதே சிறந்தது. ஆனால், இரட்டைப் பிணைப்பில் அயோடினின் கூடுதல் வெகு அறிதாக நிகழ்வதால் இவ் வினை சில தனிப்பட்டச் சூழ்நிலைகளில் நிகழ்த்தப்படுகிறது. மெர்க்குரிக் குளோரைடின் ஆல்கஹால் கரைசல் பயன்படுத்தப் படுகிறது. நிறைவுறு வீதம் அயோடின் எண் (iodine number) என்பதனால் குறிக்கப்படுகிறது. 100 கிராம் கொழுப்புப் பொருளால் உறிஞ்சப்படும் அயோடினின் எடையைக் கிராமில் குறிப்பதே அயோடின் எண் எனப்படும். இவ் வெண் அதிகமாக இருந்தால் கொழுப்பு அல்லது எண்ணெயில் நிறைவுறுக் கிளிசரைடுகள் அதிக அளவு உள்ளன என்பது பொருள். சில கொழுப்புகள் மற்ற எண்ணெய்களின் அயோடின் எண்கள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

மாட்டிறைச்சி 35-40	சூரியகாந்தி எண்ணெய் 129-136
பன்றிக் கொழுப்பு எண்ணெய் 48-64	சணல்விதை எண்ணெய்.....145-162
ஆலிவ் எண்ணெய் 77-91	ஆளிவிதை எண்ணெய்.....175 201
பருத்திவிதை எண்ணெய் ...104-116	

கனமான எளிதில் உலர்த்தும் தன்மையுள்ள ஒரு நீர்மமான உலர்த்தும் எண்ணெய் பெருமளவு உலர்த்தும் எண்ணெய்களிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகின்றன. உலர்த்தும் எண்ணெயைத் தயாரிப்பதற்கு ஆளிவிதை எண்ணெய் புலர்த்துப்பொடி (siccatives—நெய்வண்ண ஓவியம் எளிதில் உலரக் கலக்கப்படும் பொருள்) வேக மாற்றியின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. சில அமிலங்களின் மாங்கனிஸ், லெட், அல்லது கோபால்ட் உப்புகள் வேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுகின்றன. புலர்த்துப் பொடியைத் தயாரிக்கும் ஒரு முறையில் ஆளிவிதை எண்ணெய் கற்பூரத்தைலம் வடிக்கும்பொழுது கிடைக்கும் மிகுதிப்பொருள் வண்டலான பிசின் (colophony) அல்லது பெட்ரோலியம் அமிலங்கள் சிறிதளவு ஈயச்செந்தூரம் Pb_3O_4, மாங்கனிசு டைஆக்ஸைடு MnO_2 அல்லது கோபால்ட் அசிடேட் $(CH_3COO)_2CO$ இவற்றுடன் சூடுபடுத்தப்படுகின்றன. புலர்த்துப் பொடிகள் கரைசல் நிலையில் பெட்ரோலியம் எண்ணெய்களில் பயன்படுகின்றன. புலர்த்தும் எண்ணெயைத் தயாரிக்கும்முறை எண்ணெயின் ஆக்ஸிஜனேற்றம் மற்றும் பலபடியாக்கல் ஆகிய வினைகளை நிகழ்த்துகிறது. சில சமயங்களில் புலர்த்துப் பொடியைச் சேர்ப்பதற்குமுன் சூடுபடுத்தப்பட்ட எண்ணெய் காற்றுடன் கலக்கப்படுகிறது. காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் கிளிசரைடுகளை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச்செய்கிறது.

உலர்த்தும் எண்ணெய், எண்ணெய் வர்ணங்கள் மற்றும் அரக்குத் தயாரிக்கவும் அச்சுத் தொழிலிலும் பயன்படுகிறது. மிகச் சிறந்த உலர்த்தும் எண்ணெய் 4—5 மணி நேரங்களில் உலர்த்துகிறது.

அச்சுத் தொழிலில் பயன்படும் உலர்த்தும் எண்ணெய் புலர்த்துப்பொடி இல்லாமல் அதிக அளவு காற்று இல்லாமலும் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு சூழ்நிலையிலும் தயாரிக்கப்படுகிறது.

124. கொழுப்புகளின் ஹைடிரஜனேற்றம் (Hydrogenation of Fats)

நீர்மத் தாவர எண்ணெய்கள் ஒலீயிக், லினோலியிக் மற்றும் லினோலினிக் அமிலங்களின் கிளிசரைடுகளே முக்கியமாகப் பெற்றிருக்கின்றன. அவை மிகக் குறைந்த அளவே ட்ரைபால்மிடின் மற்றும் ட்ரைஸ்டியரினைப் பெற்றிருக்கின்றன.

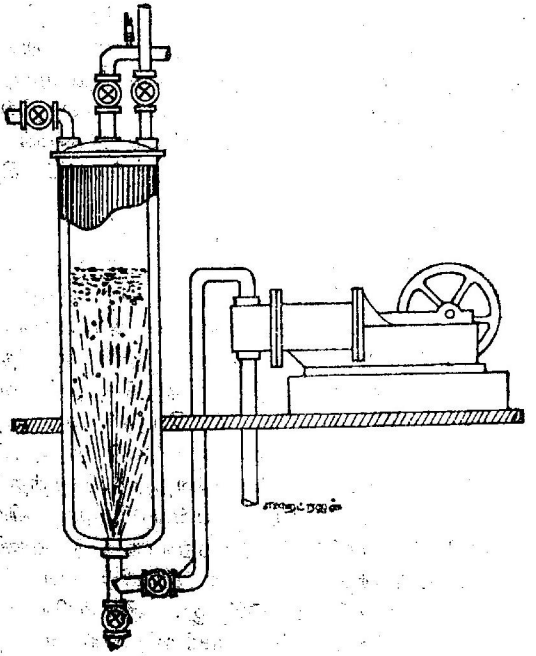
வெகு நாட்களாக, வேதியியல் வல்லுநர்கள் நீர்மத் தாவர எண்ணெய்களைத் தொழில்துறை மற்றும் சமையலுக்குப் பயன்படும் வகையில் திண்மக் கொழுப்புகளாக மாற்ற முயற்சித்தனர். இப் பிரச்சினை இந் நூற்றாண்டின் ஆரம்ப காலத்தில் தீர்க்கப் பட்டது. இன்று தாவர எண்ணெய்களைத் திண்மக் கொழுப்புகளாக மாற்றும் வினை ஒரு தனித்தொழிலாகச் சிறப்படைந்திருக்கிறது.

கொழுப்புகளின் ஹைட்ரஜனேற்றம் என்னும் இவ் வியற் பாட்டில் நிறைவுறு அமிலங்களின் நீர்ம கிளிசரைடுகள், ஹைட்ரஜனைச் சேர்ப்பதன்மூலம் நிறைவுற்ற அமிலங்களின் திண்ம கிளிசரைடுகளாக மாற்றப்படுகின்றன. நுண்ணிய நிக்கல் வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் அதிக அழுத்தத்தில் ஹைட்ரஜன் எளிதில் சேர்க்கப்படுகிறது. அதிக வெப்பத்தை ஏற்கும் ஒரு கொப்பரையில் தாவர எண்ணெயைச் சூடுபடுத்தி அதன் வழியாக ஹைட்ரஜனைச் செலுத்தி ஹைட்ரஜனேற்றம் நிகழ்த்தப்படுகிறது. தொங்கும் வேகமாற்றி இங்குப் பயன்படுகிறது. வினைபொருள் வேகமாற்றியிலிருந்து பிரிக்கப்படுவதற்காக ஒரு துணியின் வழியாக அதிக அழுத்தத்தில் சூடான நிலையில் வடிகட்டப்பட்டுக் கொள்கலன்களில் சேகரிக்கப்படுகிறது. இவற்றில் அது கெட்டியாக்கப்பட்ட எண்ணெய் (hardened oil) என்னும் திண்மமாக உறைகிறது. கொழுப்புகளின் ஹைட்ரஜனேற்றமுறை முதன் முதலில் S. ஃபாகின் (S. Fokin—1865—1917) என்பவரால் விரிவாக்கப்பட்டது.

சிலவகைத் தாவர எண்ணெய்கள் மிகச் சிறந்த உணவுக் கொழுப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. இவை தாவர எண்ணெய் மற்றும் பால் (margarine) இவற்றுடன் கலக்கப்பட்டுப் பயன் படுத்தப்படுகிறது. இவை சில தனிப்பட்ட இயந்திரங்களில் கலக்கப்படுகின்றன. இவற்றில் அவை பால்மங்களாக மாறு கின்றன.

125. தொகுப்புக் கொழுப்பு அமிலங்கள் (Synthetic Fatty Acids)

சங்கிலித்தொடரில் 10-லிருந்து 20 கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ள கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் தொழில்துறையில் பாரஃபின் மெழுகிலிருந்துத் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவை சோப்புத் தயாரிப்பதில் உணவுக் கொழுப்புகளுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுகின்றன. பாரஃபின் மெழுகு $CH_3—(CH_2)_n—CH_3$ இயைபுடைய நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களைப் பெற்றிருக்



படம் 48. கொழுப்புகளின் ஹைட்ரஜன் ஏற்றும் கலம்

கிறது. இதில் n 18-லிருந்து 38 வரை வேறுபடுகிறது. அவை பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டினாலும், ஒரு வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் 100–120° வெப்பநிலையில் காற்றினாலும்

ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகின்றன. இச் சூழ்நிலைகளில் கார்பன் சங்கிலித்தொடர் பிளக்கப்பட்டு முனையிலுள்ள CH_3 தொகுதிகள் காரபாக்சில் தொகுதிகளாக ஆக்ஸிஜனேற்றப் படுகின்றன. கோட்பாட்டின்படி சங்கிலித்தொடர் எப் புள்ளியிலும் பிளக்கப்படலாம். ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது ஃபார்மிக் அமிலத்திலிருந்து, $CH_3(CH_2)_{26}—COOH$ வரை எல்லா அமிலங் களும் உண்டாகின்றன. நடைமுறையில் சோப்புத் தயாரிக்க உதவும் வகையில் 10–20 கார்பன் அணுக்களையுடைய அமிலங் களின் அதிக விளைச்சலைக் கொடுப்பதற்கு ஏற்ப ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையின் சூழ்நிலைகள் தேர்ந்தெடுக்கப்படுகின்றன.

இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்மூலம் காட்டலாம்.

$$CH_3—(CH_2)_n—(CH_2)_m—CH_3 + 2\tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3—(CH_2)_{n-1}—COOH + CH_3—(CH_2)_{m-1}—COOH + H_2O$$

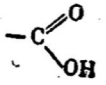
உருகிய பாரஃபின் மெழுகு நிரப்பப்பட்டுள்ள உயரமான கலங்களில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் நிகழ்த்தப்படுகிறது. இத் திரவத்தின் வழியாகக் காற்று மேல்நோக்கிச் செலுத்தப்படுகிறது. இக் கலத்தின் மேற்பகுதியில் அவ்வப்போது சிறிதளவு பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட் சேர்க்கப்படுகிறது. கீழை வினைப்பொருள்கள் உண்டாவதைத் தடுப்பதற்காக 40% பாரஃபின் மெழுகு மட்டும் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட நிலையில் வினை நிறுத்தப்படுகிறது. உண்டாகும் ஃபார்மிக் மட்டும் அசிட்டிக் போன்ற தாழ்ந்த அமிலங்கள் நீரினுல் கழுவி நீக்கப்படுகின்றன. பிறகு வினை பொருள்கள் கார்க்கரைசலுடன் சேர்க்கப்படுகின்றன. கொழுப்பு அமிலங்களின் உப்புகள் இவ்வாறு கரைசலுக்கு மாற்றப்பட்டு வினைப்படாத பாரஃபின் மெழுகிலிருந்து பிரிக்கப்படுகின்றன. கொழுப்பு அமிலங்களின் கலவை சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சேர்க்கப்பட்டு வெற்றிடக் காய்ச்சி வடித்தலின்மூலம் பல்வேறு பகுதிகளாகப் பிரிக்கப்படுகின்றது.

தொகுப்புக் கொழுப்பு அமிலங்கள் சோப்புத் தயாரிப்பதில் தாவர மற்றும் பிராணி கொழுப்பிலிருந்து பெறப்பட்ட அமிலங்களுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுகின்றன. அவை அவற்றிலுள்ள கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையில் மட்டுமே இயற்கையான அமிலங்களிலிருந்து வேறுபடுகின்றன. இயற்கை அமிலங்கள் எப்பொழுதும் அவற்றின் மூலக்கூறில் இரட்டைப் படை எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக் கின்றன. ஆனால் தொகுப்பு அமிலங்கள் அவற்றின் மூலக்கூறில் ஒன்று மற்றும் இரட்டைப்படை எண்ணிக்கையுள்ள அணுக்களைச் சம அளவில் பெற்றுள்ள கலவைகளாகும்.

அமிலக் குளோரைடுகள்
(Acid Chlorides)

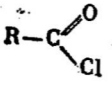
126. அமிலக் குளோரைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அமைப்பும்

ஆல்கஹால்களில் உள்ள ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை ஒரு ஹாலஜனால் பதிலீடு செய்தால் ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகள் உண்டாகின்றன. கார்பாக்ஸில் தொகுதியின் ஹைட்ராக்ஸில்



ஆல்கஹால் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியைப்போல ஒரு ஹாலஜனால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. இப் பதிலீட்டினால் அமில ஹாலைடுகள் உண்டாகின்றன. இவற்றில் முக்கியமானது அமில குளோரைடுகளாகும். கார்பாக்ஸில் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளைக் குளோரினால் பதிலீடு செய்து பெறப் பட்டச் சேர்மங்கள் அமிலக் குளோரைடுகள்.

கீழ்க்கண்டவை அமிலக் குளோரைடுகளுக்கு எடுத்துக் காட்டுகளாகும்: அசிட்டிக் அமிலத்தின் குளோரைடு, அசிட்டைல் குளோரைடு. CH_3COCl, புரொப்பியோனிக் அமிலத்தின் குளோரைடு அல்லது புரொப்பியானைல் குளோரைடு C_2H_5COCl. மோனோ அமிலங்களின் குளோரைடுகளின் அமைப்பு கீழ்க்கண்ட பொதுவான வாய்பாட்டினால் கொடுக்கப்படுகிறது;

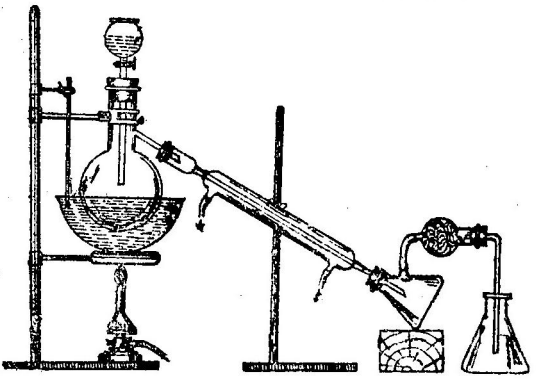


கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களைப் பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடு அல்லது டிரைகுளோரைடுடன் வினைப்படுத்தி அமிலக் குளோரைடுகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

$$\underset{\text{அசிடிக் அமிலம்}}{3CH_3CO-OH} + PCl_3 \longrightarrow \underset{\substack{\text{அசிட்டைல்}\\\text{குளோரைடு}}}{3CH_3CO-Cl} + \underset{\substack{\text{பாஸ்ஃபரஸ்}\\\text{அமிலம்}}}{H_3PO_3}$$

படம் 49 அசிட்டைல் குளோரைடை சோதனைச்சாலையில் தயாரிக்கப் பயன்படும் உபகரணத்தைக் காட்டுகிறது. ஐம்பது கிராம் நீரற்ற அசிட்டிக் அமிலம் ஒரு பக்கக் குழாயுடன்கூடிய ஒரு வட்டமான அடிப்பாகத்தையுடையக் குடுவையில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது; குடுவையின் வாயில் இணைக்கப்பட்டுள்ள

ஒரு சொட்டுப் புனலின் வழியாக 40கிராம் பாஸ்ஃபரஸ் டிரை குளோரைடு ஊற்றப்படுகிறது. குடுவை ஒரு நீர்த் தொட்டியின்



படம் 49. சோதனைச்சாலையில் அசிட்டைல் குளோரைடைத் தயாரிக்கும் உபகரணம்

மீது வைக்கப்பட்டு, குளிர்கலத்தின் குழாயுடன் இணைக்கப் படுகிறது. குழாயின் மற்றொறு முனை ஒரு கொள்கலத்துடன் இணைக்கப்படுகிறது. பாஸ்ஃபரஸ் டிரைகுளோரைடு நீரால் குளிர்விக்கப்பட்டக் குடுவையில் சொட்டுச் சொட்டாகச் சேர்க்கப் படுகிறது. நீர்த்தொட்டி பிறகு சூடேற்றப்பட்டு, உண்டாகும் அசிட்டைல் குளோரைடு ஆவியாக்கப்பட்டு ஒரு கொள்கலத்தில் சேகரிக்கப்படுகிறது. (கொதிநிலை 55°)

காற்றிலுள்ள ஈரத்துடன் அசிட்டைல் குளோரைடு வினைப் படுத்துவதைத் தடுக்க, கொள்கலத்தின் பக்கத்தில் ஒரு கால்சியம் குளோரைடு குழாய் இணைக்கப்படுகிறது.

127. அமிலக் குளோரைடுகளின் பண்புகள்

தாழ்ந்த அமிலக் குளோரைடுகள் நீரைவிட கனமான நீர்மங்கள்; அவற்றின் ஆவி கார நெடியுடையது; கண்ணையும், மூக்கையும் பாதிக்கக்கூடியது.

அமிலக் குளோரைடுகளின் மிகச் சிறந்த பண்பு அவற்றிலுள்ள குளோரினின் தனிப்பட்ட இயக்கமுறு தன்மையாகும். எடுத்துக் காட்டாக, அவை குளிர்ந்த நீரிலும் மிக எளிதில் சிதைக்கப் பட்டு ஓர் அமிலமும், ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் உண்டாகின்றன:

$$CH_3CO-\boxed{Cl+H}-OH \longrightarrow CH_3COOH + HCl$$

குறைந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கும் அமிலக் குளோரைடுகள் ஈரக்காற்றில் புகைகின்றன. இதற்குக் காரணம் அவற்றின் ஆவி காற்றிலுள்ள ஈரத்துடன் மேற்கூறியச் சமன்பாடுபடி வினைப்பட்டு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் கரிம அமிலங்களையும் உண்டாக்குவதேயாகும்.

அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய அமிலக் குளோரைடுகள் நீருடன் குறைந்த வீரியத்துடன் வினைப்படுகின்றன.

ஆல்கஹால்களுடன் வினைப்பட்டு, அமிலக் குளோரைடுகள் எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றன:

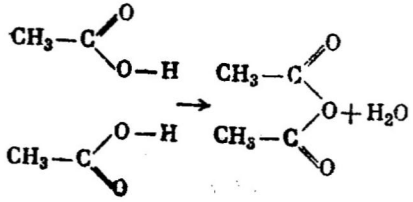
$$CH_3CO-\boxed{Cl+H}-O-C_2H_5 \longrightarrow CH_3CO-O-C_2H_5+HCl$$

எத்தில் அசிட்டேட்

அமில நீரிலிகள்
(Acid Anhydrides)

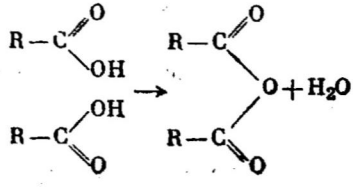
128. அமில அன்ஹைட்ரைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் அவற்றின் அமைப்பும்

இரு அமில மூலக்கூறுகளின் கார்பாக்ஸிலிக் தொகுதிகளில் உள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளிலிருந்து நீரை நீக்கிப் பெறப் படும் சிலச் சேர்மங்கள் உள்ளன. அத்தகையச் சேர்மங்களுக்கு அமில அன்ஹைட்ரைடுகள் எனப்பெயர்.



அசிட்டிக் அமிலம் அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு

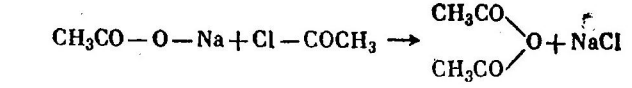
இதனைப் பொதுவாகக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்:



அமிலம் நீரிலி

அமிலத்தின் ஆவியைச் சில வேகமாற்றிகளின்மீது செலுத்தியும் இவ் வினை நிகழ்த்தப்படுகிறது.

ஓர் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பை ஓர் அமிலக் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தி அன்ஹைட்ரைடுகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இம் முறை அவற்றின் அமைப்பை விளக்குகிறது.



சோடியம் அசிட்டேட் அசிட்டைல் குளோரைடு அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு

இம் முறையைப் பயன்படுத்தி 1852-ல் ஜெர்ஹார்ட் (Gerhardt) முதன் முதலில் மோனோ அமில அன்ஹைட்ரைடுகளைத் தயாரித்தார்.

129. அமில அன்ஹைட்ரைடுகளின் பண்புகள்

தாழ்ந்த அமில அன்ஹைட்ரைடுகள், கார நெடியுடைய நீர்மங்கள். இவை நீரில் கரைவதில்லை.

வேதிப்பண்புகளில் அன்ஹைட்ரைடுகள் அமிலக் குளோரைடுகளை ஒத்திருக்கின்றன. ஆனால், அன்ஹைட்ரைடுகளின் வினைகள், சிறப்பாக நீருடன் அவற்றின் வினை குறைந்த வீரியத் தன்மையுடையவை. எடுத்துக்காட்டாக, அன்ஹைட்ரைடுகளை நீருடன் சூடுபடுத்தினால் மட்டுமே எளிதில் சிதைவடைகின்றன.

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு அசிட்டிக் அமிலம்

காரங்களுடன் இவ் வினை அதிவேகமாக நிகழ்கிறது.

$$(CH_3CO)_2O + 2NaOH \longrightarrow 2CH_3COONa + H_2O$$

ஆல்கஹால்களுடன் அன்ஹைட்ரைடுகள் எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$$

அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு நீரைவிட கனமான நீர்மம் அது 140°-ல் கொதிக்கிறது. பெருமளவு அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு செயற்கைப் பட்டைத் (acetate rayon) தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன.

ஃபார்மிக் அன்ஹைட்ரைடு தெரிந்திருக்கவில்லை. அது உண்டான உடனேயே CO மற்றும் H_2O ஆகச் சிதைந்து விடுவதால் அதனைத் தயாரிக்க எடுத்துக்கொண்ட முயற்சிகள் யாவும் தோல்வியுற்றன.

அமில அமைடுகள்
(Acid Amides)

130. அமில அமைடுகளின் தயாரிப்பு முறைகளும் அமைப்பும்

ஓர் அமிலத்திலுள்ள ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியை அமோனியா உறுப்பினால் (அமினே தொகுதி NH_2) பதிலீடு செய்து பெறப்பட்ட பெறுதிகள், அமில அமைடுகள் ஆகும்.

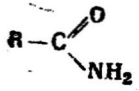
$H—CO—NH_2$ ..... ஃபார்மிக் அமில அமைடு (ஃபார்மைடு)

$CH_3—CO—NH_2$ ..... அசிட்டிக் அமில அமைடு (அசிட்டமைடு)

$C_2H_5—CO—NH_2$ ..... புரொப்யோனிக் அமில அமைடு (புரொப்யோநமைடு)

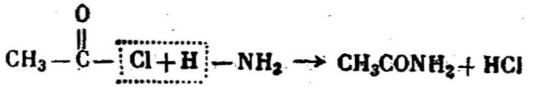
$C_3H_7—CO—NH_2$ ..... பியூட்டிரிக் அமில அமைடு (பியூட்டிரமைடு)

அமைடுகளின் பொதுவான வாய்பாடு:

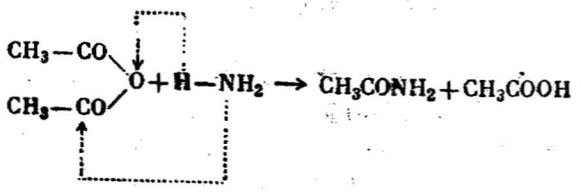


அமைடுகள், அமோனியாவை அமிலப் பெறுதிகளுடன் வினைப்படுத்தித் தயாரிக்கப்படுகின்றன. உதாரணம்.

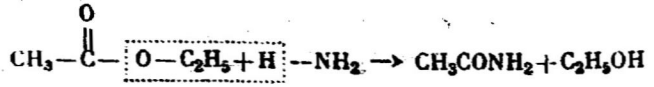
(a) **அமிலக் குளோரைடுகள்**



(b) **அமில அன்ஹைட்ரைடுகள்**



(c) **எஸ்ட்டர்கள்**



கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் அம்மோனியம் உப்புகளை சூடுபடுத்தியும் அமைடுகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3CONH_2 + H_2O$$

அமில நைட்ரல்களைப் பகுதி அளவு நீராற்பகுத்தும் இவை பெறப்படுகின்றன.

$$C_2H_5—C\equiv N + H_2O \longrightarrow C_2H_5—CO—NH_2$$

131. அமில அமைடுகளின் பண்புகள் (Properties of Acid Amides)

நீர்மப் பார்மமைடைத் தவிர மற்ற அமைடுகள் படிகத் திண்மங்கள். அமோனியாவைப் போலல்லாமல் அவை காரப் பண்புகளைக் காட்டுவதில்லை. வீரியமிக்க அமிலங்களுடன் மட்டுமே இவை வினைப்பட்டு உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. (உதாரணம் CH_3CONH_2. HCl), இவை நீரால் எளிதில் சிதைக்கப்படுகின்றன. அமைடுகளிலுள்ள அமினே - தொகுதி ஹைட்ரஜன் ஓர் உலோகத்தினால் இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, அசிட்டமைடில் $(CH_3CONH)_2Hg$ என்னும் சேர்மம் அறியப்பட்டுள்ளது.

அமிலங்கள் அல்லது காரங்களின் முன்னிலையில் நீருடன் கொதிக்க வைத்தால் அமைடுகள் அம்மோனியாவையும், ஓர் அமிலத்தையும் கொடுக்கின்றன.

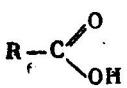
$$CH_3CO—\boxed{NH_2 + H}—OH \dashrightarrow CH_3COOH + NH_3$$

அமைடுகளுடன் நைட்ரஸ் அமிலம் வினைப்பட்டு நைட்ரஜனை வெளியேற்றி ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன.

$$R-CONH_2 + HONO \longrightarrow RCOOH + N_2 + H_2O$$

132. அமிலப் பெறுதிகளும் உறுப்பும் (Acid Derivatives and Radical)

அமிலங்களின் அமைப்பு கீழ்க்கண்ட வாய்பாடின்படி கொடுக்கப்படுகிறது:

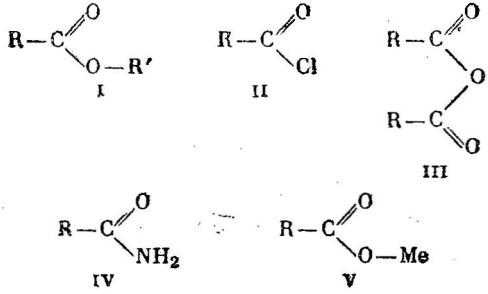


ஒரு அமிலத்தின் ஹைட்ராக்சில் ஹைட்ரஜனை ஒரு ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பினால் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்ட சேர்மங்கள் எஸ்ட்டர்கள் (வாய்பாடு I).

ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைக் குளோரினால் பதிலீடுசெய்து அமிலக் குளோரைடுகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. (வாய்பாடு. II) இரு அமில மூலக்கூறுகளின் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளிலிருந்து நீரைநீக்கி அன்ஹைட்ரைடுகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. அவற்றின் அமைப்பை வாய்பாடு. III குறிக்கிறது.

அமில ஹைட்ராக்சில் தொகுதிக்குப் பதிலாக அமினோ தொகுதி பதிலிடப்பட்டிருக்கும் சேர்மங்கள் அமைடுகளாகும். (வாய்பாடு IV).

உப்புகளின் அமைப்பை வாய்பாடு Vஆல் குறிப்பிடலாம். (இதில் Me உலோகத்தைக் குறிக்கிறது.



எனவே, ஹைட்ராக்சில் தொகுதியில் ஏற்படும் மாற்றங்களால் மட்டுமே அமிலங்களிலிருந்து இச் சேர்மங்கள் பெறப்படுகின்றன.

R – CO – தொகுதி அணுக்கள் மாறுமல் இருக்கின்றன. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியில் ஏற்படும் மாற்றங்களினால் அமிலங்களிலிருந்து பெறப்படும் சேர்மங்களை அமிலப் பெறுதிகள் என்றும் மூலக்கூறில் மாற்றமடையாதிருக்கும் பகுதியை அசைல் உறுப்பு அல்லது அமில உறுப்பு என்றும் வழங்குகிறோம்.

ஃபார்மிக் அமில உறுப்பு H – CO – ஃபார்மைல் எனவும், அசிட்டிக் அமில உறுப்பு $CH_3 – CO –$ அசிட்டைல் எனவும், புரோப்பியோனிக் அமில உறுப்பு $C_2H_5 – CO –$ புரோப்பியோனல் எனவும் பியூட்டிரிக் அமில உறுப்பு $C_3H_7 – CO –$ பியூட்டிரைல் எனவும் வழங்கப்படுகின்றன.

நிறைவுற்ற டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் (Saturated Dicarboxylic Acids)

133. டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் அமைப்பு

கீழ்க்காணும் சேர்மங்கள் நிறைவுற்ற டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகும் :

$HOOC-COOH$ — ஆக்ஸாலிக் அமிலம்

$HOOC-CH_2-COOH$ — மெலானிக் அமிலம்

$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ — சக்சினிக் அமிலம்

$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ — குளூட்டாரிக் அமிலம்

ஆக்சாலிக் அமிலத்தைத் தவிர மற்ற டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் யாவும் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களின் C_nH_{2n+2} டைகார்பாக்ஸிலிக் பெறுதிகள் எனக் கருதப்படுகின்றன ; அவற்றின் இயைபு $C_nH_{2n}(COOH)_2$ என்னும் பொதுவான வாய்பாட்டினை ஒத்திருக்கிறது.

இவ் வரிசையில் மிக முக்கியமான அமிலங்கள், வினைப்படுத் தொகுதிகளை நார்மல் கார்பன் சங்கிலித்தொடரின் முடிவுகளில் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களாகும், அதாவது $HOOC-(CH_2)_n-COOH$ என்னும் அமைப்பினையுடைய அமிலங்களாகும்.

இவ் வமிலங்களின் மூலக்கூறுகளில் மெத்திலீன் தொகுதி ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஆல்க்கைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்தால் கிளைச் சங்கிலித் தொடருடைய டை-கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களைப் பெறுகிறோம். இவ்வாறு மெலானிக் அமிலத்திலிருந்து அதன் தொடர்வரிசைச் சேர்மங்களான பல அமிலங்களைப் பெற முடியும்:

$HOOC-CH_2-COOH$
மெலானிக் அமிலம்

$CH_3-CH(COOH)-COOH$
மெத்தில்-மெலானிக் அமிலம்

$C_2H_5-CH(COOH)-COOH$
எத்தில்-மெலானிக் அமிலம்

$(CH_3)_2C(COOH)-COOH$
டைமெத்தில்-மெலானிக் அமிலம்

சக்சினிக், குளூட்டாரிக் மற்றும் பல அமிலங்களிலிருந்தும் இவ்வாறு அமிலங்களைப் பெறமுடியும்.

134. நிறைவுற்ற டை-கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் பௌதிக மற்றும் வேதிப்பண்புகள்

அட்டவணை–11 சில டை-கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் பௌதிகப் பண்புகளைத் தருகிறது.

அட்டவணை–11. சில டை-கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் பௌதிகப் பண்புகள்

அமிலம்	வாய்பாடு	நீரற்ற சேர்மத்தின் உருகுநிலை 0°C	20°-ல் 100 கி. நீரில் கரைதிறன் (கிராமில்)	முதல் அயனியாக்க மாறிலி
ஆக்சாலிக்	$HOOC-COOH$	189·5	8·6	$3·8\times10^{-2}$
மெலானிக்	$HOOC-CH_2-COOH$	130·3	73·5	$1·58\times10^{-3}$
சக்சினிக்	$HOOC-(CH_2)_2-COOH$	182·8	5·8	$6·65\times10^{-5}$
குளூட்டாரிக்	$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	97·5	63·9	$4·75\times10^{-5}$
அடிப்பிக்	$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	153	1·5	$3·71\times10^{-5}$
பிமெலிக்	$HOOC-(CH_2)_5-COOH$	105·5	5·0	$3·49\times10^{-5}$
சபேரிக்	$HOOC-(CH_2)_6-COOH$	140	0·16	$2·99\times10^{-5}$
அசிலேயிக்	$HOOC-(CH_2)_7-COOH$	107·5	0·24	$2·53\times10^{-5}$
செபேசிக்	$HOOC-(CH_2)_8-COOH$	134·5	0·10	$2·38\times10^{-5}$

நிறைவுற்ற டை-கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் படிகத் திண்மங்கள் மோனே அமிலங்களைப்போல, இரட்டைப் பஞ்சக் கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றுள்ள நிறைவுற்ற டை-அமிலங்கள் ஒற்றைப்படை எண்ணுள்ள கார்பன் அணுக்களைப்பெற்ற அமிலங்களைவிட உயர்ந்த வெப்பநிலைகளில் உருகுகின்றன. ஒற்றைப்படை அமிலங்கள், இரட்டைப்படை அமிலங்களைவிட நீரில் அதிகக் கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கின்றன. கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும்போது கரைதிறன் குறைகிறது.

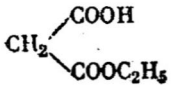
டை-அமிலங்கள் அடுத்தடுத்துச் சிதைவடைகின்றன :

$$HOOC-COOH \rightleftharpoons [HOOC-COO]^- + H^+$$

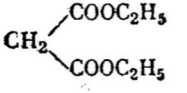
$$[HOOC-COO]^- \rightleftharpoons [OOC-COO]^{--} + H^+$$

டை அமிலங்கள் அவற்றையொத்த மோனே அமிலங்களைவிட வீரியம் மிக்கவை. ஆக்ஸாலிக் அமிலம் அதன் அயனிகளாகச் சிதையும் வினை சிறப்பானது. டை அமிலங்களின் சிதைவு வீதம் அவற்றின் மூலக்கூறு எடை அதிகரிப்புடன் குறைகிறது.

டை அமில மூலக்கூறு இரு கார்பாக்ஸில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருப்பதால், அமிலங்கள் இருவகைப் பெறுதிகளைக் கொடுக்கின்றன. நார்மல் மற்றும் அமில உப்புகளும் எஸ்ட்டர்களும்:



மோனோ-எத்தில்-மெலானேட்



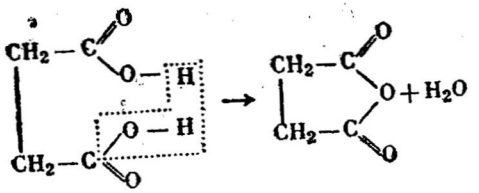
டை-எத்தில்-மெலானேட்

ஆக்ஸாலிக் அல்லது மெலானிக் அமிலத்தைச் சூடுபடுத்தினால் CO_2 வெளிப்படுகிறது:

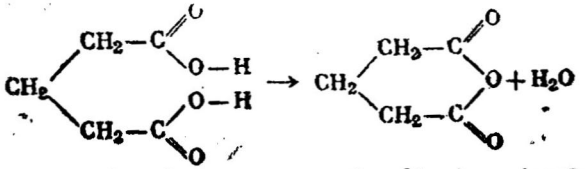
$$H\boxed{OOC}-COOH \longrightarrow HCOOH + CO_2$$

$$H\boxed{OOC}-CH_2-COOH \longrightarrow CH_3COOH + CO_2$$

நான்கு அல்லது ஐந்து கார்பன் அணுக்களையுடைய டை-அமிலங்கள் அதாவது சக்சினிக் மற்றும் குளூட்டாரிக் அமிலங்கள் சூடுபடுத்தப்படும்போது நீரை இழந்து ஒரு அக வளைய நீரிலியைக் கொடுக்கின்றன:



சக்சினிக் அமிலம் சக்சினிக் அன்ஹைட்ரைடு



குளூட்டாரிக் அமிலம் குளூட்டாரிக் அன்ஹைட்ரைடு

இவ் அன்ஹைட்ரைடுகளின் மூலக்கூறுகளில் நான்கு அல்லது ஐந்து கார்பன் அணுக்கள் உடைய சங்கிலித் தொடர் ஒரு ஆக்ஸிஜன் அணுவின் வழியாக ஒரு வளையத்தை உண்டாக்குகின்றன.

சக்சினிக் மற்றும் குளூட்டாரிக் அமிலங்கள் வளைய அன்ஹைட்ரைடுகளைக் கொடுக்கும்திறன் வான்ட்ஹாஃபின் நான்முகி அமைப்பின்மூலம் எளிதில் விளக்கப்படுகிறது. கார்பன் அணுக்

களின் கொடுக்கிணைப்பு அமைப்பில் (படம் 24 a மற்றும் b), நான்கு மற்றும் ஐந்து அணுக்களை உடைய சங்கிலித் தொடரின் முடிவுப் பிணைப்புகள் ஒன்றுக்கொன்று மிக அருகில் உள்ளன. சங்கிலித் தொடரின் முடிவில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் இருப்பின் (சக்சினிக் மற்றும் குளூட்டாரிக் அமிலங்களில் உள்ளதுபோல), ஒரு குறிப்பிட்டக் கோண அளவில் இணைதிறன் பிணைப்புகளைப் பெற்றுள்ள ஆக்ஸிஜன் எளிதில் வளையத்தை மூடிவிடுகிறது. இவ் வளையச் சேர்மங்களின் நிலைப்புத்தன்மை விரிவாக அலிசைக்ளிக் சேர்மங்களின் பகுதியில் விளக்கப்பட்டுள்ளது.

135. ஆக்சாலிக் அமிலம் (Oxalic Acid)

ஆக்சாலிக் அமிலம் (ஈத்தேன் டையாயிக் அமிலம்) HOOC—COOH, டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களில் மிகவும் எளிய அமிலம். இயற்கையில் அது பெரிதும் மலிந்துள்ளது. பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் ஆக்சலேட் HOOC—COOK கார இலைகளைப் பூண்டிலும் (sorrel), வெல்லக் காடியிலும் (oxalis) உள்ளது. கால்சியம் ஆக்சலேட் $(COO)_2$ Ca பல தாவரங்களில் உள்ளது.

இத் தொடர் வரிசையில் முதல் சேர்மமான ஆக்சாலிக் அமிலம், ஃபார்மிக் அமிலத்தைப்போல, அதன் அமைப்பு, வேதித் தன்மை ஆகியவற்றில் மற்ற அமிலங்களிலிருந்து வேறுபடுகிறது. எல்லா கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களும்-அசிட்டிக், புரொப்பியோனிக், ஸ்டியரிக் முதலியன ஹைட்ரோகார்பன்களில் ஒரு ஹைட்ரஜனை ஒரு கார்பாக்ஸில் தொகுதியினால் பதிலீடுசெய்து பெறப்பட்ட பெறுதிகளாகக் கருதப்படுகின்றன. ஆனால் ஃபார்மிக் அமிலமும், ஆக்சாலிக் அமிலமும் இவ்வரையறைக்கு ஒத்திருக்க வில்லை. ஃபார்மிக் அமிலம் ஒரு கார்பாக்ஸில் தொகுதியும், ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவும் சேர்ந்த சேர்க்கை. ஆக்ஸாலிக் அமிலம் இரு கார்பாக்ஸில் தொகுதிகள் இணைந்திருக்கும் மூலக் கூறாகும். இவ் விரு அமிலங்களின் பண்புகள் பெரிதும் ஒத்திருக்கின்றன.

ஆக்ஸாலிக் அமிலம் இருநீர் மூலக் கூறுகளுடன் படிகமாகிறது. $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$. அதனை நீரற்ற படிகங்களாகவும் பெறமுடியும்.

தீவிரமாகச் சூடுபடுத்தினால் அமிலம் சிதைகிறது :

$$HOOC-COOH \begin{cases} \longrightarrow CO_2 + HCOOH \\ \longrightarrow CO_2 + CO + H_2O \end{cases}$$

சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் அதனை சூடுபடுத்தினால், கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு, கார்பன் மானாக்ஸைடு, நீர் ஆகியவை உண்டாகின்றன.

ஆக்சாலிக் அமிலம் எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடையும், நீரையும் கொடுக்கிறது.

இவ் வமிலம் பல கரிமச் சேர்மங்களின் ஆக்சிஜனேற்ற வினை பொருளாகும். வாணிபத்துறையில் இதனைத் தயாரிப்பதற்கு மரத்தூள் காரங்களுடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. கிடைக்கும் சேர்மங்கள் காற்றிலுள்ள ஆக்சிஜனால் ஆக்சிஜனேற்றப்படுகின்றன.

ஆக்சாலிக் அமிலம் வீரியமிக்க அமிலம் : அதன் அயனியாக்க மாறிலி அசிட்டிக் அமிலத்தின் அயனியாக்க மாறிலியைவிட 2,000 மடங்கு அதிகமானது.

ஆக்சாலிக் அமிலமும், அதன் உப்புகளான ஆக்சலேட்டுகளும் கால்நடைத் தீனியாகவும் பயன்படும் கிழங்குப் பயிர்வகைச் (turnip) சாற்றில் உள்ளது. இதனைத் தொகுத்துத் தயாரிப்பதற்கு அசிட்டிக் அமிலத்திலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு குளோரினால் இடப்பெயர்ச்சி செய்து குளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் முதலில் தயாரிக்கப்படுகிறது :

$$Cl-Cl+H-CH_2COOH \longrightarrow ClCH_2COOH + HCl$$

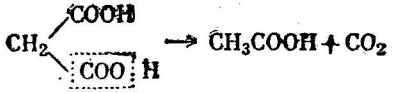
குளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் பொட்டாசியம் சயனைடுடன் வினைப்பட்டு சயனோ அசிட்டிக் அமிலத்தை உண்டாக்குகிறது:

$$ClCH_2COOH + K-CN \longrightarrow CH_2(COOH)(C\equiv N) + KCl$$

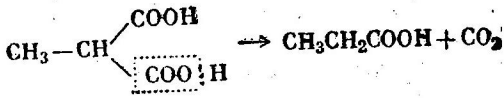
இதனை மேற்கொண்டு நீராற் பகுத்தால் மெலானிக் அமிலம் உண்டாகிறது :

$$CH_2(COOH)(C\equiv N) + 2H_2O \longrightarrow CH_2(COOH)_2 + NH_3$$

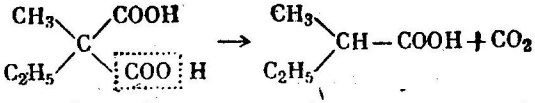
மெலானிக் அமிலத்தை அதன் உருகு நிலைக்குமேல் சூடு படுத்தினால், அது கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடை இழந்து அசிட்டிக் அமிலமாக மாறுகிறது :



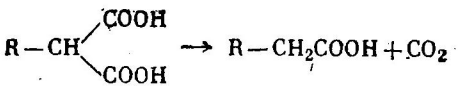
ஆல்க்கைல் மெலானிக் அமிலங்களை அவற்றின் உருகு நிலைகளுக்குமேல் சூடுபடுத்தினால் CO_2ஐ இழந்து, ஆல்க்கைல் அசிட்டிக் அமிலங்களாக மாறுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, மெத்தில் மெலானிக் அமிலம் மெத்தில் அசிட்டிக் அதாவது, புரொப்பியோனிக் அமிலமாக மாறுகிறது.

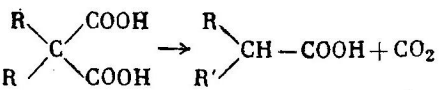


மெத்தில் எத்தில் மெலானிக் அமிலம் மெத்தில் எத்தில் அசிட்டிக் அமிலமாக, அதாவது, வெலெரிக் அமில ஐசோமராக மாற்றப்படுகிறது :



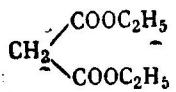
இம் மாற்றங்களைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாடுகள் மூலம் பொதுவாகக் குறிப்பிடலாம் :





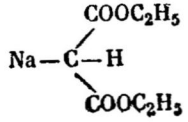
137. மெலானிக் எஸ்ட்டரின் தொகுப்புப் பயன்கள் (Syntheses involving Malonic Ester)

மெலானிக் அமிலத்தின் முக்கியமான பெறுதிகளில் எத்தில் மெலானெட் அல்லது மெலானிக் எஸ்ட்டர் ஒன்றாகும்.



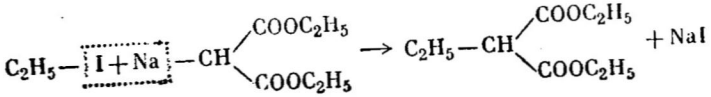
பழத்தின் மணமுடைய நீர்மமான இது 199°-ல் கொதிக்கிறது. சோதனைச்சாலையில் மெலானிக் எஸ்ட்டர் பல்வேறு தொகுப்பு வினைகளில் பயனாகிறது.

இச் சேர்மத்தின் சிறப்புத்தன்மை, இதிலுள்ள மெத்திலீன் தொகுதி ஹைட்ரஜன் சோடியத்தினால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப் பட்டு, சோடியோ மெலானிக் எஸ்ட்டரை உண்டாக்குவதாகும்.



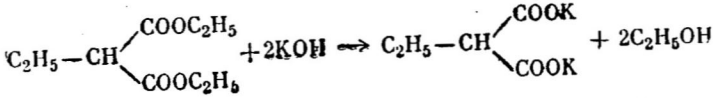
சோடியம் ஈத்தாக்ஸைடைப் பயன்படுத்தி சோடியோ மெலானிக் எஸ்ட்டர் தயாரிக்கப்படுகிறது.

ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகள் சோடியோ மெலானிக் எஸ்ட்டருடன் வினைப்பட்டு பதிலிடப்பட்ட மெலானிக் அமிலங்களின் எஸ்ட்டர் களைக் கொடுக்கிறது :



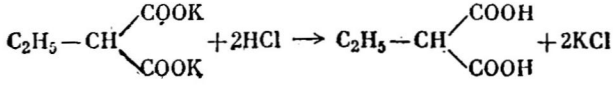
எத்தில் மெலானிக் எஸ்ட்டர்

இந்த எஸ்ட்டரைப் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடினால் காரநீராற்பகுத்து எத்தில் மெலானிக் அமிலத்தின் பொட்டா சியம் உப்பைக் கொடுக்கிறது :



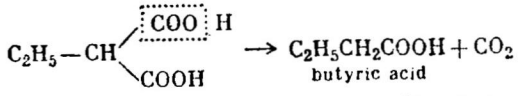
எத்தில் மெலானிக் அமிலத்தின் பொட்டாசியம் உப்பு

இவ் உப்பிலிருந்து அமிலம் எளிதில் தயாரிக்கப்படுகிறது :



எத்தில் மெலானிக் அமிலம்

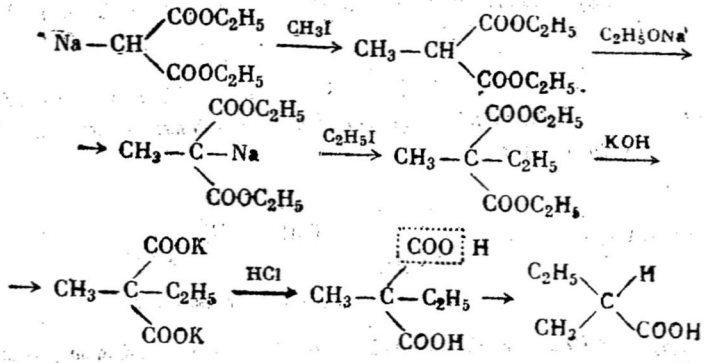
எத்தில் மெலானிக் அமிலத்தைச் சூடுபடுத்தினால் ஒரு மூலக்கூறு CO_2-ஐ இழந்து ப்யூட்டிரிக் அமிலத்தை உண்டாக்குகிறது:



ப்யூட்டிரிக் அமிலம்

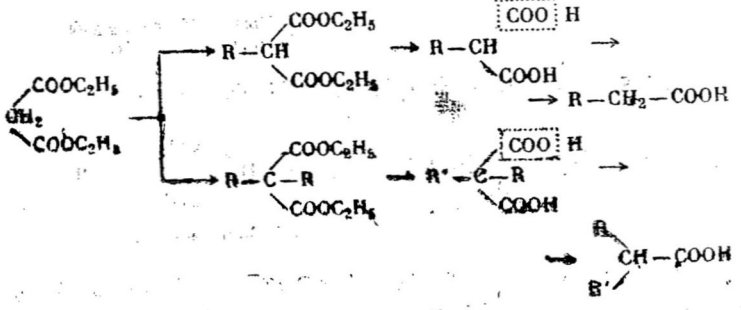
ஒற்றை பதிலிடப்பட்ட மெலானிக் எஸ்ட்டர் மூலக்கூறிலுள்ள இரண்டாவது ஹைட்ரஜன் அணுவும் ஒரு சோடியம் அணுவினால் பதிலிடப்படுகிறது. இதற்குப் பதிலாக ஒரு ஹைட்ரோகார்பன் அணுவும் சோடியம் அணுவையும் பதிலிடலாம்.

வெலெரிக் அமிலத்தின் ஒரு ஐசோமரான, மெத்தில் எத்தில் அசிட்டிக் அமிலத்தைத் தொகுத்துத் தயாரித்தல் இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக விளங்குகிறது :



மெத்தில் எத்தில் அசிட்டிக் அமிலம்

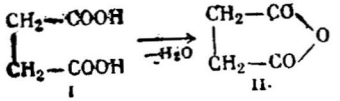
மெலானிக் எஸ்ட்டரைப் பயன்படுத்தி பதிலிடப்பட்ட அசிட்டிக் அமிலம் தயாரிக்கும் முறையைக் கீழ்க்காணும் பொதுவான சமன்பாட்டின்மூலம் குறிப்பிடலாம்.



138. சக்சினிக் அமிலம் (Succinic Acid)

சக்சினிக் அமிலம் (I) முதலில் அம்பரைக் (amber) காய்ச்சி வடித்துத் தயாரிக்கப்பட்டது. பழுப்பு நிலக்கரியிலும், பல தாவரங்களிலும் அது உள்ளது.

அதனைக் காய்ச்சி வடித்தால் சக்சினிக் அன்ஹைட்ரைடு (II) உண்டாகிறது :



சக்சினிசிக் அன்ஹைட்ரைடு

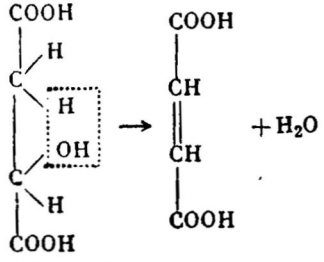
சக்சீனிக் அன்ஹைட்ரைடு : ஒரு படிகத் திண்மம் (உருகு நிலை 120°; கொதிநிலை 261°). அது நீரில் கரைகிறது. குளிர்ந்த நிலையில் அது மெதுவாக நீருடன் இணைந்து சக்சினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

நிறைவுரு டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் (Unsaturated Dicarboxylic Acids)

139. ஃப்யூமரிக் மற்றும் மலீயிக் அமிலங்கள் (Fumaric and Maleic Acids)

ஃப்யூமரிக் அமிலம் $HOOC-CH=CH-COOH$, நிறைவுரு டை கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களில் மிக எளிய அமிலமாகும். அது ஃப்யூமரியா ஆஃபிசினலிஸ் (fumaria officinalis) என்னும் கீளைச் செடியிலும் பல காளான்களிலும் உள்ளது. இதே வாய்பாட்டின் மூலம் குறிப்பிடப்படும் மலீயிக் அமிலம் தொகுத்துத் தயாரிக்கப் படுகிறது.

மேலிக் அமிலத்தைச் சூடுபடுத்தி இரு அமிலங்களும் தயாரிக்கப் படுகின்றன.



மேலிக் அமிலம்

மேலிக் அமிலத்தை மெதுவாகச் சூடுபடுத்தினால் ஃப்யூமரிக் அமிலம் சிறப்பாக உண்டாகிறது. மலீயிக் அமிலம்[1] அதிக வெப்பநிலையில் உண்டாகிறது.

[1] மலீயிக் அமிலத்தின் பெயர் மேலிக் அமிலத்திலிருந்து வந்தது.

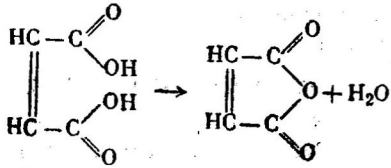
இரு அமிலங்களும் ஒரே அமைப்பினைப் பெற்றிருக்கின்றன. இது அவற்றை ஒடுக்கி சக்சினிக் அமிலம் உண்டாகும் வினையின் மூலம் உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது :

$$HOOC-CH=CH-COOH+2H \rightarrow HOOC-CH_2-CH_2-COOH$$

இவற்றின் அமைப்புகள் ஒன்றுக இருந்தாலும், இரு அமிலங்களும் பண்புகளில் பெரிதும் வேறுபடுகின்றன.

ஃபியூமரிக் அமிலம் படிகத்திண்மம். அது உருகாமல் 200°-ல் பதங்கமாகிறது. நீரில் சிறிதளவு கரைகிறது. மலீயிக் அமிலம் 130°-ல் உருகுகிறது. நீரில் நன்கு கரைகிறது. வீரியமிக்க அமிலம் இது. அது இயற்கையில் காணப்படுவதில்லை.

மலீயிக் அமிலத்தைச் சூடுபடுத்தினால் அது எளிதில் நீரை இழந்து மலீயிக் அன்ஹைட்ரைடைக் கொடுக்கிறது :



மலீயிக் அன்ஹைட்ரைடு

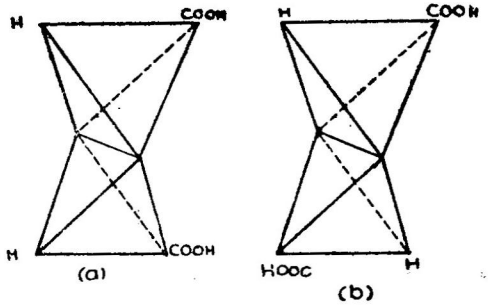
மலீயிக் அன்ஹைட்ரைடு ஊசிபோன்றப் படிகத்திண்மம் (உருகுநிலை 52·6°; கொதிநிலை 202°). நீருடன் வினைப்படுத்தினால் அது மலீயிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

ஃப்யூமரிக் அமிலத்தை 300°-க்குச் சூடுபடுத்தினால், அது நீரை இழந்து மலீயிக் அன்ஹைட்ரைடைக் கொடுக்கிறது. நீருடன் வினைப்பட்டு ஃப்யூமரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கும் ஃப்யூமரிக் அன்ஹைட்ரைடு அறியப்படவில்லை.

மலீயிக் அமிலம் நிலையற்றது; வேகமாற்றிகளின் முன்னிலையில் (அயோடின் அல்லது நைட்ரஸ் அமிலம்) அது ஃப்யூமரிக் அமிலமாக மாற்றப்படுகிறது. மலீயிக் அமிலத்தின் எரிதல் வெப்பம் ஃப்யூமரிக் அமிலத்தின் எரிதல் வெப்பத்தைவிட அதிகமாக உள்ளது; எனவே, மலீயிக் அமிலம் ஃப்யூமரிக் அமிலமாக மாற்றப்படும்போது ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது. சிறிதளவு அயோடினின் முன்னிலையில் மலீயிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் ஃப்யூமரிக் அமில எஸ்ட்டர்களாக மாற்றப்படுகின்றன.

சிறிதளவு டை ஈத்தைல் அமீனின் $(C_2H_5)_2NH$ முன்னிலையில் மலீயிக் டை மெத்திலேட், அயனி வினையின் வேகத்திலேயே,

ஃப்யூமரிக் அமில எஸ்ட்டராக மாற்றப்படுகிறது; இவ் வினையின் போது கணிசமான அளவு வெப்பம் வெளிப்படுகிறது. இவ்



படம் 50. ஃப்யூமரிக், மலீயிக் அமில ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம்
(a) மலீயிக் அமிலம் (b) ஃப்யூமரிக் அமிலம்

வெல்லா சான்றுகளும் ஃப்யூமரிக் அமிலம் குறைந்த ஆற்றல் உடையதாக இருப்பதை வெளிப்படுத்துகின்றன.

ஃப்யூமரிக் அமிலம் மலீயிக் அமிலமாக மாறும்போது ஆற்றல் உள்கொள்ளப்படுகிறது. ஃப்யூமரிக் அமிலத்தைப் புற ஊதா கதிர் வீச்சுக்கு உள்படுத்தும்போது இம் மாற்றம் நிகழ்கிறது. ஃப்யூமரிக் அமிலத்திற்கும் (படம் 50b) மலீயிக் அமிலத்திற்கும் (படம் 50a) இடையிலுள்ள தொடர்பு, குரோட்டானிக் மற்றும் ஐசோ குரோட்டானிக் அமிலங்கள் அல்லது ஒலீயிக் மற்றும் இலினோடிக் அமிலங்கள் இவற்றுக்கிடையேயுள்ளத் தொடர்பை ஒத்திருக் கிறது; அவை சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமர்கள் :

மலீயிக் அமிலம் நீரை இழந்து ஒரு அக அன்ஹைட்ரைடைக் கொடுக்கிறது; ஃப்யூமரிக் அமிலம் அன்ஹைட்ரைடுக் கொடுப்ப தில்லை. இக் கருத்துக்களிலிருந்து இவற்றின் அமைப்பு வாய்பாடுகள் நிறுவப்படுகின்றன. இரண்டு கார்பாக்ஸில் தொகுதிகளும் சிஸ் இடத்தில் இருந்தால்தான் வளைய அன்ஹைட்ரைடு உண்டாகிறது. எனவே, மலீயிக் அமிலம் சிஸ்-ஐசோமர் ஃப்யூமரிக் அமிலம் டிரான்ஸ்-ஐசோமர். இவ் வாய்பாடுகள் இவ் வமிலங்களின் மற்ற பண்புகளினால் உறுதிப்படுத்தப்படுகின்றன.

அத்தியாயம் 8

ஹாலஜனேற்றப்பட்ட அமிலங்கள்

(Halogenated Acids)

140. ஹாலஜனேற்றப்பட்ட அமிலங்களைத் தயாரிக்கும் முறையும் அவற்றின் அமைப்பும் (Structure and Preparation of Halogenated Acids)

கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களில் கார்பன் அணுவுடன் இணைந்திருக்கும் ஒன்று அல்லது பல ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஒரு ஹாலஜன் அணுவினால் பதிலிடுசெய்து ஹாலஜனேற்ற அமிலங்கள் பெறப்படுகின்றன. கீழ்க்கண்டச் சேர்மங்கள் ஹாலஜனேற்ற அமிலங்களுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகும்:

$CH_2Cl-COOH$	மோனோகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம்
$CHCl_2-COOH$	டைகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம்
CCl_3-COOH	டிரைகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம்

கிரேக்க எழுத்து வரிசையில் ஆரம்ப எழுத்துகள் இவற்றிலுள்ள ஹாலஜன் பிரதியீடுகளின் இடத்தைக் குறிக்கப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. கார்பாக்சில் தொகுதியுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் அணு α என்னும் கிரேக்க எழுத்தாலும் (alpha), பிறகு தொடர்ந்து வரும் அணுக்கள் β (beta), γ (gamma), δ (delta) முதலிய கிரேக்க எழுத்துகளால் குறிப்பிடப்படுகின்றன. இது கீழ்க்காணும் உதாரணங்களினால் விளக்கப்படுகிறது:

$\overset{\beta}{CH_3}-\overset{\alpha}{CH_2}-COOH$

புரொப்பியானிக் அமிலம்

$CH_3-CHCl-COOH$

α-குளோரோ புரொப்பியானிக் அமிலம்

CH_2Cl-CH_2-COOH

β-குளோரோ புரொப்பியானிக் அமிலம்

$\overset{\gamma}{CH_3}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CH_2}-COOH$
பியூட்டிரிக் அமிலம்

$CH_3-CH_2-CHCl-COOH$
α-குளோரோ பியூட்டிரிக் அமிலம்

$CH_3-CHCl-CH_2-COOH$
β-குளோரோ பியூட்டிரிக் அமிலம்

$CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH$
γ-குளோரோ பியூட்டிரிக் அமிலம்

அமிலங்களுடன் ஹாலஜன் நேரிடையாக வினைப்படுத்தி α ஹாலஜனேற்ற அமிலங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன:

$$CH_3-COOH+Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl-COOH+HCl$$

நிறைவுற்ற மோனே அமிலங்களின் குளோரினேற்றம் மற்றும் புரோமினேற்றம் 1868-70-ல் மார்க்கோனிகாஃப் (Markounikov) என்பவரால் ஆராயப்பட்டது. அவர் ஹாலஜன் தாங்கிகளான அயோடினின் முன்னிலையில் ஹாலஜனேற்றம் நிகழ்கிறது என்றும், இவ் வினையில் α ஹைட்ரஜன்கள் பதிலிடப்படுகின்றன என்றும் காட்டினார்.

ஹாலஜனேற்ற அயிலங்களைத் தயாரிக்க உதவும் மற்றொரு குறிப்பிடத்தக்கமுறை ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள் நிறைவுறா அமிலங்களுடன் கூடுவதாகும். இவ் வினையில் பல்பிணைப்பு கார்பாக்சில் தொகுதியை அடுத்துள்ள கார்பனுடன் பிணைக்கப் பட்டிருந்தால், கார்பாக்சில் தொகுதியினுடைய β இடத்திலுள்ள கார்பன் அணுவுடன் ஹாலஜன் கூடுகிறது:

$CH_3-CH=CH-COOH+HBr \longrightarrow CH_3-CHBr-CH_2-COOH$
குரோட்டானிக் அமிலம் — β-புரோமோ பியூட்டிரிக் அமிலம்

$CH_2=CH-COOH+HI \longrightarrow CH_2I-CH_2-COOH$
அக்ரிலிக் அமிலம் — β-அயோடோ புரொப்பியானிக் அமிலம்

பிந்திய வினையில் கூடுதல் மார்க்கோனிகாஃப் விதிப்படி நிகழவில்லை.

141. ஹாலஜனேற்ற அமிலங்களின் பண்புகள்

ஹாலஜனேற்ற அமிலங்கள் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களுக்குரிய எல்லாவினைகளிலும் ஈடுபடுகின்றன. அமில மூலக்கூறுடன் ஒரு ஹாலஜன் அணுவைச் சேர்ப்பதால் அமிலப்பண்பு அதிகரிக்கிறது: மோனேகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் அசிட்டிக் அமிலத்தைவிட வீரியமுள்ளதாயும், டைகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் மோனே குளோரோ அசிட்டிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் உள்ளதாகவும்,

ட்ரைகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் இவை எல்லாவற்றையும்விட அதிக வீரியம் உள்ளதாயும் இருக்கிறது.

இவ் வமிலங்களின் அதிகரித்த அமிலத்தன்மைக்குக் காரணம் இவற்றிலுள்ள ஹாலஜன் அணு அதனை அடுத்துள்ள அணுக்களிலிருந்து எலெக்ட்ரான்களைக் கவர்வதுடன் தூரத்திலுள்ள அணுக்களிலிருந்தும் எலெக்ட்ரான்களைக் கவர்வதாகும். எனவே, மூலக்கூறிலிருந்து புரோட்டான் எளிதில் நீக்கப்படுகிறது. அதாவது, அயனியாக்கல் ஊக்குவிக்கப்படுகிறது. α இடத்திலுள்ள ஹாலஜன் அணு இத்தகையப் பண்பை அதிகம் பெற்றுள்ளது.

கார்பாக்சில் தொகுதியிலிருந்து தூரம் அதிகரிக்க அதிகரிக்க ஹாலஜனின் எலெக்ட்ரான் கவர்தன்மையும் குறைகிறது.

	அயனியாக்க அமிலம்
α-குளோரோ ப்யூட்டிரிக் அமிலம்.....	140×10^{-5}
β-குளோரோ ப்யூட்டிரிக் அமிலம்	$8{\cdot}9 \times 10^{-5}$
γ-குளோரோ ப்யூட்டிரிக் அமிலம்.....	$2{\cdot}6 \times 10^{-5}$
ப்யூட்டிரிக் அமிலம்	$1{\cdot}55 \times 10^{-5}$

மோனோகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் தொழில்துறையில் மிகவும் முக்கியம் வாய்ந்தது. அசிட்டிக் அமிலத்தைக் குளோரினேற்றம் செய்து அது தயாரிக்கப்படுகிறது; அதன் பெருமளவு இண்டிகோ மற்றும் பல சேர்மங்களைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. மோனோகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் நிறமற்ற படிகத் திண்மம். இது காற்றில் நீர் பருகும் தன்மையுடையது. (உருகுநிலை 61·5°; கொதிநிலை 189°).

மோனோகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் மற்றும் ட்ரைகுளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் 1793-ல் முதலில் லோவிட்ஸ் (Lovits) என்பவரால் தயாரிக்கப்பட்டன.

அத்தியாயம் 9

ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள்

(Hydroxy Acids)

ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் அவற்றின் மூலக்கூறுகளில் ஆல்கஹால் ஹைட்ராக்சில் மற்றும் கார்பாக்சில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களாகும்.

கீழ்க்கண்டவை ஹைட்ராக்சி அமிலங்களுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகும்.

ஹைட்ராக்சி அசிட்டிக் அல்லது கிளைகாலிக் அமிலம்	$CH_2(OH)-COOH$
α-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அல்லது லாக்டிக் அமிலம்	$CH_3-CH(OH)-COOH$
β-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலம்	$CH_2(OH)-CH_2-COOH$
γ-ஹைட்ராக்சி ப்யூட்டிரிக் அமிலம்	$CH_2(OH)-CH_2-CH_2-COOH$

ஜெனிவா பெயரிடும் முறையில் ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் பெயர்கள். அவற்றின் பெயரில் ஆல் (ol) என்னும் முடிவுச் சொற்றொடரைச் சேர்த்து மூலக்கூறிலுள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதி குறிக்கப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, கிளைகாலிக் அமிலம் எத்தனால்-ஆயிக் அமிலம் (Ethanol-oic acid), α-மற்றும் β-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலங்கள் புரொப்பனால்-2-ஆயிக் (propanol-2-oic) புரொப்பனால்-3-ஆயிக் (propanol-3-oic) அமிலங்களென முறையே பெயரிடப்படுகின்றன. இவற்றின் பெயர்களிலிருந்து இவற்றின் அமைப்பு வாய்பாடுகள் எளிதில் பெறப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, 2-மெத்தில் புரொப்பனால்-2-ஆயிக் அமிலம் கீழ்க்கண்ட அமைப்பு வாய்பாட்டைப் பெற்றிருக்கிறது.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH)-COOH$$

2-மெத்தில் ஃப்ரூட்டனோல்-3-ஆயிக் அமிலம் கீழ்க்கண்ட அமைப்பு வாய்பாட்டினைப் பெற்றிருக்கிறது.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH(OH)-COOH$$

ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் அவற்றிலுள்ள கார்பாக்சில் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையாலும் (காரத்துவம்) ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையாலும் (கார்பாக்சில் தொகுதிகளின் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைச் சேர்க்காமல்) வகைப்படுத்தப் படுகின்றன. எனவே, மேற்கூறிய அமிலங்கள் மோனோ கார்பாக் சிலிக், மோனோ ஹைட்ராக்சி அமிலங்களாகும். ஆனால், மாலிக் அமிலம் $HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH$ ஒரு டைகார்பாக்சிலிக் மோனோ ஹைட்ராக்சி அமிலமாகும்.

142. ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைத் தயாரிக்கும் முறையும் அவற்றின் அமைப்பும் (Preparation of Hydroxy Acids and their Structure)

ஹைட்ராக்சி அமிலங்களில் ஹைட்ராக்சில் மற்றும் கார்பாக்சில் தொகுதிகள் சேர்ந்து இருப்பது இச் சேர்மங்களை ஆல்கஹால்கள் மற்றும் அமிலங்களிலிருந்துத் தயாரிப்பதைச் சாத்தியமாக்குகின்றன.

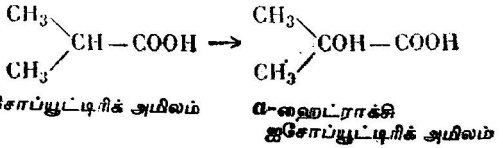
1. கிளைகால்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றம்.

$$\underset{\text{புரொப்பிலீன் கிளைகால்}}{CH_3-CHOH-CH_2OH}+O_2 \longrightarrow \underset{\text{லாக்டிக் அமிலம்}}{CH_3-CHOH-COOH}+H_2O$$

2. ஹாலஜனேற்ற அமிலங்களிலுள்ள ஒரு ஹாலஜன் அணுவை ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியினால் இடப்பெயர்ச்சி செய்தல் : ஹாலஜனேற்ற அமிலங்களை நீர் அல்லது ஒரு காரக் கரைசலுடன் கொதிக்கவைக்கும்போது இவ் வினை நிகழ்கிறது.

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

3. α-இடத்தில் மூவினைய கார்பன் அணுவைப் பெற்றி ருக்கும் அமிலங்களைப் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டினால் ஆக்ஸிஜனேற்றுதல்.

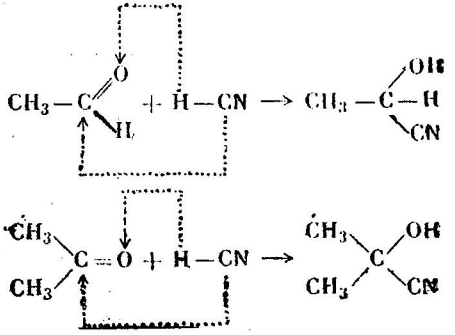


ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலம் α-ஹைட்ராக்சி ஐசோப்யூட்டிரிக் அமிலம்

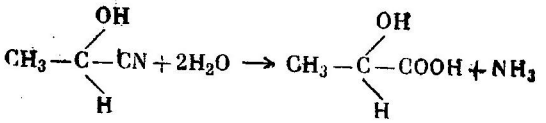
4. கொழுப்பு அமிலங்களை β-இடத்தில் ஆக்ஸிஜனேற்றுதல்.

5. ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைத் தயாரிப்பதற்கு ஒரு சிறந்த முறை அவற்றை ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களிலிருந்து பெறுதல்.

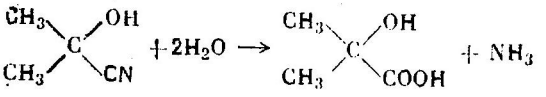
ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் ஹைட்ரஜன் சயனைடுடன் கூடுகின்றன. இவ் வினையில் ஹைட்ராக்சி நைட்ரைல்கள் (சயனோ ஹைட்ரின்கள்) உண்டாகின்றன.



பிறகு சயனோ ஹைட்ரின்களைக் காரநீராற் பகுத்தால் α-ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் உண்டாகின்றன.



லாக்டிக் அமிலம்

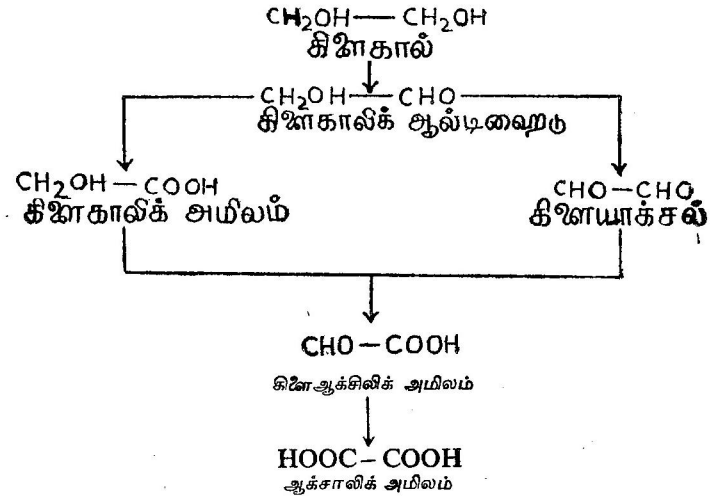


α-ஹைட்ராக்சி ஐசோப்யூட்ரிக் அமிலம்

143. பாலிஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றம் (Oxidation of Polyhydroxy Alcohols)

எத்திலீன் கிளைகால் CH_2OH-CH_2OH ஆக்ஸிஜனேற்றும் போது ஓரிணைய ஆல்கஹாலுக்குரிய ஒவ்வொரு CH_2OH தொகுதியும் ஒரு CHO ஆல்டிஹைடு தொகுதி அல்லது ஒரு COOH கார்பாக்சில் தொகுதி ஆகியவையாக ஆக்ஸிஜனேற்றப்படு

கின்றன. இதனால் உண்டாகும் சேர்மங்களின் பெயர்களும், அவற்றின் வாய்பாடுகளும் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.



கிளைகாலிக் ஆல்டிஹைடு ஒரு ஆல்டிஹைடாகவும், ஆல்கஹாலாகவும் செயல்படுகிறது; கிளைகாலிக் அமிலம் ஓர் ஆல்கஹாலாகவும், ஓர் அமிலமாகவும் விளைப்படுகிறது. கிளையாக்சாலிக் அமிலம் ஓர் ஆல்டிஹைடும் அமிலமும் சேர்ந்தது.

புரொப்பிலீன் கிளைகால் $CH_3-CH(OH)-CH_2OH$ CH_2OH மற்றும் $CH(OH)$ தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கிறது. பிந்தயத் தொகுதி ஈரிணைய ஆல்கஹால்களுக்குரியது; ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து கீட்டோன்களைக் கொடுக்கிறது. எனவே, புரொப்பிலீன் கிளைகால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து, ஆல்கஹால், ஆல்டிஹைடு அல்லது அமிலம், இவற்றுடன் கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றைக் கொடுக்கின்றது.

$$\underset{\text{புரொப்பிலீன் கிளைகால்}}{CH_3-CH(OH)-CH_2OH} \longrightarrow \underset{\substack{\text{அசிட்டால்}\\(\text{கீட்டோ ஆல்கஹால்})}}{CH_3-CO-CH_2OH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\substack{\text{மீதைல் கிளையாக்சால்}\\(\text{கீட்டோ ஆல்டிஹைடு})}}{CH_3-CO-CHO} \longrightarrow \underset{\substack{\text{பைரோரேசமிக் அமிலம்}\\(\text{கீட்டோ அமிலம்})}}{CH_3-CO-COOH}$$

கிளிசராலை ஆக்ஸிஜனேற்றும்போது உண்டாகும் ஆரம்ப சேர்மங்கள் கிளிசரிக் ஆல்டிஹைடும் டைஆக்சிஅசிட்டோனும் ஆகும்.

$$\underset{\text{கிளிசரால்}}{CH_2OH-CHOH-CH_2OH} \begin{cases} \longrightarrow \underset{\text{கிளிசரிக் ஆல்டிஹைடு}}{CH_2OH-CHOH-CHO} \\ \longrightarrow \underset{\text{டைஆக்சி அசிட்டோன்}}{CH_2OH-CO-CH_2OH} \end{cases}$$

இவ்வாறு பாலி ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றம் பல வினைகளையுடைய பல்வேறு பொருள்களைக் கொடுக்கின்றன; ஆல்டிஹைடு ஆல்கஹால்கள், கீட்டோ ஆல்கஹால்கள், கீட்டோ ஆல்டிஹைடுகள், ஆல்கஹால் அமிலங்கள் (ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள்) ஆல்டிஹைடு அமிலங்கள் முதலியன.

144. ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் பண்புகள் (Properties of Hydroxy Acids)

ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் படிகத்திண்மங்கள்; இவை நீரில் எளிதில் கரைகின்றன. அவை, அவற்றை ஒத்தக் கொழுப்பு அமிலங்களைவிட உயர்ந்த வெப்பநிலையில் உருகுகின்றன; அவற்றை விட எளிதில் நீரில் கரைகின்றன. ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் உயர்ந்த அயனியாக்க மாறிலிகளையும் பெற்றிருக்கின்றன.

ஒரு கார்பாக்சில் மற்றும் ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள அவற்றின் மூலக்கூறில் பெற்றிருப்பதால், இச் சேர்மங்கள் ஆல்கஹால்களைப் போலவோ அல்லது அமிலங்களைப் போல்வோ வினைப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, எத்தில் ஆல்கஹாலுடன் கிளைகாலிக் அமிலம் வினைப்பட்டு எத்தில் கிளைக்கொலேட்டைக் கொடுக்கிறது :

$$HO-CH_2-COOC_2H_5$$

எத்தில் கிளைக்கொலேட்

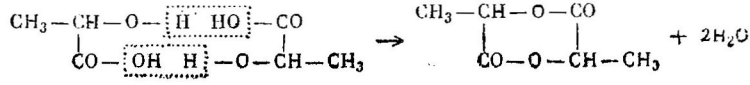
கிளைகாலிக் அமிலம் ஆல்கஹாலைப்போல வினைப்பட்டு அசிட்டிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு மற்றொரு எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கிறது:

$$CH_3CO-O-CH_2-COOH$$

அசிட்டைல் கிளைகாலிக் அமிலம்

ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள், அவற்றிலுள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதியின் இடத்தைப் பொறுத்து, மெதுவாக அல்லது எளிதில் இழந்து பல்வேறு வினைபொருள்களைக் கொடுக்கின்றன.

1. α-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைச் சூடுபடுத்தினால் அவை எளிதில் நீரை இழந்து வளைய எஸ்ட்டர்களை உண்டாக்குகின்றன. ஆறு அணுக்களைக்கொண்ட இவ் வளையங்களில் நான்கு கார்பன் அணுக்களும், இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களும் உள்ளன. இவற்றில் இரண்டு மூலக் கூறுகளில் உள்ள ஹைட்ராக்சில் மற்றும் கார்பாக்சில் தொகுதிகள் வினைப்பட்டு எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது.



லாக்டிக் அமிலம் லாக்டிக் அமிலம் லாக்டைடு

லாக்டைடுகள் படிகத்திண்மங்கள். நீருடன் கொதிக்க வைத்தால் அவை நீராற்பகுப்பு அடைந்து ஆரம்ப ஹைட்ராக்சி அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன.

2. β-ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள், சூடுபடுத்தப்பட்டால் நீரை இழந்து நிறைவுறு அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன :

$$CH_3—CHOH—CH_2—COOH \longrightarrow$$

β-ஹைட்ராக்சி ப்யூட்டிரிக் அமிலம்

$$\longrightarrow CH_3—CH=CH—COOH + H_2O$$

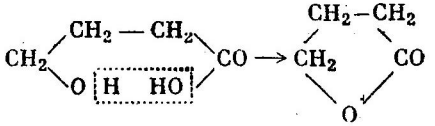
குரோட்டானிக் அமிலம்

3. γ மற்றும் δ ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் தனித்த நிலையில் மிகவும் நிலையற்றவை. அவற்றில் பெரும்பாலானவை உப்புகளாக உள்ளன. மற்ற அமிலங்கள் இவ் உப்புக்களுடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன. உ-ம் :

$$HO—CH_2—CH_2—CH_2—COONa + NCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HO—CH_2—CH_2—CH_2—COOH + NaCl$$

γ-ஹைட்ராக்சி ப்யூட்டிரிக் அமிலம்

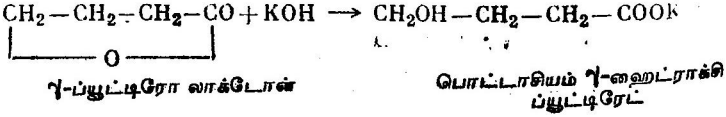
ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் உண்டானவுடன், ஹைட்ராக்சில் மற்றும் கார்பாக்சில் தொகுதிகள் அருகே உள்ளதால் அவை இணைந்து ஐந்து மற்றும் ஆறு அணுக்களை உடைய வளைய லாக்டோன்களைக் கொடுக்கின்றன :



γ-ப்யூட்டிரோ லாக்டோன்

லாக்டோன்கள் வளைய எஸ்ட்டர்கள். அவை சாதாரணமாக நீர்மங்கள் அல்லது குறைந்த உருகுநிலையை உடைய திண்மங்கள். இவற்றைச் சிதைவடையாமல் காய்ச்சி வடிக்கலாம்.

ஒரு காரம் லாக்டோன் வளையத்தைப் பிளந்து ஓர் உப்பை உண்டாக்குகிறது :



γ-ப்யூட்டிரோ லாக்டோன்

பொட்டாசியம் γ-ஹைட்ராக்சி ப்யூட்டிரேட்

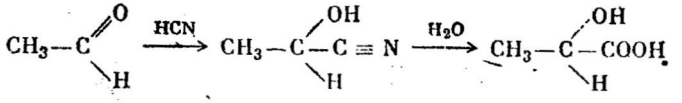
ப்யூட்டிரோ லாக்டோன் A. செயிட்செஃப் (A. Zaitsev) என்பவரால் 1873-ல் முதலில் தயாரிக்கப்பட்டது.

145. லாக்டிக் அமிலம் (Lactic Acid)

லாக்டிக் அல்லது ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலம் $CH_3-CH(OH)-COOH$, 1780-ல் ஷீலே (Scheele) என்பவரால் புளித்த பாலில் முதலில் கண்டறியப்பட்டது. ஹைட்ராக்சி புரொப்யோனிக் அமிலத்திற்கு இரண்டு ஐசோமர்கள் உள்ளன:

$CH_3-CHOH-COOH$	CH_2OH-CH_2-COOH
α-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலம்	α-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலம்

அசிட்டால்டிஹைடு மற்றும் ஹைட்ரஜன் சயனிடிலிருந்து லாக்டிக் அமிலத்தைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறை அதன் அமைப்பினை நிறுவ உதவியது.



அசிட்டால்டிஹைடு — ஹைட்ராக்சி நைட்ரைல் — லாக்டிக் அமிலம்

அசிட்டால்டிஹைடில் ஆக்சிஜன் அணு ஒரே ஒரு கார்பன் அணுவுடன் மட்டுமே பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது; எனவே, லாக்டிக் அமிலத்தில் ஹைட்ராக்சில் மட்டுமே கார்பாக்சில் தொகுதிகள் ஒரே கார்பன் அணுவுடன் இணைந்திருக்கவேண்டும். இதனால் லாக்டிக் அமிலம் α-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலம் என அறியப்படுகிறது.

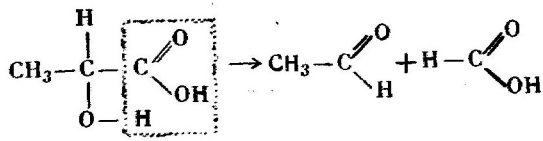
அதன் ஐசோமரான β-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலம் முதலில் உட்ஸ் என்பவரால் எதிலீன் குளோரோஹைட்ரினிலிருந்து தயாரிக்கப்பட்டது:

$$CH_2OH-CH_2Cl \xrightarrow{KCN} CH_2OH-CH_2-CN \xrightarrow{H_2O} CH_2OH-CH_2-COOH$$

லாக்டிக் அமிலத்தின் அமைப்பு வாய்பாடு $CH_3-CH(OH)-COOH$ என்பதிலிருந்து அதன் மூலக்கூறில் ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணு இருப்பது விளங்குகிறது. எனவே, இவ்வமிலத்திற்கு ஒளிச்சுழற்றும் அமைப்புகள் அறியப்பட்டுள்ளன.

வலம்சுழற்றி லாக்டிக் அமிலம் (dextro lactic acid) மற்றும் இடம்சுழற்றும் லாக்டிக் அமிலம் (laevo lactic acid) 25–26°-ல் உருகுகின்றன. இவை ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள் (optical antipodes). அதாவது, அவை தளவினைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை எதிரெதிர்த் திசைகளில் சுழற்றுகின்றன. இதைத் தவிர, ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற லாக்டிக் அமிலம் ஒன்றும் உள்ளது. பாகு போன்ற நீர்மமான இதனை மிகக் குறைந்த அழுத்தத்தில் ஆவி யாக்கினால் இது 18°-ல் உருகும் படிகங்களைக் கொடுக்கின்றது. ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றச் சுழிமாய் அமிலம் (racemic acid) D மற்றும் L லாக்டிக் அமிலங்களைச் சமஅளவு கலந்து பெறப்படு கிறது. இவ் விரு அமிலங்களின் சேர்மமாகச் சுழிமாய் அமிலம் விளங்குகிறது.

நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் லாக்டிக் அமிலம் சிதைவடைந்து அசிடால்டிஹைடையும், ஃபார்மிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது.



லாக்டிக் அமிலம் அசிட்டால்டிஹைடு ஃபார்மிக் அமிலம்

அடர்சஃல்ப்யூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் உண்டாகும் ஃபார்மிக் அமிலம் சிதைவடைந்து கார்பன்-மோனாக் ஸைடு வெளியாகிறது.

ஃபார்மிக் அமிலத்தைக்கொடுத்துச் சிதைவடையும் தன்மை α-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் தனிப்பட்டப் பண்பாகும்.

லாக்டிக் அமிலம்: தோல்பதனிடுதல், துணிகளுக்குச் சாயமிடுதல் மற்றும் பல தொழில்களில் பயனாகிறது. ஒளி சுழற்றும் தன்மை யற்ற லாக்டிக் அமிலம் சர்க்கரைப் பொருள்களைக் கொதிக்கச் செய்தும், பாலைத் தயிராக்குவதிலும், சார்மன் ஊறுகாயை (sauer-karaut) தயாரிக்கும்போதும் தாவரத் தீவனங்களை உலராமல் பாதுகாக்கும் காற்றுப்புகா குழிபதனமுறையிலும் (ensilage) தயாரிக்கப்படுகிறது. குளுக்கோஸை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் சூடுபடுத்தியும் தயாரிக்கப்படுகிறது.

இடஞ் சுழற்றும் லாக்டிக் அமிலம்: சில பாக்டீரியாக்களை நொதிக்கச்செய்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

வழஞ்சுழற்றும் லாக்டிக் அமிலம் தசைகளில் உள்ளது. அவற்றின் வளர்ச்சிக்குப் பெரிதும் உதவுகிறது. அது 1837-ல் J. லீபிக்[1] (J. Liebig) என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இதற்கு சார்கோ லாக்டிக் அமிலம் என்ற பெயரும் உண்டு.

1869-ல் விஸ்லிசினஸ் (Wislicenus) என்பவர் லாக்டிக் மற்றும் சார்கோ லாக்டிக் அமிலங்கள் ஒத்த அமைப்பினைப் பெற்றிருப் பதால் இவற்றின் ஐசோமெரிசத்திற்கு, இச் சேர்மங்களின் மூலக் கூறுகளிலுள்ள அணுக்களின் புறவெளி அமைப்பே காரணம் என்ற கருத்தை விளக்கினர். விஸ்லிசினஸின் ஆய்வுக் கட்டுரை (1873-ல் வெளியிடப்பட்டது. வான்ட்ஹாஃப்பின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் கோட்பாட்டிற்குச் சில அரிய கருத்துகளை வழங்கிற்று.

சமீப காலங்களில் ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் சரியான புறவெளி அமைப்பினை நிறுவுவதற்குப் பல பௌதிக முறைகள் உருவாக்கப்பட்டுள்ளன. நம்முடைய பெயரிடும் முறையின்படி D-லாக்டிக் அமிலம் 2ர-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலம் எனவும், L-அமிலம் 2ρ-ஹைட்ராக்சி புரொப்பியோனிக் அமிலம் எனவும் பெயரிடப்படுகின்றன.

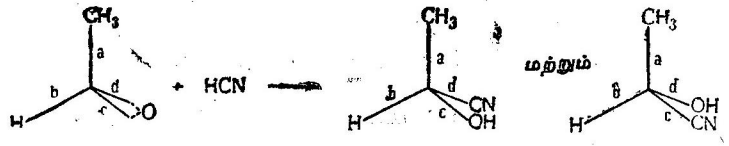
வேதியியல் தொகுப்பு முறைகளின்மூலம் ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்ற, அதாவது, D-மற்றும் L-எதிர் வடிவங்களைச் சம அளவில் பெற்றுள்ள கலவையான சுழிமாய்க் கலவையைத் தயாரிக் கப்படுகின்றன. சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைவிட மற்ற சேர்மங்களும் சோதனைச் சாலையில் ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றச் சேர்மங்களிலிருந்து இவ்வாறே தயாரிக்கப்படுகின்றன. இதற்குக் காரணம் ஒவ்வொரு எதிர்வடிவமும் சமஅளவில் உண்டாவதே யாகும்.

சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவை உடைய மூலக்கூறுகள் உண்டாகும் மூன்று முறையைக் கவனிப்போம்.

[1] ஜஸ்டஸ்வான் லீபிக் (1803-73) ஒரு தலை சிறந்த ஜெர்மன் நாட்டு வேதியியல் வல்லுநர். அவர் கெய்சன் பல்கலைக் கழகத்தில் பேராசிரியராக இருந்தார். அங்கு ஒரு ஆய்வகத்தை நிறுவினர்.

லீபிக், கார்பன் மற்றும் ஹைட்ரஜனை எடை அறிவதற்கு, சேர்மத்தைக் காப்பர் ஆக்ஸைடுடன் ஒரு நீக் குழாயில் எரித்துக் கண்டறிவதற்கு உதவும் வகையில் ஒரு உபகரணத்தை உருவாக்கினர் (1831). அவர் பல்வேறு கரிமச் சேர்மங்களின் இயைபு களையும் கண்டறிந்தார். மேலும், ஃபல்மினிக் அமில பெறுதிகளைப்பற்றிய அவரது ஆய்வுகளும் பென்ஸால்டிஹைடுபற்றி ஓலருடன் (Wohler) அவருடைய ஆய்வுக் கட்டுரையும், பென்ஸாயில் உறுப்பின் பெறுதிகளைப்பற்றிய (1832) அவருடைய ஆராய்ச்சிகள் குறிப்பிடத்தக்கவை. லீபிக், ஆல்கஹாலுடன் குளோரினின் வினையைக் கண்டறிந்தார். அசிட்டால் டிஹைடு குளோரேல் (chloral) மற்றும் குளோரோஃபாரம் ஆகியவற்றைத் தயாரித்து ஆராய்ந்தார்.

1. **கூடுதல் வினை :** அசிட்டால்டிஹைடுடன் ஹைட்ரஜன் சயனைடைச் சேர்த்தால் லாக்டிக் அமில நைட்ரைல் உண்டாகிறது:

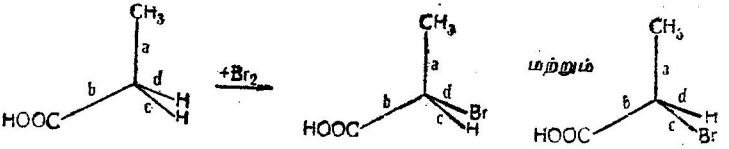


அசிட்டால்டிஹைடு

லாக்டிக் அமில நைட்ரைலின் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள்

இதனுடன், கார்பன் அணுவுடன் ஆக்சிஜன் அணுவை இணைக்கும் பிணைப்புகளில் ஒன்று பிளவடைகிறது ; பிணைப்பு d (இவ் வகையில் ஆக்சிஜன் அணு கார்பன் அணுவுடன் பிணைப்பு c-யினால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது). அல்லது பிணைப்பு c (இதில் பிணைப்பு d அப்படியே இருக்கிறது). இந்த ஒவ்வொரு வகையிலும் சீர்மையற்றக் கார்பன் அணுவை உடைய ஒரு மூலக்கூறைப் பெருகிறோம் ; ஆனால், இவ் விரு மூலக்கூறுகளும் சீர்மையற்ற சேர்மத்தையும் அதன் ஆடி உருவத்தையும்போல இருப்பதால் இம் மூலக்கூறுகள் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள் ஆகும். c மற்றும் d பிணைப்புகள் முழுதும் ஒத்திருக்கின்றன. எனவே, இவை சிதைவதும் சம அளவிலேயே சாத்தியமாகிறது. எனவே, இரண்டு எதிர் வடிவங்களும் சம அளவில் உண்டாகின்றன. இதனால் உண்டாகும் சேர்மம் ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றது.

2. **பதிலீட்டு வினை :** புரொப்பியோனிக் அமிலத்தை புரோமினேற்றம் செய்து α-புரோமோ புரொப்பியோனிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

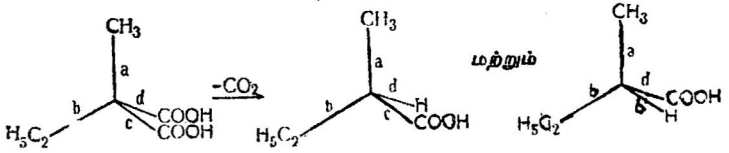


புரொப்பியோனிக் அமிலம்

α-புரோமோ புரொப்பியோனிக் அமில ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள்

புரோமின் அணு d அல்லது c பிணைப்பில் ஹைட்ரஜன் அணுவைப் பதிலீடு செய்கிறது. இரு பிணைப்புகளும் ஒத்திருக்கின்றன. ஒவ்வொரு எதிர் வடிவங்களும் சம அளவிலேயே உண்டாகின்றன.

3. **சிதைவு வினை :** மெத்தில் எத்தில் மெலானிக் அமிலம் CO_2-வை இழந்து மெத்தில் எத்தில் அசிட்டிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இவ் வகையில் ஒரு கார்பன் அணு சீர்மையற்றதாகிறது :



மெத்தில் எத்தில் மெலானிக் அமிலம்

மெத்தில் எத்தில் அசிட்டிக் அமிலத்தின் ஒளியியல் எதிர் வடிவங்கள்

c மற்றும் d பிணைப்புகளிலிருந்து CO_2 வெளியாவது சம அளவில் நிகழ்வதால் எதிர்வடிவங்கள் சம அளவுகளில் உண்டாகின்றன.

146. மேலிக் அமிலம் (Malic Acid)

மேலிக் அமிலம், அதன் வாய்பாடான $HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH$-லிருந்து சக்கினிக் அமிலத்தின் $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ பெறுதியாகக் கருதப்படுகிறது. இதன் மூலக் கூறில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியால் பதிலிடப்பட்டுள்ளது ; அது ஹைட்ராக்சி சக்சினிக் அமிலமாகும்.

மேலிக் அமிலத்தை ஒடுக்கி சக்சினிக் அமிலம் பெறப்படும் வினை இதனை உறுதிப்படுத்துகிறது :

$$\underset{\text{HO—CH—COOH}}{\overset{\text{CH}_2\text{—COOH}}{|}} + 2HI \longrightarrow \underset{\text{CH}_2\text{—COOH}}{\overset{\text{CH}_2\text{—COOH}}{|}} + I_2 + H_2O$$

சக்சினிக் அமிலம்

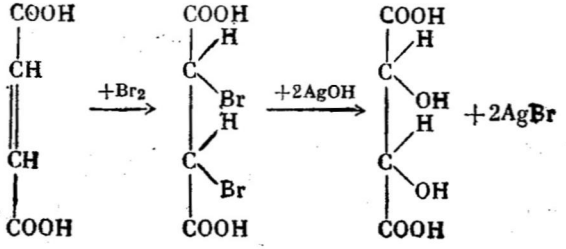
வலஞ்சுழற்றி மற்றும் இடஞ்சுழற்றி மேலிக் அமிலங்கள் 100°-ல் உருகுகின்றன; அவை ஒளிசுழற்றும் பண்புகளில் மட்டும் வேறுபடுகின்றன. ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்ற மேலிக் அமிலம் 130-131°-ல் உருகுகிறது. அது D மற்றும் L அமில மூலக்கூறுகளின் சேர்க்கையாகும். இடஞ்சுழற்றி மேலிக் அமிலம் பழுக்காத மலேபேரிக்காய்களிலும், ஆப்பிள்கள், திராட்சைப்பழச்சாறு ஆகியவற்றிலும் உள்ளது.

அதன் உருகுநிலைக்குமேல் சூடுபடுத்தினால் மேலிக் அமிலம் ஒரு மூலக்கூறு நீரை இழந்து, ஃபியூமரிக் மற்றும் மலியிக் அமிலங்களாக மாறுகிறது.

$$HOOC-\underset{OH}{CH}-\underset{H}{CH}-COOH \longrightarrow HOOC-CH=CH-COOH + H_2O$$

147. டார்ட்டாரிக் அமிலங்கள் (Tartaric Acids)

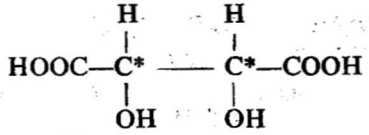
டார்ட்டாரிக் அமிலம் $C_4H_6O_6$ ஃபியூமரிக் அமிலத்திலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு பெறப்படுகிறது :



ஃபியூமரிக் அமிலம் — டைபுரோமோ சக்சினிக் அமிலம்

எனவே, இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இரண்டு ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளினால் பதிலிடப்பட்டிருக்கும் சக்சினிக் அமிலப் பெறுதியாக அது கருதப்படுகிறது. அது டைஹைட்ராக்சி சக்சினிக் அமிலமாகும்.

டார்ட்டாரிக் அமில மூலக்கூறில் இரு ஒத்த சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன:



இதனால், பல ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் உண்டாகின்றன.

1. வலஞ்சுழற்றி அல்லது (+) அல்லது D-டார்ட்டாரிக் அமிலம் வலஞ்சுழற்றும் தன்மை இரு சீர்மையற்றக் கார்பன் அணுக்களின் மொத்த வலஞ்சுழற்றும் தன்மையினால் உண்டாகிறது.

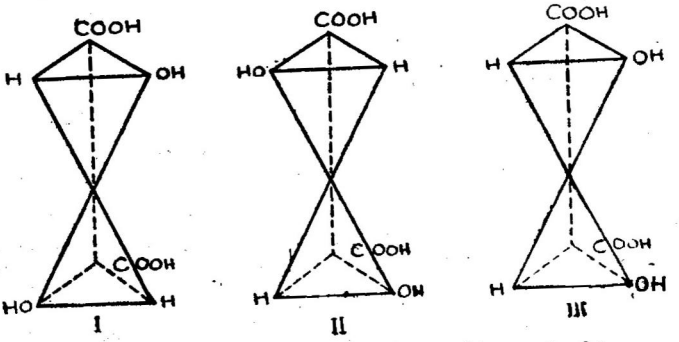
2. இடஞ்சுழற்றி அல்லது (−) அல்லது L-டார்ட்டாரிக் அமிலம் இடஞ்சுழற்றும் தன்மை இரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களின் மொத்த இடஞ்சுழற்றும் தன்மையினால் உண்டாகிறது.

3. சுழிமாய் அமிலம்: அது ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றது; D- மற்றும் L- அமிலங்களைச் சம அளவுகளில் பெற்றிருக்கிறது.

4. மீசோ டார்ட்டாரிக் அமிலம் : இதுவும் ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்றது. இதன் மூலக்கூறிலுள்ள ஒரு சீர்மையற்ற மையம், அமைப்பு மற்றும் சுழற்சியில் D அமிலத்தையும் மற்றொன்று L அமிலத்தையும் ஒத்திருப்பதால் இது உண்டாகிறது. இவ்வாறு

மூலக்கூறின் ஒரு பாதியினுடைய வலஞ்சுழற்றும் தன்மை மற்றொரு பாதியின் இடஞ்சுழற்றும் தன்மையினால் ஈடு செய்யப்படுகிறது. இதனால் மீசோ டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை ஒளி சுழற்றும் அமைப்பு களாகப் பிரிக்கமுடியாது.

டார்ட்டாரிக் அமில மூலக்கூறுகளிலுள்ள அணுக்களின் புற வெளி அமைப்பு படம் 51-ல் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

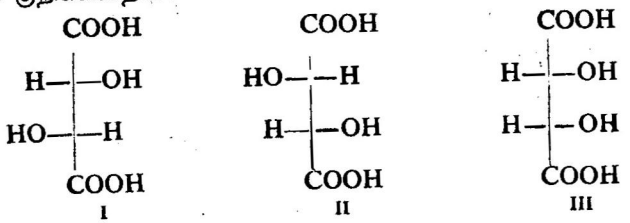


படம் 51. டார்ட்டாரிக் அமில மூலக்கூறுகளில் அணுக்களின் புறவெளி அமைப்பு

(I) D-டார்ட்டாரிக் (வலஞ்சுழற்றி) அமிலம்
(II) L-டார்ட்டாரிக் (இடஞ்சுழற்றி அமிலம்) (III) மீசோ டார்ட்டாரிக் அமிலம்

ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள டார்ட்டாரிக் அமில மூலக்கூறில் இரு கார்பன் அணுக்களுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளத் தொகுதிகளின் அமைப்பு ஒன்றாக இருத்தலை உறுதிப்படுத்துவதற்காக வரை படத்தை நான்முகிகளின் உச்சிகளின் வழியாகச் செல்லும் ஒரு கிடைத்தளத்தினால் துண்டாக்கி, பிறகு மேல் நான்முகியின் மேற் புறமாக வைத்து அதனைச் சுழற்றி, கீழே உள்ள நான்முகியின் பக்கத்தில் அதன் அடிப்பாகம் இருக்கும்படி வைக்கவேண்டும்.

ஒரு தளத்திலுள்ள டார்ட்டாரிக் அமில மூலக்கூறுகளிலுள்ள அணுக்களின் புறவெளி அமைப்பைக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாடுகளின் மூலம் காட்டலாம். இவற்றில் கோடுகள் சேரும் இடங்கள், (கோடுகள் வெட்டும் இடங்கள்) சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக் களைக் குறிக்கின்றன:



வலஞ்சுழற்றும் மற்றும் இடஞ்சுழற்றும், D-மற்றும் L-டார்ட் டாரிக் அமிலங்கள் ஒளியில் எதிர்வடிவங்களாகும்; முந்தைய சேர்மம் கரைசலில் ஒரு தள விளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வலப் புறமாகவும் பின்னது அதே கோண அளவுக்கு இடப் புறமாகவும் சுழற்றுகின்றன. இதனுடன்கூட அவை ஒன்றன்மேல் ஒன்று மேற்பொருந்த முடியாத பொருள் ஆடி உருவத் தொடர்புடையப் படிகங்களை உண்டாக்குகின்றன. இரு அமிலங்களும் 170°-ல் உருகுகின்றன.

வலஞ்சுழற்றும் டார்ட்டாரிக் அமிலம் இயற்கையில் மிகுந்து காணப்படுகிறது. அது திராட்சைப் பழச்சாற்றில் பெரிதும் உள்ளது. திராட்சைப் பழச்சாற்றை நொதிக்கும்போது அமிலம் ஆர்கால் என்னும் (argol) வீழ்ப்படிவை உண்டாக்குகிறது. இது பொட்டாசியம் அமில டார்ட்ரேட்டையும் சிறிதளவு கால்சியம் டார்ட்ரேட்டையும் பெற்றிருக்கிறது. ஆர்காலை அமிலங்களுடன் வினைப்படுத்தி டார்ட்டாரிக் அமிலம் பெறப்படுகிறது. இவ்வாறு பிரிக்கப்படும் அமிலம் பிறகு படிகமாக்கித் தூய்மைப்படுத்தப் படுகிறது. வலஞ்சுழற்றும் அமிலம் பெரிய ஒளியைச் செலுத்தும் சாய்சதுரப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. அது நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் எளிதில் கரைகிறது. டார்ட்டாரிக் அமில உப்புகளுக்கு டார்ட்ரேட்டுகள் என்று பெயர்.

பொட்டாசியம் அமில டார்ட்ரேட்

$$HOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOK$$

துணிகளுக்குச் சாயம் தோய்க்கும் மற்றும் அச்சுத் தொழில்களின் நிலை நிறுத்தியாகப் பயன்படுகிறது. இவ் உப்பு நீரில் குறைந்த கரைதிறனையும், ஆல்கஹாலில் அதைவிடக் குறைந்த கரைதிறனையும் பெற்றிருக்கிறது.

டார்ட்டார் எமிடிக் (Tartar emetic)

$$KOOC—CH(OH)—CH(OH)—COO(SbO).\ \tfrac{1}{2}H_2O$$

மருத்துவத்திலும் காலிகோ அச்சுத்தொழில் மற்றும் சாயத் தொழில் இவற்றில் நிலைநிறுத்தியாகவும் பயன்படுகிறது.

ரோஷேல் உப்புகள் (Rochelle Salts)

$$NaOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOK\cdot 4H_2O$$

மருத்துவத்திலும், ஆய்வுச்சாலைகளிலும் பயன்படுகிறது.

ஒரு காப்பர் உப்புக்கரைசலை (மயில்துத்தக் கரைசல்-காப்பர் சல்பேட் கரைசல்) டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் காரக்கரைசலுடன்

சேர்த்தால் கரையாத குப்ரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு வீழ்ப்படிவாக வேண்டும் என்று எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. மாறுக, ஓர் ஆழ்ந்த நீலநிறக்கரைசல் கிடைக்கிறது. இக் கரைசல்கள் ஆக்ஸிஜனேற்றும் பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. ஆல்டிஹைடுகள், சர்க்கரை சேர்மங்கள் போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் தன்மையுள்ள சேர்மங்களுடன் ஒரு மஞ்சள் நிற வீழ்ப்படிவாகியக் குப்ரஸ் ஹைட்ராக்ஸைடையோ (CuOH) அல்லது சிவப்பு நிற வீழ்ப்படிவாகியக் குப்ரஸ் ஆக்ஸைடையோ (Cu_2O) தோற்றுவிக்கின்றன. சோதனைச்சாலையில் பல ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கிகளைக் கண்டறிவதற்கு ஃபெலிங் கரைசல் (Fehling's solution) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இக் கரைசல் கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கப்படுகிறது. 34·6 கிராம் காப்பர் சல்பேட் ஒரு லிட்டர் நீரிலும், 177 கிராம் ரோஷேல் உப்புகளும், 60 கிராம் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடும் 1 லிட்டர் நீரிலும் கரைக்கப்படுகின்றன. இவ் விரு கரைசல்களும் பயன்படுத்துவதற்குமுன் கலக்கப்படுகின்றன. ஃபெலிங் கரணியை நீண்ட நாள்கள் வைத்திருக்க முடியாதாகையால் ஒவ்வொரு சோதனைக்கும் அது சிறிதளவு தயாரிக்கப்படுகிறது.

இடஞ்சுழற்றும் அமிலம் இயற்கையில் காணப்படவில்லை. அது முதலில் பாஸ்டரால் (Pasteur) சுழிமாய் அமிலத்திலிருந்து தயாரிக்கப்பட்டது.

D-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை அதிக அளவு சோடியம்ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் பல மணி நேரங்கள் கொதிக்கவைத்தால் சுழிமாய் அமிலத்துடன் மீசோ டார்ட்டாரிக் அமிலம் உண்டாகிறது. அதன் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் உப்பு, மற்ற டார்ட்டாரிக் அமிலங்களின் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் உப்புகளைப் போலல்லாமல் குளிர்ந்த நீரில் எளிதில் கரைகிறது. மீசோ டார்ட்டாரிக் அமிலம் 140°, அதாவது, மற்ற டார்ட்டாரிக் அமிலங்களைவிட குறைந்த வெப்பநிலையில் உருகுகிறது.

சுழிமாய் அமிலம்[1] (racemic acid) D மற்றும் L-டார்ட்டாரிக் அமிலங்களைக் கலந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. இக் கரைசல்களை அடர்பித்தால் இவை கலக்கும்போது வெப்பம் வெளியிடப்பட்டு குறைந்த கரைதிறனுடைய சுழிமாய் அமிலம் படிகங்களாகி வீழ்படிவாகிறது.

ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள டார்ட்டாரிக் அமிலங்களைப் (இவை நீரில்லாமல் படிகங்களாகின்றன) போலல்லாமல் சுழிமாய் அமிலம்

[1] நிராட்சைக் கொத்து என்னும் பொருளுடைய racemus என்னும் இலத்தின் சொல்லிலிருந்து இப் பெயர் பெறப்பட்டுள்ளது.

ஒரு ஹைட்ரேட்டாக $2C_4H_6O_6.H_2O$ என்று படிகமாகிறது. நீரற்ற அமிலம் 204°-ல் உருகுகிறது. அதன் உப்புகள் வேறு அளவு நீரைப் பெற்றுப் படிகங்களாகின்றன. D-மற்றும் L-அமில உப்புகளின் கரைதிறனிலிருந்து வேறுபட்ட கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கின்றன.

டார்ட்டாரிக் அமிலங்களின் கண்டுபிடிப்பு: 1769-ல் ஷீலே (Scheele) 'சாதாரண', அதாவது வலஞ்சுழற்றும் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை டார்ட்டாரிலிருந்து (tartar) பிரித்தெடுத்தார்; அவ் வமிலத்தைப் பெருமளவு தயாரிக்கும்போது 1822-ல் சுழிமாய் அமிலம் கிளை விளைபொருளாகக் கண்டறியப்பட்டது.

1830-ல் சுழிமாய் அமிலம் பெர்சீலியஸ் (Berzelius) என்பவரால் நன்கு ஆராயப்பட்டு அது வலஞ்சுழற்றும் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் ஐசோமர் என்ற கருத்துத் தெரிவிக்கப்பட்டது. சுழிமாய் அமிலம் வலஞ்சுழற்றும் அமிலத்திலிருந்து பல பண்புகளிலும் வேறுபடுகிறது. வலஞ்சுழற்றும் அமிலத்தைப் போலன்றி அது ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றது; அதன் படிகங்கள் வலஞ்சுழற்றும் அமிலத்தின் படிகங்களுக்கே உரித்தான சீர்மையற்ற பாகங்களைப் பெற்றிருக்கவில்லை.

சென்ற நூற்றாண்டின் நாற்பது ஆண்டுகளின் முடிவில், பாரிசில் சுக்கோல் நார்மேலில் (Ecole normale) மாணவராக இருந்த பாஸ்ட்டர் (Pasteur), ஜெர்மன் விஞ்ஞானி மிட்சர்லிச் (Mitscherlich) செய்து வந்த ஆய்வுகளினால் கவரப்பட்டார். மிட்சர்லிச் வலஞ்சுழற்றும் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் சோடியம் அம்மோனியம் உப்பு, சுழிமாய் அமிலத்தின் சோடியம் அம்மோனியம் உப்பிலிருந்து வேறுபடுகிறது என்பதை அறிந்து வெளியிட்டார். வலஞ்சுழற்றும் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் சோடியம் அம்மோனியம் உப்புக்கரைசல் தள விளைவுற்ற ஒளியில் தளத்தை வலப்புறமாகச் சுழற்றுகிறது; ஆனால், சுழிமாய் அமிலத்தின் உப்புக்கரைசல் ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்று இருக்கிறது. மிட்சர்லிச்சின் கருத்துப்படி இவ் வுப்புகளின் மற்ற எல்லாப் பண்புகளிலும், அவற்றின் படிக அமைப்பு உள்பட ஒத்திருக்கின்றன. பாஸ்ட்டரின் கருத்துப்படி தள விளைவுற்ற ஒளியில் இவ் வுப்புகள் வெவ்வேறு விளைவுகளைப் பெற்றிருப்பதற்குக் காரணம், டார்ட்டரேட் படிகங்களைப் போலன்றி, ரேசமேட் படிகங்கள் சீர்மையற்றப் பகுதிகளைப் பெற்றிராததுதான். எனவே, பாஸ்ட்டர், மிட்சர்லிச்சின் ஆய்வுகளைத் திரும்பச் செய்தார்.

அவர் ஆய்வுகள், சுழிமாய் படிகங்களைப் போலன்றி, டார்ட்டரேட் படிகங்கள் சீர்மையற்ற அணுக்களைப் பெற்றிருப்பதைத் தெளிவாக்கின. மேலும், சுழிமாய் கலவை ஒரு கரைசலிலிருந்து 28-°க்குக் குறைந்த வெப்பநிலையில் படிகமாக்கப்பட்டபோது, சீர்மையற்ற மையங்களை உடைய படிகங்களும் கிடைத்தன. ஆனால், சில படிகங்கள் மற்றவற்றின் ஆடி உருவங்களாக இருந்தன. பாஸ்ட்டர் ஒரு வகைப் படிகங்களை மற்றொரு வகையிலிருந்து கவனமாகப் பிரித்து, அவற்றின் கரைசல் எதிரெதிர் சுழற்றும் தன்மைகளைப் பெற்றிருப்பதைக் கண்டறிந்தார். அவர் இருவகைப் படிகங்களின் சமஅளவுகளைச் சேர்த்து அவற்றின் கரைசல் ஒளிசுழற்றும் தன்மையில் நடுநிலை வகிப்பதைக் கண்டறிந்தார்.

வலஞ்சுழற்றும் உப்பிலிருந்து அவர் வலஞ்சுழற்றும் அமிலத்தைப் பெற்றார். இடஞ்சுழற்றும் உப்பிலிருந்து இடஞ்சுழற்றும் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை அவர்தான் முதலில் தயாரித்தார். முடிவில், அவர் வலக்கை மற்றும் இடக்கை அமிலங்களின் அடர் கரைசல்களைக் கலந்து சுழிமாய் அமிலத்தின் வீழ்ப்படிவைப் பெற்றார்.

பிறகு, பாஸ்ட்டர் மீசோ டார்டாரிக் அமிலத்தைக் கண்டுபிடித்து சுழிமாய் கலவைகளை ஒளிசுழற்றும் ஐசோமர்களாகப் பிரிக்கும் முறைகளை உருவாக்கினார்.

எடுத்துக்காட்டாக, கால்சியம் ரசமேட் மிகக் குறைந்த கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கிறது. இதன் கரைசலுடன் செலினிடிக் நீரைச் சேர்த்தால் கரைசல் பழுப்புநிறமுள்ளதாகிறது. செலினிடிக் நீரை மற்ற டார்ட்டாரிக் அமிலங்களின் கரைசல்களுடன் சேர்த்தால் இவ்வாறு உண்டாவதில்லை.

இவையெல்லாம் சுழிமாய் அமிலம் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள அமிலங்களின் கலவை அல்ல என்றும், ஆனால், அவற்றின் ஒரு வேதிச் சேர்மம் என்றும் உறுதிப்படுத்துகின்றன.

இத்தகைய ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றச் சேர்மங்கள் சுழிமாய் சேர்மங்கள் (racemic substances) அல்லது ரசமேட்டுகள் எனப்படுகின்றன. இப் பெயர் சுழிமாய் அமிலத்திலிருந்து பெறப்பட்டிருக்கிறது. வெவ்வேறு எதிரெதிர் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய ஐசோமர்களைச் சம அளவில் பெற்று ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்று இருக்கும் சேர்மங்களில் முதலாவது இதுவேயாகும். ரசமேட் ஆவி கரைசல்கள், உருகிய நீர்மங்கள் ஆகியவை இரு ஒளிசுழற்றும் அமைப்புகளின் கலவைகளாகத் தோன்றுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, சுழிமாய் அமிலத்தின் மூலக்கூறு எடையை அதன் கரைசலின் உறைநிலைத் தாழ்வைக்கொண்டு கணக்கிடும்போது கிடைக்கும் மதிப்பு $C_4H_6O_6$ என்னும் வாய்பாட்டினை ஒத்திருக்கிறது. இவ்வாறே சுழிமாய் அமில எஸ்டர்களின் ஆவியழுத்தங்களும் ஒற்றைப்பிணைப்பு மூலக்கூறுகளையே ஒத்திருக்கின்றன. இரட்டைப்பிணைப்பு மூலக்கூறுகளை அல்ல. படிகக்கூட்டு அமைப்பில் பல்வேறு இடங்கள் இரட்டை மூலக்கூறுகளிலும் செறிவுற்று இருப்பதை X-கதிர் ஆய்வு தெள்ளிதின் புலனாக்குகிறது.

148. சுழிமாய் கலவைகளை ஒளியியல் எதிர்வடிவங்களாகப் பிரித்தல் (Resolution of Racemic Substances into Optical Antipodes)

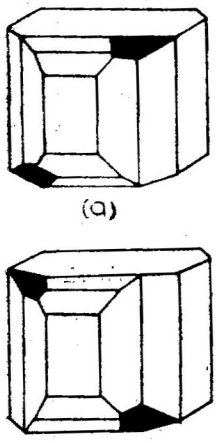
சுழிமாய் அமிலத்தை ஆராய்ந்த பாஸ்ட்டர் அவற்றை ஒளியியல் எதிர்வடிவங்களாகப் பிரிப்பதற்கு மூன்று முறைகளை உருவாக்கினார்.

1. **தானாகப் பிரிக்கும் முறை** (Spontaneous Resolution) : படிகமாகும்போது, சுழிமாய் கலவைகள் எதிர்வடிவங்களான D-மற்றும் L-ஐசோமர்களாகப் பிரிகின்றன. இவற்றை, அவற்றினுடைய தோற்றத்திலிருந்து கைகளால் பிரித்துவிடலாம்.

தானாகப் பிரியும் முறைக்கு உதாரணமாக, சோடியம் அம்மோனியம் ரசமேட்டின் படிகமாதலைக் குறிப்பிடலாம்.

$$NaOOC—CH(OH)—CH(OH)—COONH_4 \cdot 2H_2O$$

28° வெப்பநிலைக்குமேல் சுழிமாய்க்கலவைக் கரைசலிலிருந்து டிகமாக்கப்படுகிறது. 25°-க்குக் குறைந்த வெப்பநிலைகளில் D-மற்றும் L-டார்ட்டாரிக் படிகங்கள் தனித் தனியே உண்டாகின்றன. இவை வெவ்வேறு சமச் சீரற்ற உருவங்களைப் பெற்றிருப்பதால் அவை இருவகை ஹெமிஹீட்ரல் படிகங்களாகின்றன. (படம் 52) அவற்றிற்கு எதிர் வடிவங்கள் (enantiomorphous crystals) இவற்றைக் கைமுறையில் பிரிக்கலாம். அவற்றின் இயைபு கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டினால் குறிக்கப்படுகிறது.



படம் 52. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் சோடியம், அம்மோனியம் உப்புகளின் படிகங்கள் (a, b) சுழிமாய் அமிலத்தின் படிகம் (c)

$$NaOOC—CH(OH)—CH(OH)—COONH_4 \cdot 4H_2O$$

சோடியம் அம்மோனியம் ரசமேட் படிகங்கள் இரு படிகநீர் மூலக்கூறுகளைப் பெற்றிருக்கின்றன.

2. **உயிர் வேதிமுறை** (Bio-chemical Resolution): இம் முறையில் சில நுண்ணிய அங்கக உயிரினங்கள், ஒரு பொருளின் எதிர்வடிவங்களில் ஒன்றைமட்டும் சிறப்பாக அழிக்கக்கூடிய தன்மையைப் பெற்றிருக்கின்றன என்றும், இவ்வாறு அழிக்கப்படும் எதிர்வடிவம் பிராணி மற்றும் தாவரங்களில் இயற்கையில் கிடைக்கக் கூடியது என்ற கருத்தையும் அடிப்படையாகக் கொண்டு அமைந்துள்ளது. எடுத்துக் காட்டாக, பெனிஸிலியம் கிளாக்கம் காளானை (penicillium glaucum) சுழிமாய் அம்மோனியம் டார்ட்ட ரேட்டில் வளரவிட்டபொழுது D-அம்மோனியம் டார்ட்ரேட் மட்டும் L-ஐசோமரைவிட வேகமாக அழிந்துவிடுகிறது. எனவே, சுழிமாய் அமிலக் கரைசல்களில் இக் காளானை வளரவிட்டால் L-டார்ட்டாரிக் அமிலம் மட்டும் சிறிது நேரம் கழித்துத் தங்கி விடுகிறது.

3. **வேதிமுறையில் பிரித்தல்** (Chemical Resolution) சுழிமாய்க் கலவைகளைப் பிரிக்கும் இம் முறை ஒளிசுழற்றும் அமிலத்தின் எதிர் வடிவங்களின் உப்புகள் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள ஒரு காரத்துடன் வெவ்வேறு கரைதிறனைப் பெற்றுள்ளது என்ற அடிப்படையில் அமைந்துள்ளது.

சுழிமாய் அமிலத்தைச் சிங்கோனின் மூலம் (cinchonine) பிரிக்கும்முறை இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாக உள்ளது. சிங்கோனின் ஆல்க்லாய்டு வகையைச் சேர்ந்தது. இது குவினினுடன் (quinine) சேர்ந்து சிங்கோனு மரப்பட்டையில் காணப்படுகிறது. அது வலஞ்சுழற்றும் தன்மையுள்ள படிகத் திண்மம்: காரப்பண்புகளைப் பெற்றிருக்கிறது. அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு உப்புகளைக் கொடுக்கின்றது. சுழிமாய் அமிலத்தைச் சிங்கோனினுடன் வினைப்படுத்தினால் இரண்டு உப்புகள் உண்டாகின்றன; D-சிங்ககோனினுடன் D-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் ஓர் உப்பு மற்றும் D-சிங்கோனினுடன் L-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் ஓர் உப்பு ஆகியவையாகும்.

இவ் வுப்புகள் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள் அல்ல. ஏனெனில், D-சிங்கோனினுடன் D-டார்ட்டாரிக் அமில உப்பின் ஒளியியல் எதிர் வடிவம் L-சிங்கோனினுடன் L-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் உப்பாகும்:

D-அமிலம்	L-அமிலம்	D-அமிலம்	L-அமிலம்
D-காரம்	L-காரம்	D-காரம்	D-காரம்
ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள்		ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள் அல்ல	

ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் ஒத்தப்பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. அவற்றிலுள்ள ஒரே வேறுபாடு பொருள்-ஆடி உருவத் தொடர்பை அவற்றின் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே பெற்றிருக்கும் வேறுபட்ட அமைப்பாகும். அதாவது, அவை ஒளியியல் எதிர் வடிவங்கள். ஆனால், இம் முறையில் உண்டாகும் உப்புகள் எதிர் வடிவங்கள் அல்லாதலால், அவை வெவ்வேறு பண்புகளைக் குறிப்பாக வெவ்வேறு கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கவேண்டும். சிங்கோனின் L-டார்ட்டரேட் நீரில் குறைவாகக் கரைகிறது. சிங்கோனின் D-டார்ட்டரேட் நீரில் அதிகமாகக் கரைகிறது. எனவே, இவ் வுப்புகளைப் படிகமாக்குதல் முறையில் பிரிக்கலாம். அவை ஒவ்வொன்றையும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்திச் சிங்கோனின் ஒரு ஹைட்ரோகுளோரைடாகப் பிரித்து ஓர் உப்பிலிருந்து D-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தையும் L-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தையும் பெறுகிறோம்.

149. சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தல் (Asymmetric Synthesis)

ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடையச் சேர்மங்களைச் சாதாரணத் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கும்போது, பொதுவாக, நமக்குக்

கிடைக்கும் வினைபொருள்கள் சுழிமாய்க் கலவைகளாகவே இருக்கின்றன. இருப்பினும், சீர்மையற்றக் கார்பன் அணுவைப் பெற்றிராத சேர்மங்களிலிருந்து ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தி, ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய பொருளைப் பெறுவது சாத்தியமாகிறது. இதனை நிகழ்த்துவதற்கு எடுத்துக்கொண்ட பொருளை ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய ஒரு சேர்மத்துடன் பிணைத்து ஒரு வேதி வினையின்மூலம் ஒரு புதிய சீர்மையற்ற அணு கிடைத்தவுடன் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய பொருள் நீக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு, சீர்மையற்றக் கார்பன் அணுவைப் பெற்றிராத பைரோசுழிமாய் அமிலத்தில் CH_3—CO COOH, இருந்து ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய லாக்டிக் அமிலத்தைத் CH_3—CH(OH)—COOH தொகுப்பது சாத்திய மாகிறது. பைரோ சுழிமாய் அமிலத்திலிருந்தும் இயற்கையிலுள்ள இடஞ்சுழற்றி ஆல்கஹால் போர்னியாலிலிருந்தும் $C_{10}H_{17}OH$ ஓர் எஸ்ட்டர் தயாரிக்கப்படுகிறது. எஸ்ட்டரை ஒடுக்கி போர்னல் லாக்டேட்டாக மாற்றப்படுகிறது. இது மூலக்கூறில் ஒரு புதிய சீர்மையற்ற அணுவைத் தோற்றுவித்து இரண்டு சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றது; ஒரு L-போர்னல் L-லாக்டேட் மற்றும் L-போர்னல் D-லாக்டேட். இச் சேர்மங்கள் ஒளியியல் எதிர் வடிவங்கள் அல்லவாதலால் அவை உண்டாகும் வீதம் ஒன்றுக இருப்பதில்லை: பிந்தையச் சேர்மத்தைவிட முந்தையது அதிகமாக உண்டாகிறது. வினைபொருளைக் கார நீராற்பகுத்தால் சிறிதளவு இடஞ்சுழற்றும் தன்மையுள்ள லாக்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

இவற்றை ஒத்த சீர்மையற்றச் சேர்மத்தைத் தொகுக்கும் முறைகள் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய நொதிகளால் உண்டாக்கப் படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, மாண்டலிக் அமிலத்தின் சுழிமாய் எஸ்ட்டர் C_6H_5—CH(OH)—COOH லிப்பேஸ் என்னும் நொதியின் முன்னிலையில் நீராற் பகுக்கப்பட்டால் D-ஐசோமர் வேகமாக நீராற் பகுக்கப்படுகிறது. பென்சால்டிஹைடு C_6H_5CHO மற்றும் HCN இவற்றை எமல்சின் என்னும் நொதியின் முன்னிலையில் வினைப்படுத்தினால் உண்டாகும் மாண்டலோ நைட்ரைல் C_6H_5—CH (OH)—CN ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடையது. எனவே, நொதிகளின் முன்னிலையில் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய மூலக்கூறுகளைத் தொகுப்பதும் ஒரு சுழிமாய்க் கலவையிலிருந்து அவற்றைப் பெறுவதும் சாத்தியமாகிறது. ஒளிசுழற்றும் தன்மை யுடைய இயற்கை வினைபொருள்கள் உண்டாகும்பொழுது இவ் விரு வினைகளும் நிகழ்கின்றன. தாவரங்கள் D-குளுக்கோஸையும் CO_2, நீர்போன்ற ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றச் சேர்மங்களிலிருந்து ஏண்ணில் அடங்கா ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடையச் சேர்மங் களையும் தொகுப்பதை இதன்மூலம் விளக்கமுடிந்தது, ஆனால், ஒளி

சுழற்றும் தன்மையற்றச் சேர்மங்களை எடுத்துக்கொண்டால் ஆய்வுக்கூடங்களில் ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றச் சேர்மங்களே கிடைக்கின்றன. எனினும், ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய கரிமச் சேர்மங்கள் இயற்கையில் மலிந்து கிடப்பது இன்றும் ஒரு தீர்வு காணுப் பிரச்சினை ஆகும்.

சில அறிவியல் வல்லுநர்கள் இதற்கு ஒளிவேதியியல் இயற்பாடுகளைக் காரணம் காட்டினர். சில சுழிமாய்க் கலவைகள் வலது மற்றும் இடது வட்டத் தள விளைவுற்ற ஒளியின் செயலுக்கு உள்படுத்தப்பட்டபோது எதிர்வடிவங்களில் ஒன்று மற்றொன்றை விட அதிக அளவு ஒளிக்கதிர்களை உட்கொள்கிறது. இதனால் வேகமாகச் சிதைவடைகிறது. ஒளியின் செயலுக்கு உட்படும் சேர்மம் ஒளிசுழற்றும் தன்மை உடையதாகிறது. வட்டத்தள விளைவுற்ற ஒளியை எதிரெதிர் திசைகளில் பயன்படுத்தி மற்றொரு எதிர்வடிவம் சிறப்பாக உள்ள ஒரு பொருளைப் பெறுவது சாத்தியமாகிறது. வட்டத் தளவிளைவுற்றப் புற ஊதாக்கதிர்களைப் பயன்படுத்திப் பல தொகுப்பு முறைகள் நிகழ்த்தப்பட்டன. இதனால் கணிசமான அளவு ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள விளைபொருள்கள் கிடைத்தன.

இயற்கையில் உள்ள பொருள்கள் பங்கு பெறுத சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பிக்கும் முறைக்கு 'தனி சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தல்' (absolute asymmetric synthesis) எனப் பெயர். இயற்கையில் உள்ள பொருள்கள் பங்குபெறும் முறைக்கு 'சார்பு சீர்மையற்றச் சேர்மத்தைத் தொகுப்பிக்கும் முறை' (relative asymmetric synthesis) எனப்பெயர்.

சமீப காலத்தில் பல இரஷ்ய விஞ்ஞானிகள் (A. டெரென்டியாஃப், Y. கிளாபுஞவ்ஸ்கி, V. பேட்ரிகேயேஃப்) சேர்ந்து வலஞ்சுழற்றும் மற்றும் இடஞ்சுழற்றும் படிகக் கல்லின் படிகங்களின்மீது படியும் வேகமாற்றிகளைக் கொண்டு 'தனிச் சீர்மையற்ற சேர்மத்தைத் தொகுப்பித்தலை' நிகழ்த்தலாம் எனக் காட்டினர். அதாவது, இவ் வினையில் பங்குபெறும் சேர்மங்கள் இயற்கையில் உள்ள சேர்மங்களல்ல.

150. இரண்டு அல்லது பல சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களை மூலக்கூறில் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம்-டயா ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் (Diastereo isomers)

டார்ட்டாரிக் அமில மூலக்கூறில் இரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களும் சமானமானவை. பல சீர்மையற்ற அணுக்களையுடைய சேர்மங்களின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசத்தைப் பொதுவாக ஆராய்வதற்கு, இவ் வணுக்கள் ஒத்ததாக இல்லாமலிருப்பது

அவசியமாகிறது. அத்தகைய ஒரு சேர்மம் குளோரோ மேலிக் அமிலமாகும்.

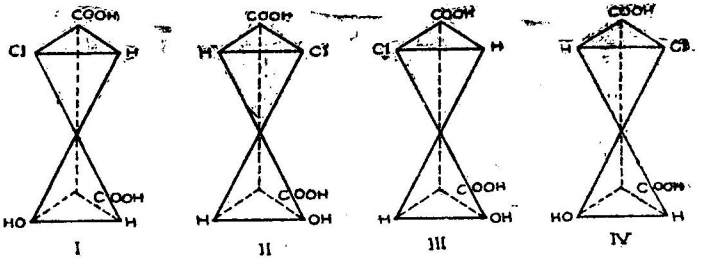
$$HOOC-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}HCl-COOH$$

அதன் மூலக்கூறிலுள்ள ஒரு சீர்மையற்றக் கார்பன் அணு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியுடனும், மற்றொன்று குளோரினுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. எனவே, அவை ஒவ்வொன்றும் தள விளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வெவ்வேறு அளவுக்குச் சுழற்ற வேண்டும்.

ஒரு சீர்மையற்ற அணுவை A என்றும் மற்றொன்றை B என்றும், D-மற்றும் L-சுழற்சியை முறையே (+), (−) எனவும் குறித்தால் குளோரோ மேலிக் அமிலத்திற்கு, இரண்டு வெவ்வேறு சுழிமாய் கலவைகளைக் கொடுக்கும் கீழ்க்கண்ட நான்கு ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் உண்டாகின்றன :

1	2	3	4
+A	−A	+A	−A
+B	−B	−B	+B
முதல் சுழிமாய் அமிலம்		இரண்டாவது சுழிமாய் அமிலம்	

இச் சுழிமாய்க் கலவைகளில் ஒன்று 145°-லும் மற்றொன்று 154°-லும் உருகுகின்றன. டார்ட்டாரிக் அமிலத்தில் சீர்மையற்ற அணுக்கள் சமானமாதலால் அமைப்புகள் மூன்றும் நான்கும் ஒன்றாகவே உள்ளன. அவை அக ஈடு செய்தல் முறையினால் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை இழந்த ஒரே மீசோ டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன.



படம் 53. குளோரோ மேலிக் அமிலங்களின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம்

I, II ஒளியியல் எதிர் வடிவங்கள் ; I, III டையா ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் ;
I, III டையா ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள்; II, IV டையா ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள்;
I, IV டையா ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள்; III, IV ஒளியியல் எதிர் வடிவங்கள்;

படம் 53 நான்கு குளோரோ மேலிக் அமிலங்களின் அமைப்புகளைக் காட்டுகிறது. அமைப்புகள் ஒன்றும், இரண்டும்,

மூன்று நான்கைப்போல, அவை ஒவ்வொன்றிலும் பொருள் ஆடி உருவத்தொடர்பு இருப்பதால் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்களாக உள்ளன. I மற்றும் III அமைப்புகளிடையே அவ் விதத் தொடர்பு இல்லை. அமைப்பு I அமைப்பு III-ன் ஆடி உருவமல்ல. இவ் வமிலங்கள் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள் அல்ல; தள வீலவுற்ற ஒளியின் தளத்தை அவை வெவ்வேறு கோணங்களுக்குச் சுழற்று கின்றன. இவ்வாறே அமைப்புகள் II-ம் IV-ம் தொடர்பு உடையவை. இவை ஒளியியல் எதிர்வடிவங்களல்ல. எனவே, டயஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் என்று வழங்கப்படுகின்றன. சிங்கோனின் D-மற்றும் L-டார்ட்டரேட்டுகளும், ஒரு ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய அமிலம் ஒரு ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய ஆல்க ஹாலுடன் உண்டாக்கும் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள் டயஸ் ஸ்டீரியோ ஐசோமெர் சேர்மங்களுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகும்.

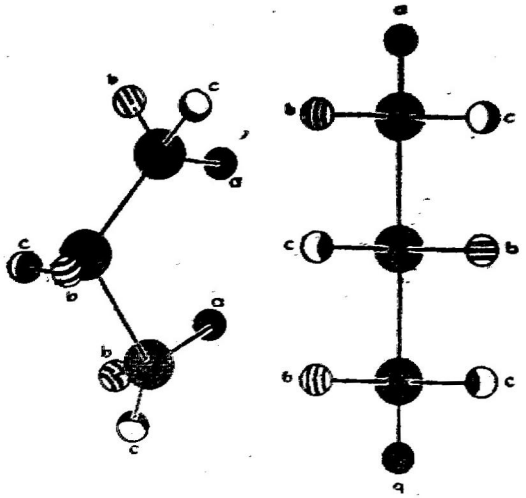
டயாஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் ஒளியியல் பண்புகள், மற்ற பௌதீகப் பண்புகளில் மட்டுமின்றி வேதிப் பண்புகளிலும் வேறு படுகின்றன. இவ் வேறுபாடுகள் மூலக்கூறிலுள்ள சீர்மையற்ற அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க அதிகரிக்கச் சிறப்பாக வெளிப்படுகின்றன.

குளோரோமேலிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறில் இரண்டு சீர்மை யற்றக் கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன. எனவே, 2^2, 4 ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் அதற்கு அறியப்பட்டுள்ளன. மூலக்கூறில் மூன்று சீர்மையற்ற அணுக்கள் இருந்தால், ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கை $2^3 = 8$ ஆகும். ஏனெனில், மூன்றுவது சீர்மையற்ற அணு முன்கூறிய நான்கு அமைப்புகள் ஒவ்வொன்றுடனும் கூடி இரண்டு வெவ்வேறு அமைப்புகளைத் தோற்றுவிக்கின்றது :

1	2	3	4	5	6	7	8
+A	—A	+A	—A	+A	—A	—A	+A
+B	—B	+B	—B	—B	+B	+B	—B
+C	—C	—C	+C	+C	—C	+C	—C
ஒளியியல் எதிர் வடிவின் முதல் இணை		ஒளியியல் எதிர் வடிவின் இரண்டாம் இணை		ஒளியியல் எதிர் வடிவின் மூன்றும் இணை		ஒளியியல் எதிர் வடிவின் நான்காம் இணை	

இந்த எட்டு (eight) ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களும் நான்கு ஒளியியல் எதிர்வடிவங்களை உண்டாக்குகின்றன. நான்கு சீர்மை யற்ற அணுக்கள் இருந்தால் ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களின் எண்ணிக்கை $2^4 = 16$ ஆகிறது. எனவே, ஒரு மூலக்கூறில் n சமான மற்றச் சீர்மையற்ற அணுக்கள் இருந்தால் ஸ்டீரியோ ஐசோமெர் களின் எண்ணிக்கை 2^n ஆகும். இதைத் தவிர $\frac{2^n}{2}$ அதாவது 2^{n-1}

கழிமாய்க் கலவைகள் சாத்தியமாகின்றன. மூலக்கூறுகளில் பல சீர்மையற்றக் கார்பன் அணுக்கள் இருந்தால் அவை புறவெளி அமைப்புகளால் குறிக்கப்படுவதில்லை. மாறாக, நீட்டிக்கொண்டிருக்கும் வாய்பாடுகள் (projection formula) பயன்படுகின்றன. இவை கீழ்க்கண்டவாறு பெறப்படுகின்றன.



படம் 54. மூலக்கூறின் மாதிரி, நீட்டிய வாய்பாடு

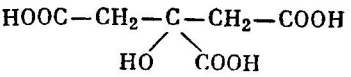
மூலக்கூறின் புறவெளி அமைப்பை ஒற்றை பிணைப்புகளைச் சுற்றிச் சுழற்றினால் சங்கிலித்தொடரிலுள்ள கார்பன் அணுக்கள் ஒரே தளத்தில் கொண்டுவரப்படுகின்றன. சங்கிலித்தொடர் ஒரு வளையத்தை உண்டாக்குகிறது. (படம் 54, இடது). நாம் சங்கிலித்தொடர் அதன் பிதுங்கிக் கொண்டிருக்கும் வளையம் நம்மைநோக்கி இருப்பதைப்போன்று அநுமானம் செய்துகொண்டு, அதே தளத்தில் அதனை நீட்டிவிட்டால் கார்பன் சங்கிலித் தொடருடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் அணுக்கள் முன்பிருந்தது போலவே தளத்தின் ஒரே பக்கத்தில் அமைகின்றன. இப்போது மூலக்கூறு காகிதத்தின் தளத்தில் நீட்டிக்கொண்டிருக்கிறது. (படம் 54, வலது)

151. சிட்ரிக் அமிலம் (Citric Acid)

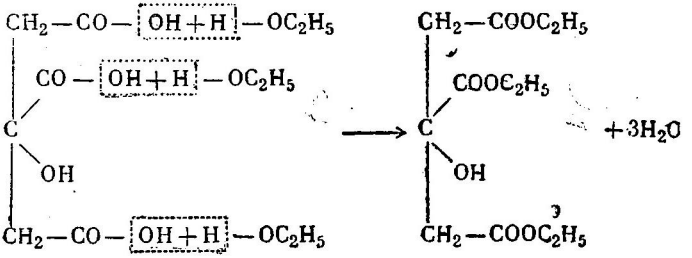
சிட்ரிக் அமிலம் $C_6H_8O_7$ பெருமளவு தாவரங்களில் உள்ளது : அது எலுமிச்சம்பழங்கள், முள்செடி வகையின் உண்ணத்தக்க பழங்கள் (goose berries), சிவப்பு வெள்ளை அல்லது மஞ்சள் நிறப்

பழங்கள் (rasp berries) திராட்சைப் பழச்சாறு முதலியவற்றில் உள்ளது. அதன் கணிசமான அளவு புகையிலைச் செடியின் இலைகளில் காணப்படுகிறது. அது பழுக்காத எலுமிச்சங்காய்களின் (இதில் 6·7% $C_6H_8O_7$ உள்ளது) சாற்றிலிருந்து அல்லது சில பாக்டீரியாக்களின் செயலினால் குளுக்கோஸை நொதிக்கச் செய்து தயாரிக்கப்படுகிறது. சிட்ரிக் அமிலம் ஒரு படிகநீர் மூலக்கூறுடன் கூடிய ஹைட்ரேட்டாக உள்ளது. நீரற்ற நிலையிலும் அது இருக்கிறது. ஹைட்ரேட் 70°-ல் உருகுகிறது; நீரற்ற அமிலம் 153°-ல் உருகுகிறது. சிட்ரிக் அமிலம் நீரில் எளிதில் கரைகிறது.

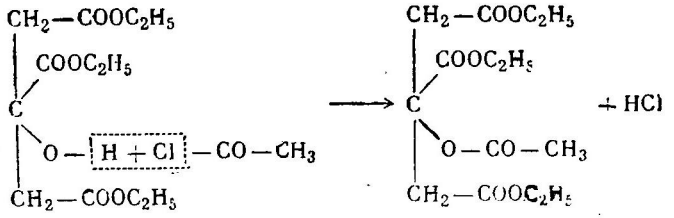
அமிலத்தின் அமைப்பு கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டின்மூலம் குறிக்கப்படுகிறது :



அதன் அமைப்பு அதனைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறையினால் உறுதிப்படுத்தப்பட்டாலும், அமிலத்தில் மூன்று கார்பாக்சில் தொகுதி இருப்பது, அது மூன்று ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகளுடன் வினைப்பட்டு ஓர் எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கும் வினையினாலும் தெளிவாக்கப்படுகிறது :



சிட்ரிக் அமில மூலக்கூறில் ஓர் ஆல்கஹால் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இருப்பது, அதனுடைய எஸ்ட்டர் அசிட்டிக் அமிலத்தின் குளோரைடுடன் ஓர் ஆல்கஹாலைப்போல் வினைப்பட்டு மற்றொரு எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கும் வினையின் மூலம் புலனாகிறது :

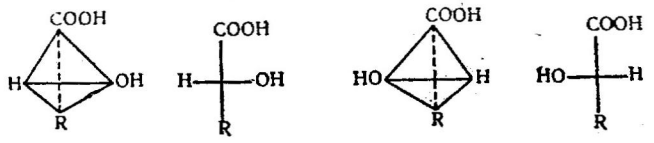


சிட்ரிக் அமில உப்புகளில் கால்சியம் சிட்ரேட் முக்கியமானது. அது சூடான நீரைவிடக் குளிர்ந்த நீரில் நன்கு கரைகிறது.

சிட்ரிக் அமிலம் மிட்டாய்கள் தயாரிக்கும் தொழிற்சாலையிலும், புகைப்படத் தொழிலிலும், இரத்தத்தைச் சேமிப்பதற்கும் பயன்படுகிறது.

152. α-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் (Stereoisomerism of α-Hydroxy Acids)

பெரும்பாலான ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் மூலக்கூறுகள் ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் சீர்மையற்ற ஒரு கார்பன் அணுவைப் பெற்றிருக்கின்றன. ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் அமைப்புக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கப்படுகிறது:



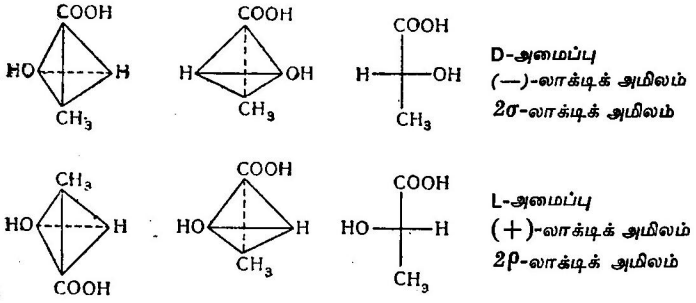
D-அமைப்பு L-அமைப்பு

L-α ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் 2σ-ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் எனவும், D-αஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் 2ρ-ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள் எனவும் வழங்கப்படுகின்றன.

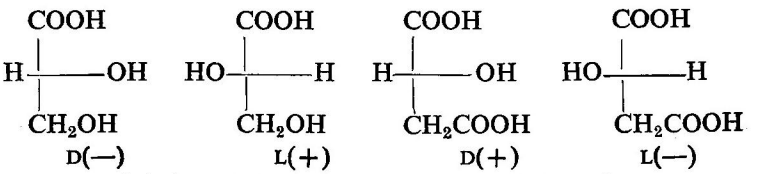
ρ மற்றும் σ குறியீடுகள், D மற்றும் L வகைகள், சுழற்சிக் குறியீடுகளான, (+) மற்றும் (—) ஒன்றையொன்று சார்ந்திருக்கவில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, D (—) ρ-லாக்டிக் அமிலத்தில் அவை ஒன்றுகவே குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன. இவற்றைப் பயன்படுத்துவதில் உள்ள வேறுபாடு, D மற்றும் L α-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் குடும்பத்தைக் குறிப்பதற்கும், ρ மற்றும் σ பொதுவாக, மூலக்கூறுகளின் பெயர்களுக்கேற்ப அவற்றின் புறவெளி அமைப்புகளை எடுத்துக்காட்டுவதற்குப் பயன்படுகின்றன.

D மற்றும் L குறியீடுகள் இவ் வகையில், இவ் வமிலங்கள் அல்லது அவற்றின் பெறுதிகள் தள விளைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை அவை எத் திசையில் சுழற்றுகின்றன என்று காட்டுவதில்லை. ஆனால், சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் தொகுதிகளின் சார்ந்த புறவெளி அமைப்பினை மட்டும் காட்டுகின்றன.

எனவே, லாக்டிக் அமிலத்திற்குக் கீழ்க்கண்ட அமைப்புகள் உள்ளன :

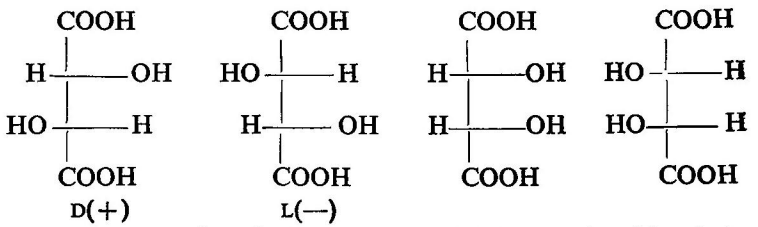


நீட்டிய வாய்பாட்டைப் பெற உதவும் புறவெளி அமைப்பின் அடிப்படையை ஆராய்தல் வேண்டும். நீட்டிய வாய்பாட்டின் விதிப்படி (projection rule) படுக்கைக்கோடு (H—OH) புறவெளி அமைப்பில், வரைபடத்தின் தளத்திற்கு முன்னுல் நான்முகி விளிம்பைக் குறிப்பிடுகிறது:



கிளிசரிக் அமிலம் மேலிக் அமிலம்

டார்ட்டாரிக் அமிலங்களின் நீட்டிய வாய்பாடுகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன :

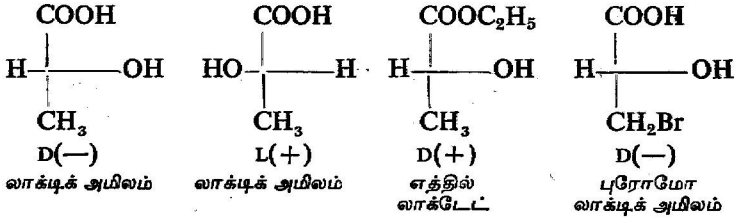


டார்ட்டாரிக் அமிலங்கள் i-மீசோ டார்ட்டாரிக் அமிலம்

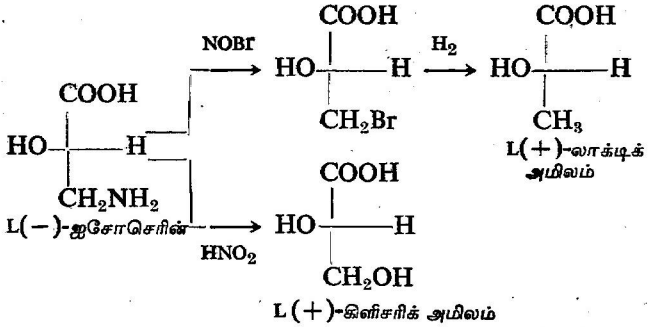
எனவே, சீர்மையற்றக் கார்பன் அணுவின்[1] பிணைப்புகளைப் பாதிக் காதவாறு, ஆரம்பப் பொருளை ஒரு வேதி மாற்றத்திற்கு உள்

[1] P. வால்டன் (P. Walden) என்பவர் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் பிணைப்புகள் பங்குபெறும் வினைகளில் அமைப்புமாற்றம் எப்பொழுதும் உண்டாகிறது என்று காட்டினர். (இதற்கு 'வால்டன் இடவல மாற்றம்' எனப் பெயர்).

படுத்தும்போது (D அல்லது L) குறியீடு மாறுதிருக்கிறது. ஆனால் (+அல்லது −) குறியீடுகள் மாறிவிடுகின்றன.



ஆய்வுகளின்மூலம் (+) லாக்டிக் அமிலம் மற்றும் (+) கிளிசரிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறுகள் ஒரே அமைப்பினைப் பெற்றிருப்பது நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது: (+) கிளிசரிக் அமிலத்தைப் போலவே L-அமைப்பினைப் பெற்றுள்ள (−) ஐசோசெரினிலிருந்தே (isoserine) இரு அமிலங்களும் பெறப்படுகின்றன:



L (−) ஐசோசெரின் இயற்கையிலுள்ள (−) மேலிக் அமிலத்திலிருந்து தயாரிக்கப்படுவதால் மேலிக் அமிலமும் அதே L-அமைப்பினைப் பெற்றிருக்கவேண்டும் என்பது புலனாகிறது.

அத்தியாயம் 10

ஆல்டிஹைடோ மற்றும் கீட்டோ அமிலங்கள்

(Aldehydo And Keto Acids)

153. ஆல்டிஹைடோ மற்றும் கீட்டோ அமிலங்களின் அமைப்பு சில மாதிரி அமிலங்கள். (Structure of Aldehydo and Keto Acids. Some Representative Acids)

ஆல்டிஹைடோ மற்றும் கீட்டோ அமிலங்கள் அவற்றின் மூலக்கூறுகளில் கார்பாக்சில் தொகுதியும் முறையே ஓர் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன் தொகுதியும் உள்ள சேர்மங்கள்.

இவ் வமிலங்களுக்குச் சில எடுத்துக்காட்டுகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன :

கிளையாக்சிலிக் அமிலம் (எத்தனலிக் அமிலம்) $H—CO—COOH$

பைரோரெசமிக் (புரோப்பனோயிக்) அமிலம் $CH_3—CO—COOH$

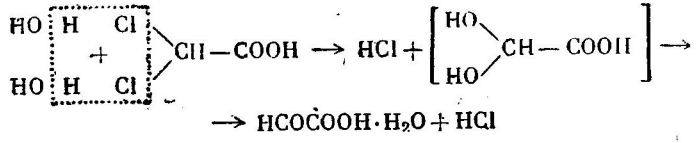
அசிட்டோஅசிட்டிக் (ப்யூட்டனோன்-3-ஆயிக்) அமிலம் $CH_3—CO—CH_2—COOH$

லெவுலினிக் அமிலம் (பென்டனோன்-4-ஆயிக்) அமிலம் $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$

பைரோரெசமிக் அமிலம் ஒரு α-கீட்டோ அமிலம்; அசிட்டோ அசிடிக் அமிலம் ஒரு β-கீட்டோ அமிலம், லெவுலினிக் அமிலம் ஒரு γ-கீட்டோ அமிலம்.

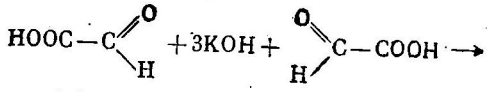
கிளையாக்சிலிக் அமிலம் : $H—CO—COOH·H_2O$ கனியாத காய்களில் உள்ளது. பழம் கனிய ஆரம்பித்தவுடன் மறைந்து விடுகிறது. கிளையாக்சிலிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறு ஒரு நீர்மூலக் கூறுடன் உறுதியாகப் பிணைக்கப்பட்டிருப்பதால், இவ் வமிலம் ஓர் ஆல்டிஹைடு ஹைட்ரேட் எனக் கருதப்படுகிறது. டைகுளோரோ

அசிட்டிக் அமிலத்தை நீரில் கொதிக்கவைத்து இவ் வமிலம் தயாரிக்கப்படும் முறை அதன் அமைப்பினை எடுத்துக்காட்டுகிறது :



$$\longrightarrow HCOCOOH \cdot H_2O + HCl$$

சாதாரண சூழ்நிலைகளில் கிளையாக்சிலிக் அமிலம் பாகுபோன்ற நீர்மம். காரக் கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்தால், அது கிளைகாலிக் மற்றும் ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் உப்புகளாக மாற்றப்படுகிறது :

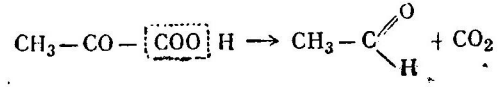


$$\longrightarrow KOOC-CH_2OH + KOOC-COOK + 3H_2O$$

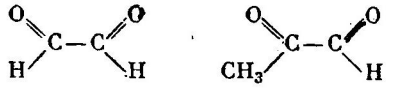
கிளைக்கொலேட் ஆக்சலேட்

இவ் வினையில் ஓர் அமிலத்தின் ஆல்டிஹைடு தொகுதி ஒடுக்கமடைகிறது; மற்றொன்றின் ஆல்டிஹைடு தொகுதி ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது (கேனிசாரோ வினை).

பைரோரெசமிக் அமிலம் $CH_3-CO-COOH$ ரெசமிக் அமிலத்தை உயர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடித்துத் தயாரிக்கப்படுகிறது. அசிட்டிக் அமிலத்தைப் போன்ற மணமுடைய நீர்மம் (உருகுநிலை 13·6°; கொதிநிலை 165°). பைரோ ரெசமிக் அமிலம் ஆல்கஹால் நொதித்தலின்போது வினைபொருளாகக் கிடைக்கிறது; கார்பாக்சிலேஸ் (carboxylase) என்னும் நொதி (சைமேஸ் என்னும் காளானின் பகுதிப்பொருள்) அதனை அசிட்டால் டி ஹைடாகவும், கார்பன்-டை-ஆக்சைடாகவும் சிதைக்கிறது :



பைரோரெசமிக் அமிலத்திற்குரிய ஆல்டிஹைடு மெத்தில் கிளையாக்சால் (methyl-glyoxal) என்பதாகும். இது கிளையாக்சாலின் (glyoxal) மெத்தில் பெறுதியாகக் கருதப்படுகிறது :



கிளையாக்சால் மெத்தில் கிளையாக்சால்

மெத்தில் கிளையாக்சால் காரநெடியுடைய எண்ணெய் போன்ற நீர்மம்; அது எளிதில் பாலிமராகிறது. காரங்களுடன் நீராற் பகுக்கப்பட்டு லாக்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது :

$$CH_3-CO-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + H_2O \xrightarrow{KOH} CH_3-CH(OH)-COOH$$

இவ் வினையில் கீட்டோன் தொகுதி ஒடுக்கமடைகிறது. ஆல்டிஹைடு தொகுதி ஏற்றமடைகிறது.

அசிட்டோ அசிட்டிக் அமிலம் $CH_3-CO-CH_2-COOH$ தனித்த நிலையில் பாகு போன்ற நீர்மம். மற்ற β-கீட்டோ அமிலங்களைப்போல அது நிலையற்றது. சிறிதளவு சூடுபடுத்தினலும் அது கார்பன்-டை-ஆக்சைடை வெளியேற்றிச் சிதைவடைகிறது :

$$CH_3-CO-CH_2-\boxed{COO}H \longrightarrow CH_3-CO-CH_3 + CO_2$$

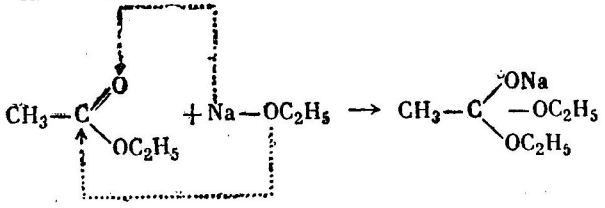
அசிட்டோ அசிடிக் அமிலம் அசிட்டோன்

154. அசிட்டோ அசிடிக் எஸ்ட்டர் (Acetoacetic Ester)

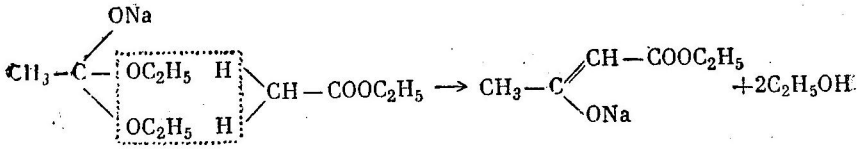
எத்தில் அசிட்டோ அசிட்டேட், $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$ இது கீட்டோ அமிலங்களின் மிக முக்கியமானப் பெறுதியாகும். கரிம வேதியியலில் பல தொகுப்பு வினைகளில் அதன் பங்கு இன்றி யமையாதது.

அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர், இனிய பழத்தின் மணமுடைய நீர்மம்; அது 180°-ல் கொதிக்கிறது. ஆனல், இவ் வெப்ப நிலையில் சிறிது சிதைவடைகிறது : இதனல் அது குறைந்த அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்துத் தூய்மையாக்கப்படுகிறது. அது நீரில் குறைந்த கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கிறது. அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரைத் தயாரிக்கும்முறை.

சோடியத்தை எத்தில் அசிட்டேட்டுடன் வினைப்படுத்தி அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் தயாரிக்கப்படுகிறது. இவ் வினைக்கு பல வழிமுறைகள் அளிக்கப்பட்டுள்ளன. அவற்றில் ஒன்றான கிளைசன் (claisen) வினை வழிமுறைப்படி, எத்தில் ஆல்கஹாலில் இருந்து உண்டாகும் சோடியம் ஆல்கஹலேட் எஸ்ட்டர் மூலக் கூறுடன் இணைகிறது.

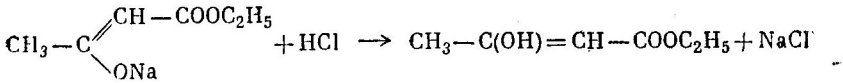


கூடுதல் வினைபொருள் இரண்டாவது எஸ்ட்டர் மூலக்கூறுடன் வினைப்பட்டு இரு ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகளை இழக்கிறது :

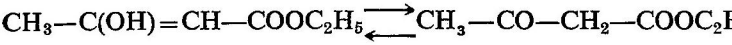


ஆல்கஹால் மீண்டும் ஆல்கஹலேட்டைக் கொடுக்கிறது. இது மீண்டும் எத்தில் அசிட்டேட்டுடன் வினைப்படுகிறது.

இவ் வினையில் எத்தில் ஹைட்ராக்சி குரோட்டனேட்டில் சோடியம் பெறுதி உண்டாகிறது. இது ஓர் அமிலத்துடன் வினைப் பட்டால் தனித்த நிலையில் மீண்டும் பெறப்படுகிறது.

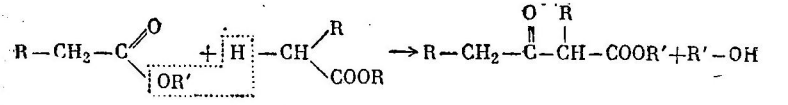


இது அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டராக ஐசோமராகிறது.



எத்தில் ப்யூட்டீன்-2-ஆல்-3-ஏட் எத்தில் ப்யூட்டனோன்-3-ஏட்

கார்பாக்சில் தொகுதியை அடுத்து CH_2 தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் மற்ற அமிலங்களின் எஸ்ட்டர்களும் இச் சுறுக்க வினைக்கு உட்படுகின்றன. இந்த CH_2 தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் சுறுக்க வினையை ஏற்படுத்தி β-கீட்டோ அமிலப் பெறுதி களைக் கொடுக்கின்றன :



இரட்டைப் பிணைப்பினுல் பிணைக்கப்பட்டுள்ள கார்பன் அணுவுடன் (ene) ஹைட்ராக்சில் தொகுதி (ol) இணைந்திருக்கும் சேர்மங்கள் ஈனல்கள் (enols) எனப்படுகின்றன. இவ் வேதிய அமைப்பு பல சிறப்புத் தன்மைகளைப் பெற்றிருக்கிறது.

அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரின் அமைப்பு : அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரின் அமைப்பு வேதியியல் வல்லுநர்களிடையே பல ஆண்டுகளுக்கு ஒரு பெரும் பிரச்சினையாக இருந்தது. சிலர் அதனை எத்தில் அசிட்டோ அசிடேட் (I) என்றும், இன்னும் சிலர்

அது ஹைட்ராக்சி குரோட்டானிக் அமிலத்தின் (II) எஸ்ட்டர் என்றும் கருதினர்:

$$\underset{\text{I}}{CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5} \qquad \underset{\text{II}}{CH_3—\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH—COOC_2H_5}$$

முதல் வாய்பாடு சாதாரண அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரை, எஸ்ட்டர்கள் மற்றும் கீட்டோன்களின் வகையைச் சார்ந்ததாகக் குறிப்பிடுகிறது; இரண்டாவது வாய்பாட்டின்படி அது ஓர் எஸ்ட்டராகவும், நிறைவுறு ஆல்கஹாலாகவும் செயல்படுகிறது.

சில வினைகளில் சாதாரண அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் அசிட்டோ அசிட்டிக் அமிலத்தின் எத்தில் எஸ்ட்டராகச் செயல்படுகிறது. எடுத்துக் காட்டாக, மற்ற கீட்டோன்களைப்போல, அது சோடியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைட் மற்றும் ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுகிறது. ஆனால், மற்ற வினைகளில் அது ஹைட்ராக்சி குரோட்டானிக் அமிலத்தின் எத்தில் எஸ்ட்டராக வினைப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சில சூழ்நிலைகளில் அசிட்டைல் குளோரைடுடன் வினைப்பட்டு, ஆக்சிஜனுடன் அமில உறுப்பு பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஒரு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C—O—\boxed{H+Cl}—CO—CH_3 \\ \| \\ CH—COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C—O—CO—CH_3 + HCl \\ \| \\ CH—COOC_2H_5 \end{array}$$

ஒரு நிறைவுறுச் சேர்மமாக, அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர், புரோமினுடன் வினைப்படுகிறது. ஓர் இரட்டைப் பிணைப்புடன் ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இணைக்கப்பட்டுள்ள ஓர் ஆல்கஹால் சேர்மமாக அது வினைப்பட்டு, ஃபெர்ரிக் குளோரைடுடன் ஆழ்ந்த ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. (இவ் வினை ஈனல்களுக்குரிய சிறப்பு வினையாகும்). இவ்வாறு சாதாரண அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் ஒரு கீட்டோனாகவும், ஓர் ஈனலாகவும் வினைப்படுகிறது.

எண்ணிலடங்கா ஆய்வுகளின்மூலம் அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் I (கீட்டோன் அமைப்பு) மற்றும் II (ஈனல் அமைப்பு) ஆகிய இரு ஐசோமெர்களின் கலவை என்பது காட்டப்பட்டுள்ளது. அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரின் நீர்க்கரைசலுடன் சில துளிகள் ஃபெர்ரிக் குளோரைடைச் சேர்த்தால் ஐசோமெரின் ஈனல் அமைப்பு ஆழ்ந்த ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. பிறகு

புரோமின் நீரை சொட்டுச் சொட்டாக இதனுடன் சேர்த்தால் ஈனல் அமைப்பு ஒரு புரோமின் பெறுதியாக மாறி, ஊதா நிறம் மறைந்து விடுகிறது. இருப்பினும், சிறிது நேரம் கழித்து ஊதா நிறம் மீண்டும் தோன்றுகிறது. பாதிக்கப்பட்ட சமநிலை மீண்டு, கீட்டோ அமைப்பு பகுதியளவு ஈனல் அமைப்பாக மாறுவதே இதற்குக் காரணம். மேலும், புரோமினை இதனுடன் சேர்த்தால் ஈனல் அமைப்பு புரோமின் பெறுதியாக மாற்றப்படுகிறது. இவ்வாறு அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் முழுவதையும் ஈனல் அமைப்பாக வினைப்படும்படி செய்யலாம். மாறாக, கீட்டோ அமைப்புடன் வினைப்படும் தன்மையுள்ள $NaHSO_3$ உடன் இதனை வினைப்படுத்தினால் எஸ்ட்டர் முழுவதையும் கீட்டோனாக வினைப் படும்படிச் செய்யலாம்.

சோடியம் அல்லது சோடியம் ஈத்தாக்ஸைடை அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டருடன் வினைப்படுத்தினால் அதன் மூலக்கூறிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு சோடியத்தினால் பதிலிடப்படுகிறது. கிடைக்கும் வினைபொருள் சோடியோ-அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டராகும் :

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 + C_2H_5ONa \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

சோடியோ அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால், நீரில் குறைந்த அளவு கரையும், அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரின் ஈனல் வகை இப்போது பிரிக்கப்படுகிறது :

$$CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 + NaCl$$

வேதிவினைகளின் வேகம், ஈனல் அமைப்புக் கீட்டோன் அமைப்பாக மாற்றப்படும் ஐசோமெர் மாற்றத்தின் வேகம் உள்பட, வெப்பநிலை குறையும்போது வெகுவாகக் குறைக்கப்படு கிறது. எனவே, பின்கூறிய சோதனையை அதிக அளவு குளிர்ந்த நிலையில் நிகழ்த்தினால், அநேகமாக முழுவதும் தூயநிலையில் ஈனல் அமைப்புப் பெறப்படுகிறது. இது -78°-ல் திண்மமாகாத எண்ணெயாகக் கிடைக்கிறது. அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரின் ஈனல் அமைப்பு, அதாவது, ஹைட்ராக்சி குரோட்டானிக்

அமிலத்தின் எஸ்ட்டர், கீட்டோ அமைப்பைப் போலன்றி, காரங்களுடன் எளிதில் வினைப்படுகிறது; புரோமினுடன் கூடுகிறது; ஃபெர்ரிக் குளோரைடுடன் ஒரு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. மாறுக, திரவக்காற்றில் உள்ள சாதாரண அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரின் பெட்ரோலியம் ஈத்தர் கரைசலைக் குளிரச் செய்தால், தூயப் படிக அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் உண்டாகிறது (உருகு நிலை 39°). இது புரோமினுடன் வினைப்படுவதில்லை. ஃபெர்ரிக் குளோரைடுடன் எவ்வித நிறத்தையும் கொடுப்பதில்லை. இரு வகைகளும் சாதாரண வெப்பநிலையில் சாதாரண அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டராக மாற்றப்படுகின்றன. இது 92·5% கீட்டோன் மற்றும் 7·5% ஈனல் ஆகிய இரண்டும் கலந்த கலவையாகும்.

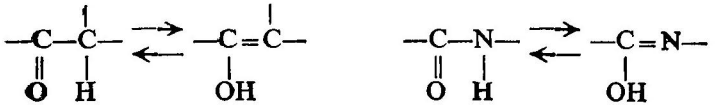
155. இயங்கு சமநிலை (Tautomerism)

அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் இரண்டு ஐசோமெர் வகைகளில் உள்ளது; இவை ஒன்று மற்றொன்றாக மாறக்கூடியது; அவை இரு அமைப்புகளின் பெறுதிகளையும் கொடுக்கின்றன.

இவ்வாறு, ஒன்று மற்றொன்றாக எளிதில் மாறும் ஒரு பொருளின் பல ஐசோமெர் அமைப்புகள் இயங்கு சமநிலையில் (dynamic equilibrium) உள்ள ஓர் இயற்பாட்டிற்கு இயங்கு சமநிலை அல்லது டாட்டாமெரிசம் (tautomerism) எனப்பெயர். இயங்கு சமநிலை பெரும்பாலும் கரிம வேதியியலில் காணப்படுகிறது. இவ்வாறு மாற்றமடையும் அமைப்புகள் டாட்டாமெர்கள் (tautomers) என்று வழங்கப்படுகின்றன. அவற்றின் மாற்றங்கள் டாட்டாமெர் மாற்றங்கள் (tautomeric conversions) எனப் பெயர் பெறுகின்றன.

மேற்கூறிய வகையில், டாட்டாமெர்கள் கார்பனில் தொகுதியுடனும், ஈனல்களுடனும் உள்ள சேர்மங்களில் (உ-ம். அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர்) கீட்டோ-ஈனல் இயங்கு சமநிலை (keto-enol tautomerism) காணப்படுகிறது.

டாட்டாமெர் மாற்றங்களில் ஹைட்ரஜன் அணு அதன் இடத்தை எளிதில் மாற்றிக்கொண்டுப் பிணைப்புகளின் தன்மையிலும் மாற்றமேற்படுத்துகிறது. (உ-ம்.)



அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் அல்லது ஃபீனால் நைட்ரோ மீத்தேன் போன்ற சில டாட்டாமெர் சேர்மங்களில் இரு ஐசோமெர்களையும் தூய நிலையில் பிரிப்பது சாத்தியமாகிறது. எனினும், இயங்கு சமநிலையில் பெரிதும் காணப்படும் வகை, வேதி வினைகளில் இரு ஐசோமெர் வகைகளின் பெறுதிகளையும் கொடுக்கும் பொருள்களாகும். இவ் வகையில் பொருள் ஒரே ஒரு அமைப்பில் மட்டுமே உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, ஒரே ஒரு ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலம் மட்டும் அறியப்பட்டுள்ளது. இருப்பினும், இது இரு இயங்கு சமநிலை அமைப்புகளில் வினைப்படுகிறது :

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

டாட்டாமெர் மாற்ற வினையின் வேகம் அதிகமாதலால் ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலத்தின் இரு டாட்டாமெர் வகைகளையும் பிரிக்க முடியவில்லை.

1876-லேயே பட்லராஃப், பிறகு இயங்கு சமநிலை என்ற பெயரில் கண்டுபிடிக்கப்படவிருந்த இயற்பாட்டினைப்பற்றி முன்கூட்டியே கருத்துத் தெரிவித்தது குறிப்பிடத்தக்கது. 1877-ல் அறிவியல் கழகத்திற்காக அவர் வெளியிட்ட ஆராய்ச்சிக் கட்டுரையில் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதினார்: 'பெரும்பாலான நீர்மச் சேர்மங்கள் அவற்றின் ஒரு வகை மூலக்கூறுகள் அதிக எண்ணிக்கையிலும், மற்றொரு வகை குறைவாகவும் இருக்கும் வகையில் ஒரு வேதிச் சம நிலையில் உள்ளன...இருப்பினும் சில சேர்மங்களில் இவ்வாறு எண்ணிக்கையில் வேறுபாடின்றி இரு வகை மூலக்கூறுகளும் சம எண்ணிக்கையில் இருக்குமாறு அவற்றுக்கிடையே இடைவிடா போட்டி நிலவுகிறது... எனவே, இத்தகைய சேர்மம், சோதனையின் சூழ்நிலைகளுக்கு ஏற்பவும், வினைப்படு பொருள்களின் தன்மைக்கு ஏற்பவும், அவற்றிலுள்ள ஒன்று அல்லது மற்றொரு தொகுதிக்குரிய வேதி வினைகளில் ஈடுபடுகிறது.'

156. அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரின் தொகுப்புப் பயன்கள் (Synthesis involving Acetoacetic Ester)

அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் காரங்களுடன் வினைப்பட்டுச் சிதைவடைகிறது. வினையின் சூழ்நிலைகளுக்கேற்பச் சிதைவு வினை பல விதங்களில் நிகழ்கிறது.

1. நீர்த்தக் காரங்கள் அல்லது அமிலங்கள் அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரை நீராற்பகுத்து, உண்டாகும் அசிட்டோ

அசிட்டிக்அமிலத்திலிருந்து CO_2ஐ நீக்கி, அசிட்டோனை உண்டாக்குகின்றன.

$$CH_3COCH_2-CO-\boxed{O-C_2H_5+H}-O-H \longrightarrow CH_3COCH_2-CO-OH+C_2H_5OH$$

$$CH_3COCH_2-\boxed{CO-O}-H \longrightarrow CH_3COCH_3+CO_2$$

இதற்குக் கீட்டோன் பிளவு வினை எனப்பெயர். இவ் வினையில் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு, ஆல்கஹால், அசிட்டோன் ஆகியவை உண்டாகின்றன.

2. அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரை அடர்காரக்கரைசல் களுடன் சூடுபடுத்தினால் அது அமிலப் பிளவு வினைக்கு உள்படுகிறது:

$$\begin{array}{l|l|l} CH_3-C- & CH_2-C-O- & C_2H_5 \\ \quad\quad\| & \quad\quad\| & \\ \quad\quad O & \quad\quad O & \\ K-O- & H \quad\quad K- & O-H \end{array} \longrightarrow 2CH_3COOK+C_2H_5OH$$

கீட்டோன்கள் மற்றும் அமிலங்களைத் தொகுத்தல்: முன் கூறியவாறு சோடியம் அல்லது சோடியம் ஈத்தாக்ஸைடு அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டருடன் வினைப்பட்டு சோடியோ அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கிறது:

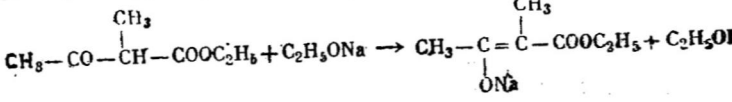
$$CH_3-\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5$$

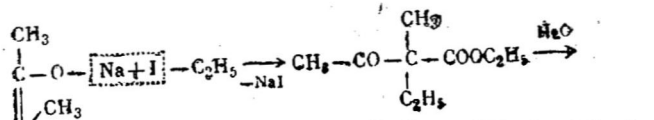
இதனைப் பிறகு ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் வினைப்படுத்தினால், உலோகம் ஆல்க்கைல் உறுப்பினால் பதிலிடப்படுகிறது. ஆல்க்கைல் உறுப்பு கார்பனுடன் பிணைக்கப்படுகிறது. எஸ்ட்டரில் சோடியம் ஆக்சிஜனுடன் இணைக்கப்பட்டிருந்த போதிலும், ஆல்க்கைல் பெறுதியில் ஆல்க்கைல் உறுப்பு ஆக்சிஜனுடன் இணைவதில்லை.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C-O-\boxed{Na+I}-CH_3 \\ \| \\ CH-COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5+NaI$$

இவ்வாறு உலோகம் முதலில் பிணைக்கப்பட்டிருந்த இடத்திற்கு மாறுபட்ட இடத்தில் வந்து இணையும் உறுப்புகள் பிணைக்கப்படும் இயற்பாடு நெஸ்மெயனோவ் (Nesmeyanov) என்பவரால் 'வினைப் படுமையத்தின் இடமாற்றம்' என்னும் தலைப்பில் விளக்கப்பட்டது.

உண்டாகும் எஸ்ட்டரில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு சோடியம் அணுவினால் பதிலிடப்பட்டு, இந்த சோடியம் அணுவும் ஓர் உறுப்பினால் பதிலிடப்படுகிறது :





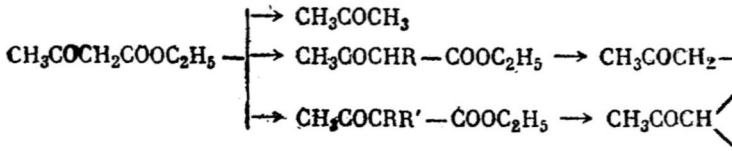
மெத்தில் எத்தில் அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர்

$$\longrightarrow CH_3CO-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH + C_2H_5OH$$

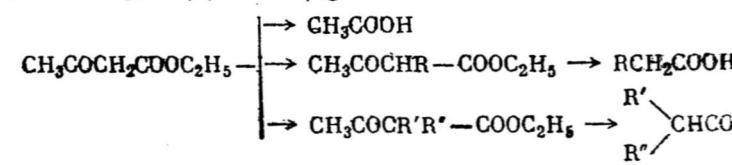
இதனால் இரட்டைப் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் பெறுதி உண்டாகிறது.

அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டரைப்போல, அதன் மோனோ மற்றும் டை பதிலிடப்பட்ட பெறுதிகளும் கீட்டோன் மற்றும் அமிலப் பிளவுகளுக்கு உட்படுகின்றன. இவ்வாறு மூலக்கூறினுள்ள உறுப்புகளில் ஒரு மெத்தில் உறுப்பைப் பெற்றிருக்கும் கீட்டோன்களைத் தொகுப்பதற்கு எஸ்ட்டர் பயன்படுகிறது. இக் கீட்டோன்களில் மற்றோர் உறுப்பு ஒரு நார்மல் அல்லது கிளைக் கார்பன் சங்கிலித் தொடரைப் பெற்றிருக்கிறது.

கீட்டோன்களின் தொகுப்பு கீழ்க்கண்ட முறையில் நிகழ்கிறது:



அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்ட்டர் மற்றும் அதன் மோனோ மற்றும் டை பதிலிடப்பட்ட பெறுதிகளிலிருந்தும் நார்மல் மற்றும் கிளைச் சங்கிலித்தொடர் அமைப்பினையுடைய அமிலங்களைத் தொகுத்துத் தயாரிப்பது சாத்தியமாகிறது :



அத்தியாயம் 11

கார்போஹைட்ரேட்டுகள்

(Carbohydrates)

157. கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் வகையீடு (Classification of Carbohydrates)

கார்போஹைட்ரேட்டுகள் பெருமளவு தாவரங்களிலும், பிராணிகளிலும் உள்ளன. உயிர் உடற்கூறுகளில் நிகழும் பல்வேறு இயற்பாடுகளில் அவை முக்கியப் பங்கேற்கின்றன. குளுக்கோஸ் அல்லது திராட்சை சர்க்கரை $C_6H_{12}O_6$, கரும்புச்சர்க்கரை $C_{12}H_{22}O_{11}$, ஸ்டார்ச்சு மற்றும் செல்லுலோஸ்-இரண்டுமே $(C_6H_{10}O_5)_x$ என்ற வாய்பாட்டினை உடையவை-ஆகியவை கார்போஹைட்ரேட்டுகளுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகும்.

மேற்குறிப்பிட்ட வாய்பாடுகளிலிருந்து இச் சேர்மங்கள் கார்பன், ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஆக்சிஜனைப் பெற்றிருக்கின்றன என்பதும், ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன் இரண்டும் நீரில் அவை எந்த விகிதத்தில் உள்ளனவோ, அதாவது இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் மற்றும் ஓர் அணு ஆக்சிஜன், அதே விகிதத்தில் கார்போ ஹைட்ரேட்டுகளில் இருக்கின்றன என்பதும் அறியப்படுகிறது, எனவே, அவற்றின் வாய்பாடு $C_n(H_2O)_m$ என்னும் பொதுவான வாய்பாட்டினால் குறிப்பிடப்படுகிறது. இது அவற்றில் கார்பனும், நீரும் இருப்பதைக் குறிக்கிறது. K. ஷிமிட் (K. Schmidt 1822-94) என்னும் ரஷ்ய விஞ்ஞானியால் முதலில் அளிக்கப்பட்ட அவற்றின் பெயரை விளக்குவதாக இது அமைகிறது.

இருப்பினும், தற்போது இத்தகைய ஹைட்ரஜன்-ஆக்சிஜன் விகிதத்தைப் பெற்றிராத, ஆனால், குளுக்கோஸ் மற்றும் செல்லுலோஸ் வகையைச் சேர்ந்த பல இயற்கை மற்றும் தொகுப்பு சேர்மங்கள் அறியப்பட்டுள்ளன. எனினும், $C_n(H_2O)_m$ என்னும் வாய்பாடு பெரும்பாலான கார்போஹைட்ரேட்டுகளைக் குறிக்கிறது.

கார்போஹைட்ரேட்டுகள் இருவகைகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன :

(1) மோனோ சாக்கரைடுகள் அல்லது மோனோசஸ் (monosaccharides or monoses) - (உ-ம்) குளுக்கோஸ்

(2) பாலிசாக்கரைடுகள் அல்லது பாலியோசஸ் (poly saccharides or polyoses)

பிந்தைய-வகை மேலும் இருவகைகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளது

(a) சாக்கராய்டு பாலிசாக்கரைடுகள் (உ-ம். சர்க்கரை) மற்றும் (b) சாக்கராய்டு அற்ற பாலிசாக்கரைடுகள் (உ-ம்) ஸ்டார்ச்சு மற்றும் செல்லுலோஸ்.

பாலிசாக்கரைடு மூலக்கூறுகள் மோனோ சாக்கரைடு மூலக் கூறுகளின் தொகுதிகளேயே பெற்றிருக்கின்றன; இவற்றை நீராற் பகுத்தால் அவை எளிய கார்போஹைட்ரேட்டுகளாகச் சிதை வடைகின்றன. மோனோ சாக்கரைடுகளை நீராற்பகுத்தலின்மூலம் சிதைக்கமுடியாது.

மோனோசாக்கரைடுகள்
(Monosaccharides)

158. மோனோ சாக்கரைடுகளின் அமைப்பு (Structure of Monosaccharides)

குளுக்கோஸ் மற்றும் ஃப்ரக்டோஸ்ப் (பழச்சர்க்கரை) பற்றிய ஆய்வுகளின்மூலம் மோனோ சாக்கரைடுகளின் அமைப்பினை அறிவது எளிதாகிறது. அவை இரண்டும் $C_6H_{12}O_6$ என்ற வாய் பாட்டிற்குச் சரியான இயைபினைப் பெற்றிருக்கின்றன.

ஒரு மூலக்கூறு குளுக்கோஸும் ஐந்து மூலக்கூறுகள் அசிட்டிக் அமிலமும் இணைந்து உண்டாகும் ஓர் எஸ்ட்டர் உள்ளது. இதனை தக்க சூழ்நிலைகளில் குளுக்கோஸை அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடுடன் வினைப்படுத்துவதன்மூலம் பெறலாம். எனவே, குளுக்கோஸ் மூலக்கூறில் ஐந்து ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் உள்ளன. இது 1869-ல் முதன் முதலில் A. கோலி[1] (A. Kolli) என்பவரால் சோதனையின்மூலம் சரிபார்க்கப்பட்டது.

[1] அலெக்ஸாண்டர் கோலி (Alexander Kolli 1840-1916) மாஸ்கோ பல்கலைக்கழகத்தில் விரிவுரையாளராகப் பணியாற்றினார். 1876 முதல் 1903 வரை அவர் மாஸ்கோ உயர் நுட்பப் பள்ளியில் வேதியியல் தலைமைப் பதவியை வகித்தார்.

கார்போஹைட்ரேட்டுகளைப்பற்றிய சில அடிப்படைக் கருத்துகளை அவருடைய பல ஆராய்ச்சிக் கட்டுரைகள் விளக்குகின்றன. அவர் குளுக்கோஸ் ஐந்து ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருப்பதை உறுதிப்படுத்தினார்; மோனோ சாக்கரைடுகளுக்கு ஒரு வளைய அமைப்பு வாய்பாட்டினை அளித்தார்; டைசாக்க ரைடுகளை முதலில் தொகுத்துத் தயாரித்தார்.

குளுக்கோஸ் ஆல்டிஹைடுகளுக்குரிய சில வினைகளில் ஈடுபடுகிறது: எடுத்துக்காட்டாக, அம்மோனியா கலந்த சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலுடன் 'சில்வர் கண்ணாடியைத்' தோற்றுவிக்கிறது. கவனமாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் இது ஆக்சிஜன் அணுவுடன் கூடி ஒரு மோனே அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இது குளுக்கோஸ் மூலக்கூறில் ஆல்டிஹைடு தொகுதி இருப்பதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் தீவிர ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தின் போது, குளுக்கோஸ் 2-அயோடோ ஹெக்சேனாக $CH_3CH_2CH_2CH_2CHICH_3$ ஒடுக்கமடைகிறது. இது குளுக்கோஸில் ஒரு நார்மல் சங்கிலித்தொடர் இருப்பதைக் காட்டுகிறது.

எனவே, ஒரு கார்பன் அணு ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியுடன் தான் இணைந்திருக்கவேண்டும் என்று கருதினால் குளுக்கோஸின் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாட்டின்மூலம் குறிப்பிடலாம்.

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C(=O)H$$

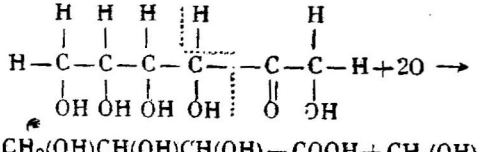
இவ் வாய்பாட்டின்படி, குளுக்கோஸ் ஓர் ஆல்டிஹைடாகவும், ஓர் ஆல்கஹாலாகவும் செயல்படுகிறது; அது ஓர் ஆல்டிஹைடோ-ஆல்கஹால்.

ஒரு ஃப்ரக்டோஸ் மூலக்கூறும், குளுக்கோஸ் மூலக்கூறைப் போல, ஐந்து ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைப் பெற்றிக்கிறது. ஆனால், குளுக்கோஸைப் போலல்லாமல், ஃப்ரக்டோஸ், பேரியம் ஹைட்ராக்சைடின் முன்னிலையில் மெர்க்குரிக் ஆக்சைடினால் ஆக்சிஜனேற்றப்பட்டு இரு அமிலங்களாகச் சிதைவடைகிறது: டிரைஹைட்ராக்சி ப்யூட்டிரிக் அமிலம் $CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ மற்றும் க்ளைக்காலிக் அமிலம் $CH_2(OH)-COOH$. இது ஃப்ரக்டோஸ் மூலக்கூறில் சங்கிலித்தொடரின் ஆரம்பத்திலிருந்து இரண்டாவது கார்பன் அணுவுடன் ஒரு கீட்டோன் தொகுதி இணைந்திருப்பதைப் புலப்படுத்துகிறது. எனவே, ஃப்ரக்டோஸின் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்ட வாய்பாடுமூலம் குறிப்பிடலாம்:

$$\overset{6}{C}H_2(OH)-\overset{5}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}O-\overset{1}{C}H_2OH$$

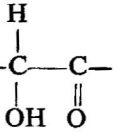
ஃப்ரக்டோஸ் ஒரு கீட்டோனாகவும், ஒரு பாலி ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹாலாகவும் செயல்படுகிறது; அது ஒரு கீட்டோ-ஆல்கஹால்.

ஃப்ரக்டோஸை பேரியம் ஹைட்ராக்சைடின் முன்னிலையில் மெர்க்குரிக் ஆக்ஸைடினால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும் வினையைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்:



$\rightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)-COOH + CH_2(OH)COOH$

டிரை ஹைட்ராக்சி ப்யூட்டிரிக் அமிலம் க்ளைக்காலிக் அமிலம்

குளுக்கோஸ் மற்றும் ஃப்ரக்டோஸ் ஆகிய இரண்டின் மூலக் கூறுகளும்  என்ற தொகுதியினைப் பெற்றிருக்கின்றன.

ஆல்டிஹைடு தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் மோனோ சாக்கரைடுகள் ஆல்டோஸஸ் (aldoses) எனவும், கீட்டோ தொகுதியைப் பெற்றிருப்பவை கீட்டோஸஸ் (ketoses) எனவும் வழங்கப்படுகின்றன. மூலக்கூறிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப அவற்றை பையோசஸ், டிரையோசஸ், டெட்ரோசஸ், பென்டோசஸ், ஹெக்சோசஸ், ஹெப்டோசஸ் என வகைப்படுத்துவது வழக்கம். இதன்படி

$CH_2(OH)-[CHOH]_3-CHO$ ஆல்டோ பென்டோஸ்

$CH_2(OH)-[CHOH]_4-CHO$ ஆல்டோ ஹெக்சோஸ்

$CH_2(OH)-[CHOH]_3-CO-CH_2OH$ கீட்டோ ஹெக்சோஸ்

இயற்கையில் கிடைக்கும் மோனோசாக்கரைடுகள் பெரும் பாலும் பென்டோசஸ் மற்றும் ஹெக்சோசஸ் ஆகும். மோனோ சாக்கரைடுகளில் மிகப் பெருமளவு கார்பன் அணுக்களின் நார்மல் சங்கிலித்தொடர்களைப் பெற்றிருக்கின்றன.

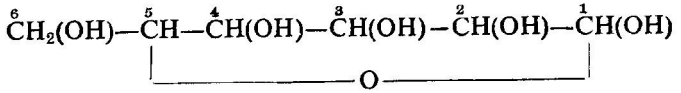
இவ் வாய்பாட்டின்படி

$$\overset{6}{C}H_2(OH)-\overset{5}{C}H(OH)-\overset{4}{C}H(OH)-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(OH)-\overset{1}{C}HO$$

குளுக்கோஸ் ஓர் ஆல்டிஹைடோ ஆல்கஹால். இவ் வாய்பாட்டின் மூலம் பல கருத்துகளை விளக்க முடியவில்லை. எடுத்துக்காட்டாக

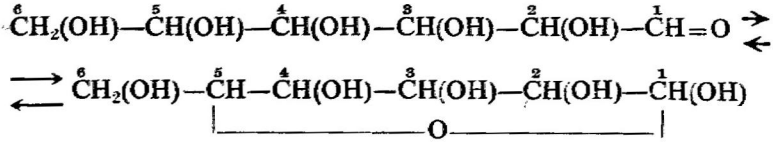
குளுக்கோஸ் சில ஆல்டிஹைடு வினைகளைக் காட்டுவதில்லை; அது ஃப்யூசீன்-சல்ஃபூரஸ் அமிலத்துடன் நிறத்தைக் கொடுப்பதில்லை. நீரற்ற நிலையில் குளோரின் அல்லது புரோமினுடன் வினைப்படுவ தில்லை. (கோலி). சிறிதளவு ஹைட்ரஜன் குளோரைடை வேக மாற்றியாகப் பெற்றுள்ள நீரற்ற மெத்தில் ஆல்கஹாலுடன் குளுக்கோஸைச் சூடுபடுத்தினால், குளுக்கோஸின் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளில் ஒன்றிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு மெத்தில் தொகுதியினால் பதிலிடப்பட்டு மெத்தில் குளுக்கோஸைடு உண்டா கிறது. மெத்தில் குளுக்கோஸைடு ஆல்டிஹைடு வினைகளைதையும் காட்டுவதில்லை; அது எளிதில் நீராற் பகுக்கப்படுகிறது. இவ் வினையில் மெத்தில் ஆல்கஹாலும், குளுக்கோஸும் உண்டா கின்றன. மெத்தில் குளுக்கோஸை டை மெத்தில் அயோடைடு மற்றும் சில்வர் ஆக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தினால், மற்ற நான்கு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளின் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் இவ்வாறே மெத்தில் தொகுதிகளினால் பதிலிடப்படுகின்றன: கிடைக்கும் சேர்மத்திற்கு டெட்ராமெத்தில் மெத்தில் குளுக்கோ ஸைடு எனப்பெயர். இதனை நீராற் பகுத்தால், முதலில் ஒரு மெத்தில் தொகுதியை இழக்கிறது. பிறகு உண்டாகும் 2,3,4,6 டெட்ரா மெத்தில் குளுக்கோஸ், குளுக்கோஸுக்குரிய எல்லா ஆல்டிஹைடு வினைகளையும் காட்டுகிறது. எனவே, குளுக்கோஸில் உள்ள ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதி தனித்தன்மை வாய்ந்தது; அதன் ஹைட்ரஜன் அணு நீக்கப்பட்டவுடன் சேர்மம் அதன் ஆல்டிஹைடு பண்புகளை இழந்து விடுகிறது. இந்த தனித்த ஹைட் ராக்சில் தொகுதிக்குக் குளுக்கோஸைடு ஹைட்ராக்சில் எனப் பெயர்.

குளுக்கோஸுக்கு ஒரு வளைய (ஆக்ஸைடு) அமைப்பினை அளிப்பதன்மூலம் இவ் வியற்பாடுகள் தெள்ளிதின் புலனாகின்றன:

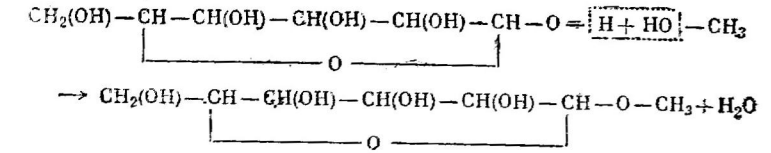


இவ் வளைய வாய்பாடு, ஆல்டிஹைடு வாய்பாட்டில் ஐந்தாவது கார்பன் அணுவில் உள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதியிலிருந்து ஹைட்ரஜன் அணு முதல் கார்பன் அணுவின் ஆக்சிஜன் அணுவிற்கு மாற்றப்படுவதால் உண்டாகிறது. இது முதல் கார்பன் அணுவையும், ஐந்தாவது கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஆக்சிஜன் அணுவையும் தனித்த இணைதிறன்கள் உள்ளவையாகச் செய்கிறது; இவை ஒன்றையொன்று பூர்த்தி செய்து, ஐந்து கார்பன் அணுக்களும், ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவும் உள்ள ஒரு வளையத்தை உண்டாக்குகின்றன.

ஒரு குளுக்கோஸ் கரைசலில் ஆல்டிஹைடு அமைப்பு மற்றும் ஆக்ஸைடு அமைப்பு ஆகியவற்றின் மூலக்கூறுகள் உள்ளன. அதாவது, ஓர் இயங்கு சம நிலையில் உள்ளன.

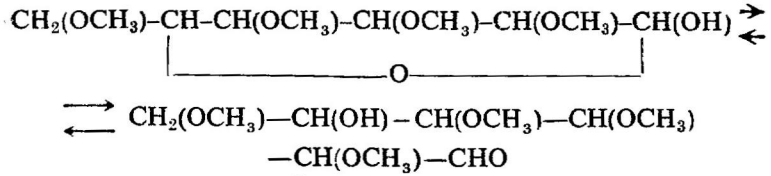


மெத்தில் குளுக்கோஸைடு உண்டானவுடன், முதல் கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு மெத்தில் தொகுதி பதிலிடுகிறது. அதாவது, குளுக்கோஸைடு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணு இடப் பெயர்ச்சி அடைகிறது :

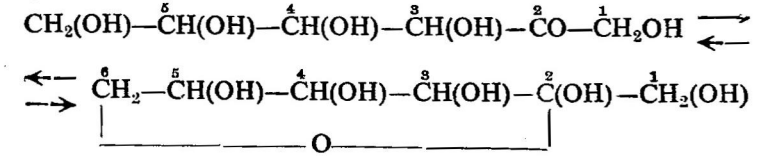


மெத்தில் குளுக்கோஸைடு

மெத்தில் குளுக்கோஸைடு மூலக்கூறில் முதல் கார்பன் அணுவில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இல்லை. மேலும் ஆல்டிஹைடு தொகுதியாக மாறக்கூடிய எவ்வித உறுப்பும் இம் மூலக்கூறில் இல்லை. எனவே, மெத்தில் குளுக்கோஸைடு ஆல்டிஹைடு வினைகளைக் காட்டுவதில்லை. மாறாக, 2,3,4,6 டெட்ரா மெத்தில் குளுக்கோஸ் சேர்மத்தில் ஆல்டிஹைடு அமைப்பாக மாறும் இயங்கு சமநிலை மாற்றம் சாத்தியமாகிறது :

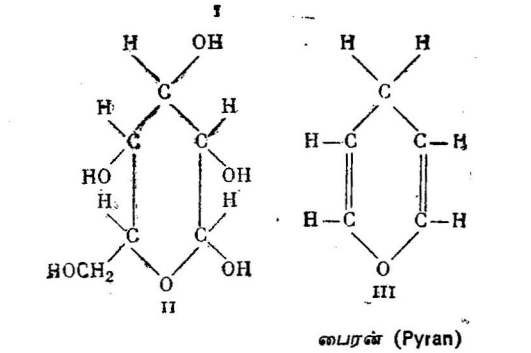


குளுக்கோஸைப்போல, ஃப்ரக்டோசும் இயங்கு சமநிலை அமைப்பு களைப் பெற்றிருக்கிறது :



குளுக்கோஸ் மற்றும் ஃப்ரக்டோசின் அமைப்பு வாய்பாடுகள் திண்ம நிலையில் ஆக்ஸைடு வாய்பாட்டினால் குறிக்கப்படுகின்றன. ஏனெனில் ஆக்ஸைடு அமைப்பு ஒரு பூரிதக் கரைசலிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது.

குளுக்கோஸின் வளைய அமைப்பு (I) ஐ-கீழ்க்கண்டவாறு (II) காட்டலாம்.

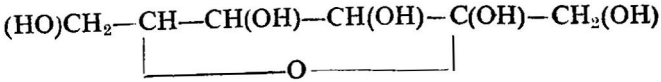


பைரன் (Pyran)

இவ் வாய்பாட்டினை (II) பைரன் வாய்பாடுடன் (III) ஒப்பிடும் போது, குளுக்கோஸ் ஹைட்ரஜனேற்றமடைந்த பைரன் கருவைப் பெற்றிருக்கிறது என்றும் இதனால் அதனை குளுக்கோஸ் பைரனே (glucopyranose) என்று வழங்கலாம் என்பதும் தெளிவாகிறது.

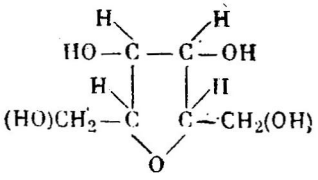
குளுக்கோஸ் மற்றும் ஃப்ரக்டோசின் நிலையான அமைப்பு களில் வளையம் ஐந்து கார்பன் அணுக்களாலும் ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவாலும் உண்டாக்கப்படுகிறது.

இக் கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் நிலையற்ற அமைப்புகளில், γ-ஃப்ரக்டோஸ் போன்றவற்றில், நான்கு கார்பன் அணுக்களும் ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவும் உள்ள, ஐந்தணுக்களை உடைய வளையம் ஒன்று உள்ளது.

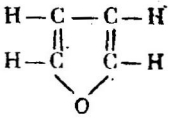


γ-ஃப்ரக்டோஸ்

இவ் வளையம் ஃப்யூரன் (furan) வகையைச் சார்ந்தது. இதனுல் ஃப்ரக்டோஸ், ஃப்ரக்டோ ஃப்யூரனோஸ் (fructo furanose) என வழங்கப்படுகிறது :



γ-ஃப்ரக்டோஸ்

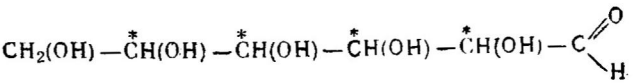


ஃப்யூரன்

முன்பு கூறியபடிபடி, கோலி (Kolli) 1871 லேயே குளுக்கோசுக்கு ஒரு வளைய ஆக்ஸைடு அமைப்பினை அளித்தார். அப்போது, வளையத்தின் உருவத்தினை அறிவது அவசியமாகக் கருதப்படவில்லை. 1926-ல் தான் ஹிர்ஸ்ட் (Hirst) மற்றும் ஹவார்த் (Haworth) மோனோ சாக்கரைடுகளின் நிலையான அமைப்புகள் ஆரனுக்களை உடைய வளையங்கள் என்பதை நிரூபித்தார்.

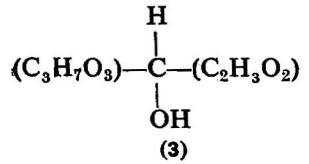
159. ஆல்டோஹெக்சோசுகளின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிசம் பற்றிய சில கருத்துகள் (Some idea of the Stereo isomerism of Aldohexoses)

குளுக்கோஸ் ஒரு ஆல்டோஹெக்ஸோஸ். அதன் வாய்பாடு:

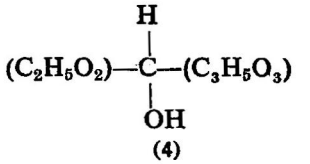


அதன் மூலக்கூறில் நான்கு சீர்மையற்ற சமானமற்ற[1] கார்பன் அணுக்கள் இருப்பதைக் காட்டுகிறது. இவ் வகையில் 2^4, அதாவது 16 ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் சாத்தியமாகின்றன. அவை எட்டு

[1] அணுக்களை வெவ்வேறு தொகுதிகளுடன் இணைத்திருப்பதால் அவை சமானமானவையல்ல. எடுத்துக் காட்டாக, 3 மற்றும் 4-வது இடங்களிலுள்ள கார்பன் அணுக்கள் கீழ்க்கண்ட தொகுதிகளுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளன :



(3)



(4)

ஜோடிகளாக வகைப்படுத்தப் படுகின்றன. ஒவ்வொரு ஜோடியிலும் உள்ள சேர்மங்கள் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள் ஆகும். அதாவது ஒன்றின் மூலக்கூறுகள் மற்றொன்றின் மூலக்கூறுகளின் ஆடி வடிவங்களாகும். ஒன்று தளவினைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை ஒரு குறிப்பிட்ட கோண அளவிற்கு வலப்புறமாகவும், மற்றொன்று அதே கோண அளவிற்கு இடப்புறமாகவும் சூழற்றுகின்றன. ஒவ்வொரு ஜோடியும் ஒரே பெயரைப் பெற்றிருக்கிறது. ஆனால் ஒரு சேர்மத்தின் பெயருக்கு முன்னால் D என்னும் எழுத்தும் மற்றொன்றின் பெயருக்கு முன்னால் L என்னும் எழுத்தும் சேர்க்கப் பட்டுள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக D-குளுக்கோஸ் மற்றும் L-குளுக்கோஸை குறிப்பிடலாம். ஜோடிகள் ஒளியியல் பண்புகளில் மட்டுமின்றி, மற்ற பௌதிக மற்றும் ஒரு சில வேதிப்பண்புகளிலும் வேறுபடுகின்றன.

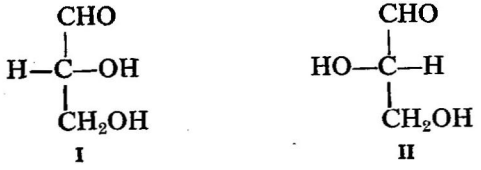
முதலில் D மற்றும் L என்னும் எழுத்துகள் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள சேர்மங்களின் வலஞ்சுழற்றி மற்றும் இடஞ்சுழற்றி சேர்மங்களை வேறுபடுத்திக் காட்டுவதற்குப் பயன்படுத்தப்பட்டன. தற்போது வலஞ்சுழற்சியை ஒரு (+) குறியின் மூலமும், இடஞ் சுழற்சியை (—) குறியின்மூலம் குறிப்பிடுகிறோம். D மற்றும் L என்னும் எழுத்துகள் அமைப்புகளின் வகைகளைக் குறிப்பிட உதவுகின்றன.

தளவினைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை சுழற்றும் திறன் அதன் சிறப்பான பண்பாகும்; எனினும், இரண்டு ஒத்த சேர்மங்களின் சுழற்சி வினைவை ஒப்பிடுவதன் மூலமும், அவை ஒரே அல்லது வேறுபட்ட அப்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றனவா என்று முடிவு செய்தல் இயலவில்லை.

இதனைக் கீழ்க்கண்ட உதாரணம் விளக்குகிறது: சார்க்கோ லாக்டிக் அமிலம் தளவினைவுற்ற, ஒளியின்தளத்தை வலப்புறமாகச் சுழற்றுகிறது. ஆனால் அதன் உப்புகளும், எஸ்ட்டர்களும் இடஞ் சுழற்றும் தன்மையுள்ளவை. அதன் உப்புகளையும், எஸ்ட்டர் களையும் போலவே அமைப்பினைப்பெற்ற சார்க்கோ லாக்டிக் அமிலமாக அவற்றை மாற்றமுடியும். பலவகைகளில் கரைப்பான் மற்றும் கரைசலின் அடர்வு ஆகியவற்றைப் பொருத்து சுழற்சியின் குறியீடு மாறுகிறது.

ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள சேர்மங்களின் அமைப்புகளை ஒப்பிடுவதற்கு, M. ரோசனோஃபின் (M. Rozanov 1906-ல்) யோசனைப்படி, ஆரம்பத்தில் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட பொருள்,

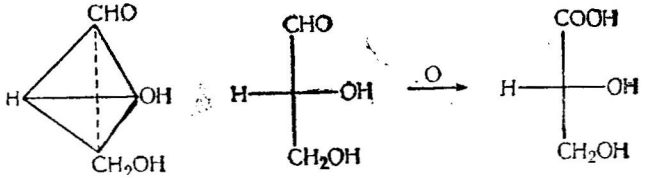
இரு ஒளியியல் எதிர் வடிவங்களாக உள்ள கிளிசரால்டிஹைடு ஆகும்:



அமைப்பு (I) வலஞ்சுழற்றும் கிளிசரால்டிஹைடை குறிக்கிறது. அது D (+) கிளிசரால்டிஹைடு எனக் குறிக்கப்படுகிறது.

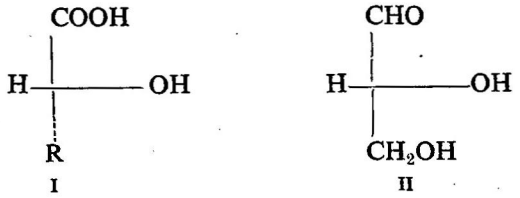
D-கிளிசரால்டிஹைடை ஒத்த அமைப்பினை உடைய சேர்மங்கள் D-வகையை சேர்ந்தவை எனவும், L-கிளிசரால் டிஹைடை (II) ஒத்த அமைப்பினை உடைய சேர்மங்கள் L-வகையை சேர்ந்தவை எனவும் கருதப்படுகின்றன.

D (+) கிளிசரால்டிஹைடை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் D (−) கிளிசரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இது இவ் விரு சேர்மங்களுக்கிடையேயுள்ள ஒத்த அமைப்பினை விளக்குகிறது :



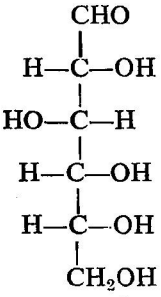
மற்ற α-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் ஒப்பு அமைப்புகளும் இவ்வாறே அறியப்படுகின்றன.

கார்பாக்சில் தொகுதிக்கு α-இடத்தில் உள்ள சீர்மையற்ற மையத்தின் அமைப்பின்படி (I-வது வாய்பாட்டின்படி) கிளிசரிக் அமிலம் D-ஹைட்ராக்சி அமிலம் எனக் கருதப்பட்டாலும் (+) கிளிசரால்டிஹைடு மற்றும் (−) கிளிசரிக் அமிலத்தின் வரிசைக் குறியீடுகள் ஒத்திருக்கின்றன:

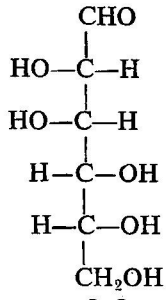


ஹைட்ராக்சி ஆல்டிஹைடுகள் D-குடும்பத்தைச் சேர்ந்தவை. இதனை II குறிக்கிறது. இஃது தவறான கருத்துகளுக்கு அடிகோலியது.

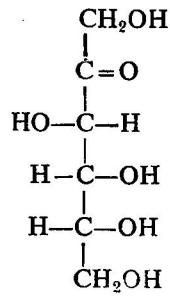
ஒரு கார்போஹைட்ரேட் D அல்லது L வகையைச் சேர்ந்ததா என்று கண்டறிவதற்கு கார்பனில் தொகுதியிலிருந்து எட்டத்திலிருக்கும் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவின் அமைப்பு எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது :



D-குளுக்கோஸ்



D-மேனோஸ்



D-ஃப்ரக்டோஸ்

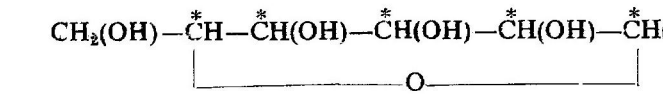
மோனோ சாக்கரைடுகளின் ஆல்டோ மற்றும் கீட்டோ வகைகள் : ஆல்டிஹைடு வாய்பாட்டின்படி பதினைறு ஸ்டீரியோ ஆல்டோ ஹெக்ஸோஸ் ஐசோமெர்கள் சாத்தியமாகின்றன. உண்மையில் இவற்றைவிட அதிகமான ஐசோமெர்கள் உள்ளன. சாதாரண இயற்கை ஐசோமெரான D-குளுக்கோஸ் கரைசல் தயாரிக்கப் படும்போது ஒரு சிறப்பான இயற்பாடு அறியப்படுகிறது : கரைசலின் உரிமைச் சுழற்சி எண் $[\alpha]_D = +113^{\circ 1}$ சீராகக் குறைந்து நிலையான மதிப்பு $[\alpha]_D = +52^{\circ}$-ஐ எட்டுகிறது. இவ் வியற்பாட்டிற்குச் சிதைவுபுரிமாற்றம் அல்லது மியூட்டாரொடேஷன் (mutarotation) எனப் பெயர்.

இவ்வாறு, குளுக்கோஸ் குறைந்த உரிமைச் சுழற்சி உடைய ஒரு பொருளாக மாற்றப்படுகிறது. ஆய்வுகள் இரு D-குளுக்கோஸ் ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் உள்ளதைக் காட்டுகின்றன : α-D-குளுக்கோஸ் மற்றும் β-D-குளுக்கோஸ் முதலாவது ஐசோமெர் இரண்டாவது ஐசோமெரைவிட ஆறு மடங்கு அதிகமாகத் தள வினைவுற்ற ஒளியின் தளத்தைச் சுழற்றுகிறது. சாதாரண D-குளுக்கோஸ் α-D-குளுக்கோஸாகும்.

[1] $[\alpha]_D$ என்பது சுழற்சி மஞ்சள் D வரிக்கு கண்டுபிடிக்கப்பட்டிருப்பதைக் குறிக்கிறது. (அலை நீளம் 589 mμ)

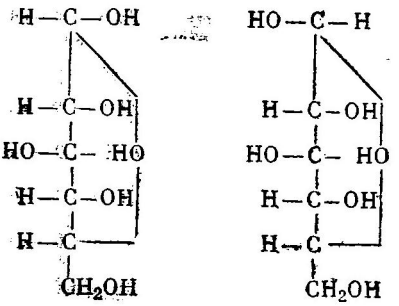
கரைசலில் அல்லது உருகிய நிலையில் D-குளூக்கோஸின் இரு வகைகளும் எளிதில் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறுகின்றன. புதிதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட β-D-குளூக்கோஸ் கரைசலின் உரிமைச் சுழற்சி எண் $[\alpha]_D = +19^\circ$ நேரம் செல்லச் செல்ல அதிகரிக்கிறது. α-D-குளூக்கோஸைக் கரைத்துப் பெறப்பட்ட கரைசலில் உரிமைச் சுழற்சி எண்ணுக்குச் சமமாக இருக்கும்வரை இக் கரைசலில் உரிமைச் சுழற்சி எண் அதிகரிக்கிறது. எனவே, கரைசலில் இருவகை குளூக்கோஸும் ஒரு சமநிலையில் உள்ளன. படிகமாகும் சூழ்நிலை களைப் பொருத்துக் கரைசலிலிருந்து ஒருவகை பிரிக்கப்படுகிறது. α-D-குளூக்கோஸ், β-D-குளூக்கோஸைவிட நீரில் குறைந்த அளவு கரைவதால் அது ஒரு நீர்க் கரைசலிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது. மாறாக, க்ளோசியல் அசிட்டிக் அமிலத்தில் குளிர்ந்த கரைசலுடன் சிறிதளவு β-D-குளூக்கோஸைச் சேர்த்துப் பெறப்படும் கரைசலி லிருந்து β-D-குளூக்கோஸ் படிகமாக்கப்படுகிறது. இரு வகை களின் பெறுதிகளும் அறியப்பட்டுள்ளன. (உ-ம்.) α-மெத்தில் குளூக்கோஸைடு மற்றும் β-மெத்தில் குளூக்கோஸைடு.

ஆல்டிஹைடு வாய்பாட்டின்படி சாத்தியமாகும் மற்றும் பல ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களுக்கும் இவ் விரு வகை அமைப்புகள் இருப்பது உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. இவ் வியற்பாடு ஆக்ஸைடு வாய்பாட்டின்மூலம் விளக்கப்படுகிறது :



இவ் வாய்பாட்டின்படி, ஆல்டோஹெக்ஸோஸ் மூலக்கூறில் நான்கு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் இல்லை. ஆனால், ஐந்து சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன என்பது அறியப்படு கிறது. எனவே, இவற்றிற்கு பதினாறு அல்லாமல் முப்பத்திரண்டு ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்கள் உள்ளன. வேறு விதமாகக் கூறின், ஆல்டிஹைடு வாய்பாட்டினை ஒத்த ஒவ்வொரு ஸ்டீரியோ ஐசோ மெர்களும் இரு அமைப்புகள்: α மற்றும் β-அமைப்புகள் உள்ளன. ஆக்ஸைடு மற்றும் ஆல்டிஹைடு வாய்பாடுகளை ஒப்பிட்டால், ஆக்சைடு வாய்பாட்டின்படி ஆல்டோ குளூக்கோஸ் மூலக்கூறு ஒரே ஒரு அதிகமான சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவை, அதாவது முதல் கார்பன் அணுவைப் பெற்றிருக்கவேண்டும். எனவே, α மற்றும் β வகைகளுக்கு இடையேயுள்ள வேறுபாடு, கார்பன் அணுவின் நான்முகியின் அடித்தளத்தில் கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள தொகுதிகளின் வெவ்வேறு புறவெளி அமைப்பில் மட்டும் காணப்படுகிறது.

OH தொகுதியிலிருந்து H அணு வழியாக வளையத்தை இணைக்கும் ஆக்ஸிஜன் அணுவுக்கு நகர்வதாக அநுமானம் செய்து கொண்டால் ஓர் அமைப்பின் மூலக்கூறில் நாம் வலஞ்சுழியாகவும் மற்றொன்றில் இடஞ்சுழியாகவும் நகருகிறோம்.



α-D-குளுக்கோஸ் β-D-குளுக்கோஸ்

β-அமைப்பின் மூலக்கூறில் முதல் மற்றும் இரண்டாவது கார்பன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகள் வளையத்தின் வெவ்வேறு பக்கங்களில் உள்ளன. அவற்றுக்கிடையேயுள்ள தூரம் α அமைப்பின் மூலக்கூறில் உள்ள அதே ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதிகளுக்கு இடையேயுள்ள தூரத்தை விட அதிகமாக உள்ளது. இது, குறைந்த ஆற்றலை உடைய β-அமைப்பு குளுக்கோஸ் கரைசலில் அதிகமாக உள்ளதைப் புலப்படுகிறது.

160. மோனோசாக்கரைடுகள் இயற்கையில் கிடைக்கும் விதமும் அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும்

மோனோ சாக்கரைடுகள் இயற்கையில் தனித்த நிலையிலும், கலந்த நிலையிலும் பெரிதும் கிடைக்கின்றன. அவை பாலி சாக்கரைடுகளை நீராற்பகுத்தும், நியூக்ளியோ புரோட்டீன்கள் மற்றும் குளுக்கோ புரோட்டீன்கள்போன்ற சிக்கலான புரோட் டீன்களை நீராற்பகுத்தும் பெறப்படுகின்றன. ஸ்டார்ச்சு நீராற் பகுப்பு அடைந்து குளுக்கோசைக் கொடுக்கிறது.

$$(C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O \longrightarrow xC_6H_{12}O_6$$

முதல் சாக்கராய்டு சேர்மம் 1861-ல் பட்லராஃபினால் தொகுத்து த் தயாரிக்கப்பட்டது. ஃபார்மால்டிஹைடை சுண் ணாம்புச் சாறுடன் சூடுபடுத்தியபோது, அவர், இலேசான மஞ்சள்

நிறமுள்ள இனிப்பான பாகு ஒன்றைப் பெற்றார். இதற்கு அவர் 'மெத்திலெனிடன்' (methylenitan) எனப்பெயரிட்டார். இப் பெயர் உணவுப் பொருளுடன் (mannite) ஒத்திருக்கிறது. இப் பாகு மோனஸின் விளைகளைக் காட்டியது. பிறகு, α-அக்ரோஸ், அதாவது, சுழிமாய் ஃப்ரக்டோஸ் அதிலிருந்து பிரிக்கப்பட்டது.

α-அக்ரோஸ் எமில் ஃபிஷர் (Emil Fischer)[1] என்பவரால் 1887-ல் அக்ரொலீனிலிருந்து $CH_2=CH-CHO$ தொகுத்துத் தயாரிக்கப்பட்டது; புரோமின் அக்ரொலீனுடன் கூடும்போது ஒரு டைபுரோமைடு உண்டாகிறது; இந்த டைபுரோமைடை பரைட்டா நீருடன் வினைப்படுத்தினால் கிளிசரால்டிஹைடு உண்டாகிறது. இது பகுதியளவு டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோனை ஐசோமெராகி, α-அக்ரோஸாக மாற்றப்படுகிறது:

$$\underset{\text{கிளிசரால்}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)} \xrightarrow{-2H_2O} \underset{\text{அக்ரொலீன்}}{CH_2=CH-CHO} \xrightarrow{+Br_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{அக்ரொலீன் டைபுரோமைடு}}{CH_2Br-CHBr-CHO} \xrightarrow{+Ba(OH)_2} \underset{\text{கிளிசரால்டிஹைடு}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CHO}$$

$$\underset{\text{கிளிசரால்டிஹைடு}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CHO} \rightleftharpoons \underset{\text{டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோன்}}{CH_2(OH)-CO-CH_2(OH)}$$

$$\underset{\text{கிளிசரால்டிஹைடு}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CHO} + \underset{\text{டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோன்}}{HCH(OH)-CO-CH_2(OH)} \longrightarrow$$

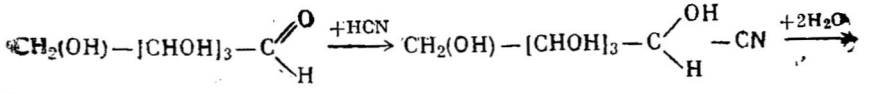
$$\longrightarrow \underset{\alpha\text{-அக்ரோஸ்}}{CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CH_2(OH)}$$

[1] எமில் ஃபிஷர் (Emil Fischer 1852-1919) தலைசிறந்ததொரு கரிம வேதியியல் வல்லுநர். அவர் பெயருடைய மாணவராக விளங்கினர். 1892-ல் A. W. வான் ஹாஃப்மன்னை (A. W. Von Hofmann) அடுத்து பெர்லின் பல்கலைக் கழகத்தில் வேதியியல் பேராசிரியரானார். ஹைட்ரசீன் வகைச் சேர்மங்களைக் குறிப்பாக ஃபீனில் ஹைட்ரசீனைப்பற்றி ஆராய்ந்தார். கார்போஹைட்ரேட்டுகளைப்பற்றிய அவரது ஆராய்ச்சி இதிலிருந்து தோன்றியதுதான். ஃபிஷரின் ஆய்வுகள் கார்போஹைட்ரேட்டுகள் சிறிதளவு ஆல்டிஹைடோ-ஆல்கஹால்களாகவும், பகுதியளவு கீட்டோ-ஆல்கஹால்களாகவும் செயல்படுகின்றன என்பதை விளக்கின. அவரது மற்றொரு வகை ஆய்வுகள் ரோசனிலின் மற்றும் பாராரோசனிலினைப்பற்றியது. ப்யூரின் பெறுதிகளைப்பற்றி ஆராய்ந்தறிந்ததுடன், நொதித்தல் (fermentation) வினையில் நொதிகளின் பங்கைப்பற்றியும் விளக்கினார். ஃபிஷரின் மிக முக்கியமான ஆய்வு, புரோட்டீன்களைத் தொகுத்துத் தயாரிக்க உதவும் முறைகளைப்பற்றியது.

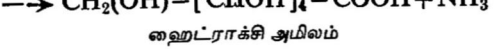
ஃபிஷரின் அக்ரோஸ் குளுக்கோஸ், மேனோஸ், ஃப்ரக்டோஸ் ஆகிய சர்க்கரைச் சேர்மங்கள் கலந்தக் கலவையாகும். ஃபிஷர் (Fischer) கூறியபடி 'இயற்கையில் உள்ள சாக்கராய்டு சேர்மங்களைத் தொகுத்துத் தயாரிப்பதற்குக் கிளிசரால் வழிவகுத்தது.'

அதிக கார்பன் அணுக்களையுடைய மோனோ சாக்கரைடுகள், குறைந்த கார்பன் அணுக்களை உடைய ஆல்டோஸ்களிலிருந்து சயனோ ஹைட்ரின் தொகுப்பு முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன. பென்டோஸை ஹெக்ஸோஸாக மாற்றும்முறை இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும்.

ஆல்டோபென்டோசுடன் ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் ஹைட்ராக்சி நைட்ரைல் உண்டாகிறது. இது நீராற் பகுக்கப்பட்டு ஒரு ஹைட்ராக்சி மோனோ கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது:

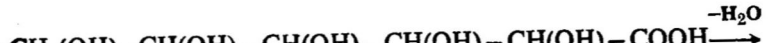


ஆல்டோ பென்டோஸ் ஹைட்ராக்சி நைட்ரைல்

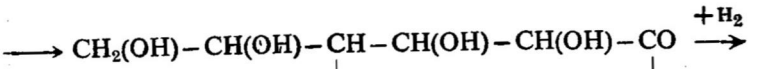


ஹைட்ராக்சி அமிலம்

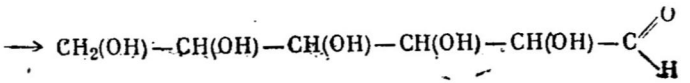
ஹைட்ராக்சி அமிலம் ஒரு லாக்டோனாக மாற்றப்படுகிறது. இது சோடியம் ரசக்கலவையினால் ஒடுக்கப்பட்டு ஆல்டோ ஹெக்சோசைக் கொடுக்கிறது:



ஹைட்ராக்சி அமிலம்



லாக்டோன்

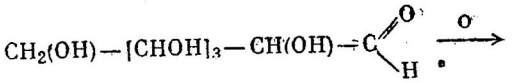


ஆல்டோ ஹெக்ஸோஸ்

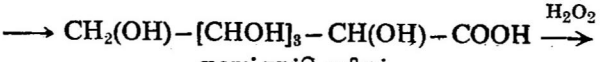
ஹெப்டோஸஸ் $C_7H_{14}O_7$, ஆக்டோஸஸ் $C_8H_{16}O_8$, நோனோசஸ் $C_9H_{18}O_9$, டெக்கோஸஸ் $C_{10}H_{20}O_{10}$ ஆகியவை இவ்வாறு தயாரிக்கப்பட்டன.

குறைந்த கார்பன் அணுக்களை உடைய மோனோ சாக்கரைடுகளை அதிக கார்பன் அணுக்களை உடைய மோனோ சாக்கரைடுகளிலிருந்து ரஃப் முறையில் (Ruff method) தயாரிக்கலாம். ஆல்டோசை ஆக்சிஜனேற்றி ஒரு ஹைட்ராக்சி மோனோ கார்பாக்ஸிலிக் அமிலமாக மாற்றி, அதன் கால்சியம் உப்பு ஃபெர்ரிக் உப்புகளின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடினால் ஆக்சிஜனேற்றப்படுகிறது.

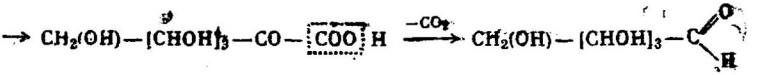
ஒரு கீட்டோ-ஹைட்ராக்சி அமிலம் ஓர் இடைச்சேர்மமாகக் கிடைக்கிறது. இது CO_2-ஐ இழந்து, எடுத்துக்கொண்ட ஆல்டோஸைவிட ஒரு கார்பன் அணுவைக் குறைவாகப் பெற்றுள்ள ஆல்டோசாக மாறுகிறது.



ஆல்டோ ஹெக்ஸோஸ்



ஹைட்ராக்சி அமிலம்

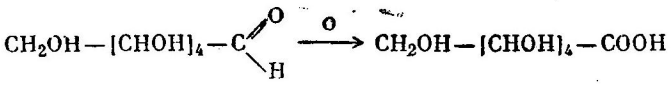


கீட்டோ ஹைட்ராக்சி அமிலம் ஆல்டோ பென்டோஸ்

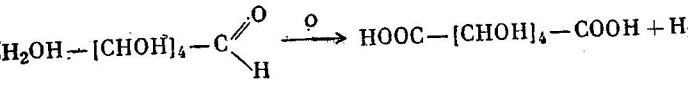
161. மோனோ சாக்கரைடுகளின் பண்புகள்

1. மோனோ சாக்கரைடுகள் எளிதில் ஆக்சிஜனேற்றப்படுகின்றன; அவை அம்மோனியா கலந்த சில்வர் ஆக்சைடையும், ஃபெலிங் கரைசலையும் ஒடுக்குகின்றன. இலேசாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆல்டோஸ்கள் அதே எண்ணிக்கையுள்ள கார்பன் அணுக்களை உடைய, 'ஒனிக் அமிலங்கள்' (Onic acids) எனப்படும் ஹைட்ராக்சி மோனோ கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன; எனவே, குளுக்கோஸ் குளுக்கானிக்

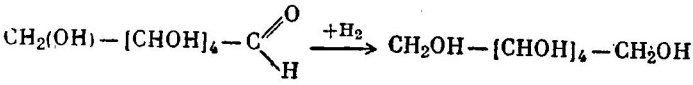
அமிலத்தையும், மோனோஸ் மோனோனிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கின்றன.



தீவிர ஆக்சிஜனேற்றம் (அடர் HNO_3 ஆல்) ஹைட்ராக்சி டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கிறது; குளுக்கோஸ் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைந்து உண்டாகும் டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் சாக்கரிக் அமிலம் (saccharic acid) எனப்படும்.



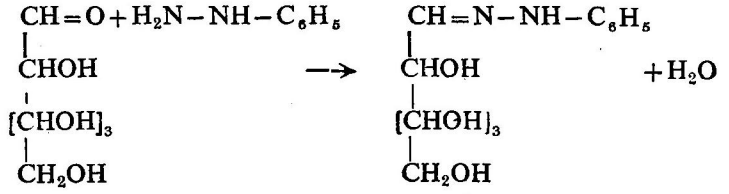
2. ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தின்போது மோனோ சாக்கரைடுகள் பாலிஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கின்றன:



3. ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுடன் மோனோ சாக்கரைடுகள் ஒசோசோன்கள் அல்லது குறிப்பாக ஃபீனைல் ஒசோசோன்களைக் கொடுக்கின்றன.

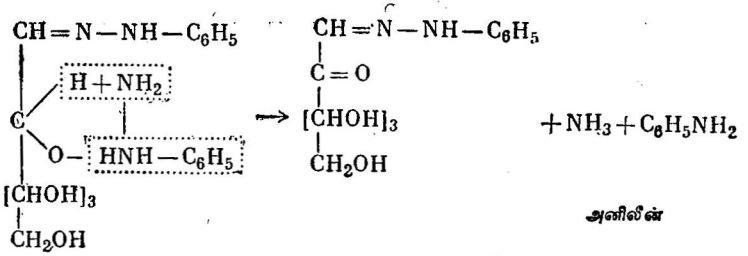
இவ் வினையைப் புரிந்து கொள்வதற்குக் குளுக்கோசை உதாரணமாக எடுத்துக்கொள்வோம்.

ஃபீனைல் ஹைட்ரசின் (phenyl hydrazine) குளுக்கோஸின் ஆல்டிஹைடு தொகுதியுடன் வினைப்பட்டுக் கரையும் ஃபீனைல் ஹைட்ரசோனைக் கொடுக்கிறது:



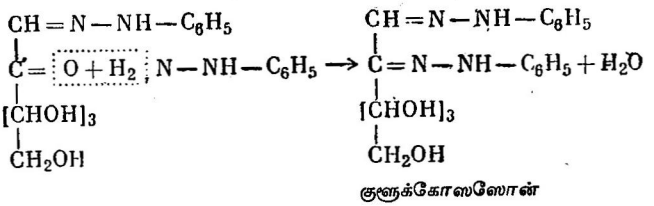
குளுக்கோஸ் ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன்

ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன அதிக அளவு ஃபீனைல் ஹைட்ர சினுடன் சூடுபடுத்தினால், இரண்டாவது மூலக்கூறு ஃபீனைல் ஹைட்ரசின் வினையில் ஈடுபடுகிறது:



அனிலீன்

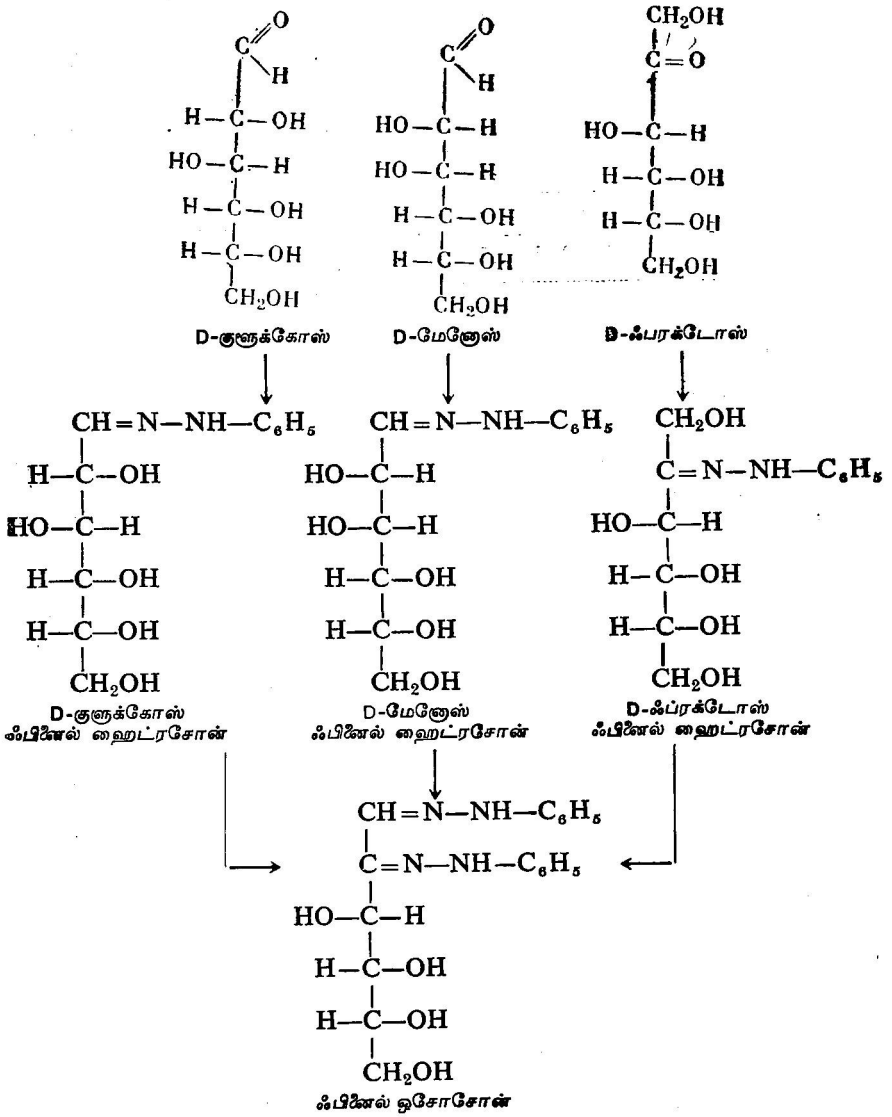
இவ் வினையில் ஒரு மூலக்கூறு ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன் கார்பனில் தொகுதியை அடுத்துள்ள கார்பன் அணுவிலிருந்து இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை நீக்குகிறது; மூலக்கூறு அம்மோனியாவா கவும், அனிலீனாகவும் சிதைவடைகிறது. ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன் மூலக்கூறில் புதியதொரு கார்பனில் தொகுதி உண்டாகிறது. இத் தொகுதி மூன்றாவது ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன் மூலக்கூறுடன் வினைப்பட்டுக் குளூக்கோஸ்ஸோனைக் கொடுக்கிறது.



குளூக்கோஸஸோன்

ஃபீனைல் D–குளூக்கோசசோன் நீரில் குறைந்த அளவு கரைகிறது. அதன் மஞ்சள் நிற ஊசி போன்ற படிகங்கள் 204-205°-ல் உருகுகின்றன. D-குளூக்கோஸ், D- மேனோஸ், D-ஃப்ரக்டோஸ் ஆகியவை ஒரே ஒசோசோனைக் கொடுக்கின்றன. கார்பனில் தொகுதி முதலில் ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுடன் வினைப் படுகிறது. D-குளூக்கோஸ் மற்றும் D-மேனோஸ் ஆகியவற்றில் கார்பனில் தொகுதி கார்பன் முதல் கார்பன் அணுவாகும். D-ஃப்ரக்டோஸில் அது இரண்டாவதாகும். D-குளூக்கோஸ், D-மேனோஸ், D-ஃப்ரக்டோஸ் ஆகியவற்றின் ஒசோசோன்கள் ஒத்திருக்கின்றன. இதனால் (1) ஒசோசோன்களில் உள்ள ஃபீனைல் ஹைட்ரசின் பகுதிகள் முதல் மற்றும் இரண்டாவது கார்பன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. (2) D-குளூக்கோஸ், D-மேனோஸ், D-ஃப்ரக்டோஸ் ஆகியவற்றில் உள்ள மூன்றாவது,

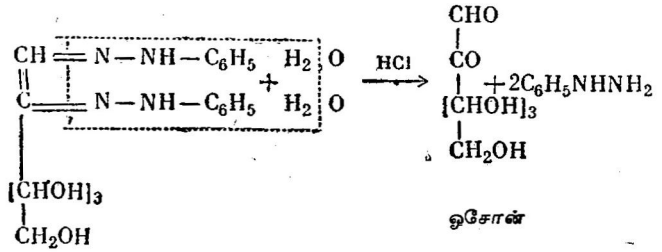
நான்காவது மற்றும் ஐந்தாவது கார்பன் அணுக்களின் புறவெளி அமைப்புகள் ஒன்றுகவே உள்ளன:



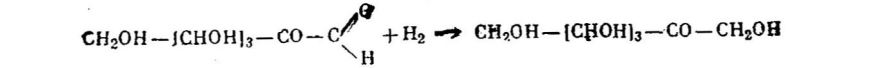
D-குளுக்கோஸ் மற்றும் D-மேனேஸ் ஆகியவற்றின் அமைப்பு வாய்பாடுகள், அவற்றிலுள்ள இரண்டாவது கார்பன் அணுவுடன்

பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் அணுக்களின் புறவெளி அமைப்பில் மட்டுமே வேறுபடுகின்றன. இத்தகைய ஆல்டோஸ்களுக்கு எபிமர்கள் (epimers) எனப்பெயர்.

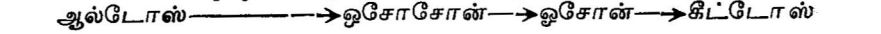
4. ஒசோசோன்களை வீரியமிக்க ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் இலேசாக சூடுபடுத்தினால், அவை இரண்டு ஃபீனைல் ஹைட்ரசீன் மூலக்கூறுகளை இழந்து ஒசோன்களைக் கொடுக்கின்றன:



ஒசோன்கள், ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளுடன் ஓர் ஆல்டிஹைடு மற்றும் ஒரு கீட்டோன் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. ஃசிங்க் தூள் மற்றும் அசிட்டிக் அமிலத்துடன் அவற்றை வினைப் படுத்தும்போது ஆல்டிஹைடு தொகுதி ஒடுக்கப்பட்டு கீட்டோஸ் கள் உண்டாகின்றன.



ஒசோசோன் மற்றும் ஒசோனின் வழியாக ஆல்டோஸ்கள் கீட்டோஸ்களாக மாற்றப்படுகின்றன:



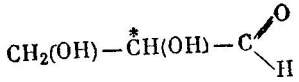
5. நீர்த்த காரக்கரைசல்கள் ஆல்டோஸ்களை அவற்றின் எபிமர்களாகவும், அவற்றுக்குச் சரியான கீட்டோசாகவும் மாற்று கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, D-குளுக்கோஸ், D-மேனோசா கவும், D-ஃப்ரக்டோசாகவும் மாற்றப்படுகிறது. அடர் காரக் கரைசல்கள் மேனோ சாக்கரைடுகளைச் சிதைத்துக் கரைசல் பழுப்பாக மாறுகிறது. ஹெக்சோஸ்கள் வீரிய காரக்கரைசல் களினால் சிதைக்கப்பட்டு லாக்டிக் அமிலத்தையும் மற்ற அமிலங் களையும் தருகின்றன.

6. ஆல்கஹால்களைப்போல, அமில நீரிலிகளுடன் வினைப் படுத்தினால் மோனோ சாக்கரைடுகளும் எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக் கின்றன. காரங்களுடனும், காரமண் உலோகங்களின் ஹைட்ராக்

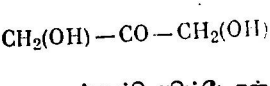
சைடுகளுடனும் வினைப்பட்டு அவை ஆல்கஹாலேட் வகையைச் சேர்ந்த சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. மோனோ சாக்கரைடு களுடன் மெத்தில் தொகுதி ஏற்றத்தைப்பற்றி முன்பே பார்த்தோம்.

162. டிரையோஸ்கள் (Trioses)

கிளிசரால்டிஹைடும், டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோனும் முக்கியமான டிரையோஸ்கள் ஆகும்:



கிளிசரால்டிஹைடு



டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோன்

கிளிசராலைக் கவனமாக ஃபெர்ரஸ் உப்புகளின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடினால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டிரையோஸ்களின் ஒரு கலவை உண்டாகிறது. இக் கலவை மோனோஸ்களுக்கு உரிய வினைகளைக் காட்டும் ஒரு பாகு போன்ற திரவமாகும்; அதற்கு கிளிசரோஸ் (glycerose) எனப்பெயர். கிளிசராலை சார்போஸ் பாக்டீரியாவினால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோன் மட்டும் பெறப் படுகிறது. ஏனெனில், இவ் வகை பாக்டீரியாக்கள் ஈரிணைய ஆல்கஹால் தொகுதியைச் சிறப்பாகத் தாக்குகின்றன.

கிளிசரால்டிஹைடு மூலக்கூறு ஒரு சீர்மையற்றக் கார்பன் அணுவைப் பெற்றிருக்கிறது. இச் சேர்மத்திற்கு ஒளியியல் அமைப்புகள் அறியப்பட்டுள்ளன. ஒளி சுழற்றும் தன்மையற்ற கிளிசரால்டிஹைடு 142°-ல் உருகுகிறது. இது இனிய சுவை யுடையது. நீரற்ற பிரிடினுடன் கொதிக்க வைத்தால் அது சிறிதளவு டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோனாக மாற்றப்படுகிறது:

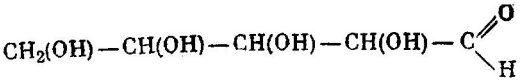
கிளிசரால்டிஹைடு ⇌ டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோன்

டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோன் ஒரு படிகத்திண்மம். கிளிசரால்டிஹைடு, மற்றும் டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோன் இரண்டுமே இரட்டை மூலக்கூறு எடைகளையுடையவை. கரைசல் களில் அவை மோனோ மூலக்கூறு வகைகளாகப் படிப்படியாக மாற்றப்படுகின்றன.

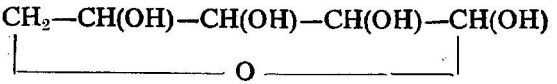
163. பென்டோஸ்கள் (Pentoses)

பென்டோஸ்களின் வாய்பாடு $C_5H_{10}O_5$ ஆகும். அதாவது அவற்றின் மூலக்கூறுகள் ஐந்து ஆக்சிஜன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்

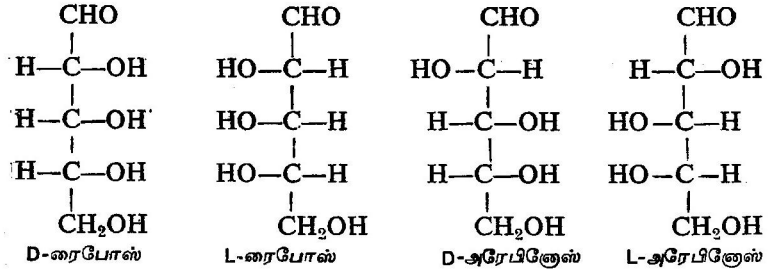
கின்றன. இயற்கையில் பெருமளவு கிடைக்கும் பென்டோஸ்கள் ஆல்டோ பென்டோஸ்கள் ஆகும். அவற்றின் அமைப்பைக் கீழ்க் கண்ட வாய்பாட்டின்மூலம் குறிப்பிடலாம்.

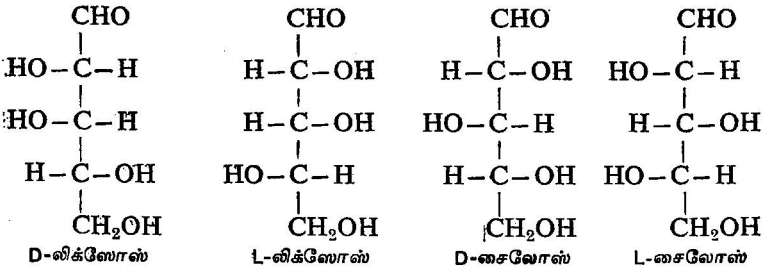


அல்லது



முதல் வாய்பாட்டின்படி ஆல்டோ பென்டோஸ் மூலக்கூறு மூன்று சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கிறது; எனவே, ஆல்டோ பென்டோஸ்களுக்கு நான்கு ஸ்டீரியோ ஐசோமெர் ஜோடிகள் சாத்தியமாகின்றன :

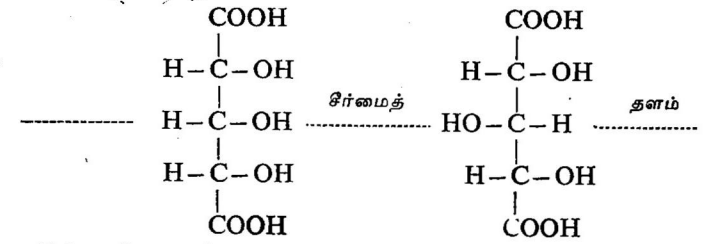




இந்த எட்டு ஸ்டீரியோ ஐசோமெர்களுக்கும் α மற்றும் β வகைகள் உள்ளன.

ஆல்டோ பென்டோஸ்கள் யாவும் டிரைஹைட்ராக்சி குளூட்டாரிக் அமிலங்களாக ஆக்சிஜனேற்றப்படுகின்றன. (HOOC —CH(OH) — CH (OH)— CH (OH) —COOH). மேற்குறிப்பிட்ட நீட்டிய வாய்பாடுகளின்படி, ரைபோஸ் மற்றும் சைலோஸ் ஒளி

சுழற்றும் தன்மையற்ற டிரைஹைட்ராக்சி குளூட்டாரிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன:

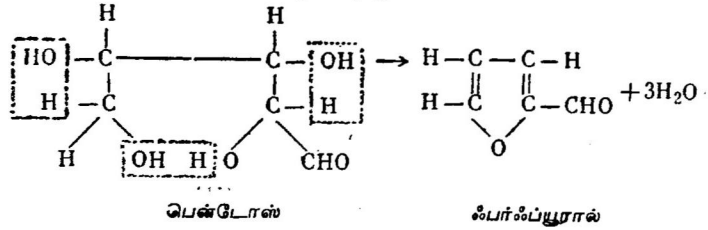


இவ் வமிலங்களின் மூலக்கூறுகளில் கார்பாக்ஸில் தொகுதிகளுடன் இணைந்திருக்கும் இரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களும் எதிரெதிரான அமைப்புகளைப்பெற்று ஒன்றையொன்று ஈடுசெய்கின்றன. இவ் வமிலங்களின் மூலக்கூறுகள் சீர்மையுடையவை. மாறுக, அரேபினேஸ் மற்றும் லிக்னோஸ் ஆகியவற்றை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து பெறப்பட்ட டிரைஹைட்ராக்சி குளூட்டாரிக் அமிலங்கள் சீர்மையற்ற மூலக்கூறுகளைப்பெற்று, அதனால் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையவைகளாக இருக்கின்றன.

இயற்கையில் பென்டோஸ்கள் பென்டோசேன்கள் [pentosans—$(C_5H_8O_4)_x$] என்னும் பாலிசாக்கரைடுகளாக மிகுந்திருக்கின்றன. அவை பழப்பசைச் சத்து வகைகளிலும், தாவரப்பசைகளிலும், சிவந்த கனிதரும் மரவகைப்பசைகளிலும் காணப்படுகின்றன. மரத்திலும் பென்டோசேன்கள் உள்ளன. (குறிப்பிட்ட பருவத்தில் உதிரக்கூடிய மரவகைகளில் 22-27% பென்டோசேன்கள் உள்ளன.) மேலும் வைக்கோல் (10-15%), சூரியகாந்தி விதை ஆகியவற்றிலும் உள்ளன. பென்டோசேன்கள் நீராற்பகுக்கப்பட்டு பென்டோஸ்களாகச் சிதைவடைகின்றன:

$$\underset{\text{பென்டோசேன்}}{(C_5H_8O_4)_x} + xH_2O \longrightarrow \underset{\text{பென்டோஸ்}}{xC_5H_{10}O_5}$$

பென்டோஸை அமிலங்களுடன் சூடுபடுத்தினால் வளைய ஆல்டிஹைடான ஃபர்ஃப்யூரால் (furfural) என்னும் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இவ் வினையில் ஒவ்வொரு பென்டோஸ் மூலக்கூறும் மூன்று நீர் மூலக்கூறுகளை இழக்கிறது:



ஃபார்ஃப்யூரால் சில நிறங்களைத் தரும் வினைகளின்மூலம் கண்டறியப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ஃப்ளூரோகுளூசினால் மற்றும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் அது ஒரு சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. அனிலீன் உப்புகளுடனும் சிவப்பு நிறத்தைத் தோற்றுவிக்கிறது.

L (+) அரேபினோஸ், அரேபிக்பசை அல்லது சிவந்த கனிதரும் மரவகைப்பசை இவற்றை நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சூடு படுத்திப் பெறப்படுகிறது. அது 160°-ல் உருகுகிறது. இனிய சுவை யுடையது. மியூட்டாரொடேஷன் அல்லது சிதைவுபுரிமாற்றம் (mutarotation) பண்பினைப் பெற்றிருக்கிறது. சுழிமாய் அரேபி னோஸ் சிலசமயங்களில் சிறுநீரில் (பென்டோஸ் யூரியா) காணப் படுகிறது.

D (+) சைலோஸ் (மரச்சர்க்கரை), கோதுமைக் கதிர்களை நீர்த்த அமிலங்களுடன் கொதிக்கவைத்துப் பெறப்படுகிறது. அது 143°-ல் உருகுகிறது, இனிய சுவையுடையது. சிதைவுபுரிமாற்றம் பண்பினைப் பெற்றுள்ளது.

D (−) ரைபோஸ் நியூக்ளிக் அமிலங்களில் காணப்படுகிறது. அது 95°-ல் உருகுகிறது.

164. ஹெக்ஸோஸ்கள் (Hexoses)

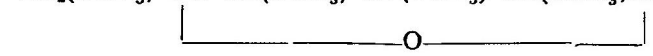
ஹெக்ஸோஸ்களில் மிக முக்கியமானவை D-குளூக்கோஸ், D-மேனோஸ், D-கேலக்டோஸ் மற்றும் D-ஃப்ரக்டோஸ் ஆகியவை யாகும்.

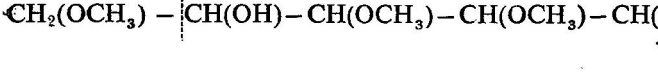
D (+) குளூக்கோஸ் (திராட்சை சர்க்கரை) தாவரங்களிலும், பிராணிகளிலும் பெருமளவில் உள்ளது. திராட்சைப் பழச் சாறிலும், மற்ற இனிய சுவையுள்ள பழச்சாறுகளிலும், விதைகள், இலைகள், வேர்கள் மற்றும் பூக்களிலும் அது உள்ளது. பிராணி களின் உடற் கூறுகளில் இரத்தம் மற்றும் முதுகுத்தண்டிலுள்ள திரவம் ஆகியவற்றில் உள்ளது. மனித சிறுநீரில் சிறிதளவு குளூக் கோஸ் உள்ளது. ஆனால், நீரிழிவு நோயுற்றவர்களின் சிறுநீரில் 12% குளூக்கோஸ் வரை உள்ளது.

ஸ்டார்ச்சை நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் கொதிக்க வைத்து குளூக்கோஸ் தொழில்துறையில் தயாரிக்கப்படுகிறது. கொதிக்க வைத்தபிறகு, கால்சியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்த்து அமிலம் நடுநிலையாக்கப்படுகிறது; குளூக்கோஸ் கரைசலிலிருந்து கரையாத கால்சியம் சல்ஃபேட்டை வடிகட்டி நீக்கிய பிறகு

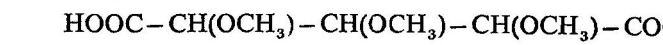
கரைசல் வெற்றிடத் தட்டுகளில்[1] அடர்ப்பிக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு பெறப்பட்ட பாகு 'கழிவுப்பாகு'(molasses) என்று வழங்கப்படுகிறது. படிக குளூக்கோஸைத் தயாரிப்பதற்கு, ஸ்டார்ச்சு முழுவதும் சாக்கரைடு சேர்மமாக்கப்பட்டு, கிடைக்கும் பாகு பெட்டிகளில் ஊற்றப்படுகிறது. இதில் அது வெண்ணிற அல்லது மஞ்சள் நிறக் கட்டிகளாக மாறுகிறது.

D குளூக்கோஸில் ஆறு அணுக்களை உடைய ஒரு வளையம் இருப்பது கீழ்க்கண்ட வினைகளின்மூலம் ஊர்ஜிதப்படுத்தப்படுகிறது. 2, 3, 4, 6 டெட்ராமெத்தில் குளூக்கோஸ் இலேசாக ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து, 2, 3, 4, 6-டெட்ராமெத்தில் குளூக்கானிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

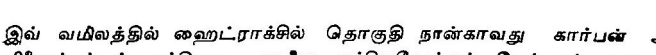




மேலும், ஆக்சிஜனேற்றிகள் இதனுடன் வினைப்பட்டு ஈரிணைய ஆல்கஹால் தொகுதியைக் கீட்டோன் தொகுதியாக ஏற்றமடையச் செய்கின்றன. பிறகு கீட்டோன்களின் ஆக்சிஜனேற்றத்தில் நிகழ்வதுபோல மூலக்கூறு கீட்டோன் தொகுதியில் பிளவடைகிறது. இதனால் டிரைமெத்தாக்சி குளூட்டாரிக் அமிலம் உண்டாகிறது:



குளூக்கோஸ் மூலக்கூறு ஓர் ஐந்தணு வளையத்தைப் பெற்றிருந்தால், அதன் டெட்ராமெத்தில் பெறுதியின் ஆக்சிஜனேற்றம் 2, 3, 5, 6-டெட்ராமெத்தில் குளூக்கானிக் அமிலத்தைத் தோற்றுவிக்கிறது.

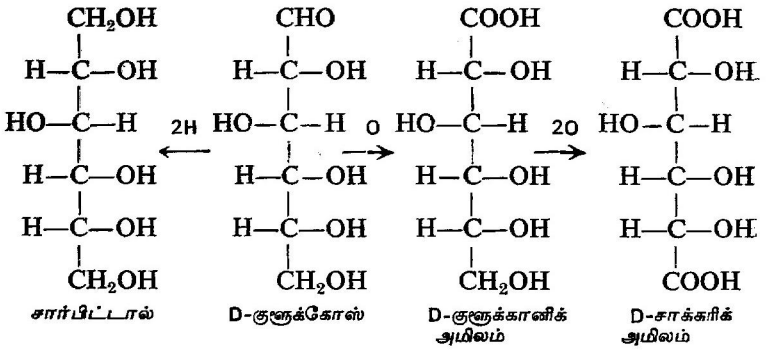


இவ் வமிலத்தில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி நான்காவது கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. அதனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டிரைமெத்தாக்சி குளூட்டாரிக் அமிலம் உண்டாவதில்லை.

குளூக்கோஸ் ஒரு மோனோ ஹைட்ரேட்டாகப் படிகமாகிறது. நீரற்ற குளூக்கோஸ் 146°-ல் உருகுகிறது. இது எளிதில் நீரில் கரைகிறது. சர்க்கரையைப்போல பாதியளவு உருசியுடையது.

[1] ஸ்டார்ச்சை சாக்கரைடுப் பொருளாக மாற்றும்முறை 1811-ல் K. கிர்காஃப் (K. Kirkhgof-1764-1833) என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. அவர் அப்போது செயின்ட் பீட்டர்ஸ்பர்க்கின் அறிவியல் கழகத்தில் இளநிலை அறிவியல் உதவியாளராக இருந்தார். அவர் மால்ட் ஸ்டார்ச்சை மால்ட்டோஸ் (மால்ட் சர்க்கரை) என்ற சர்க்கரைப் பொருளான டைசாக்கரைடாக மாற்றுவதைக் காட்டினார்.

ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் குளூக்கோஸ் முதலில் D-குளூக்கானிக் அமிலத்தையும் பிறகு D-சாக்கரிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கின்றது. ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தின்போது குளூக்கோஸ் சார்பிட்டால் என்ற ஹெக்சா ஹைட்ராக்ஸி ஆல்கஹாலாக மாறுகிறது:

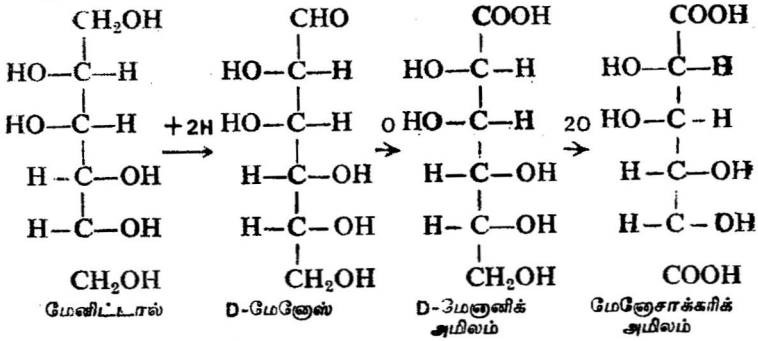


சார்பிட்டால் மலிகளிலுள்ள அசோக மரத் தீங்கனிகளிலும் சிவந்த கனிகளின் சாறு, மற்றும் திராட்சை, ஆப்பிள் ஆகிய வற்றிலும் உள்ளது. அது 110-111°-ல் உருகுகிறது. இனிய சுவையுடையது.

குளூக்கோஸ் மிட்டாய்கள், இனிப்புகள் தயாரிக்கும் தொழிலில் பயன்படுகிறது. பருத்தித் துணிகள் தயாரிக்கும் போது சாயம் ஏற்றுவதற்கும், வண்ண டிசைன்களை உருவாக்குவதற்கும் அது ஓர் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாகப் பயன்படுகிறது.

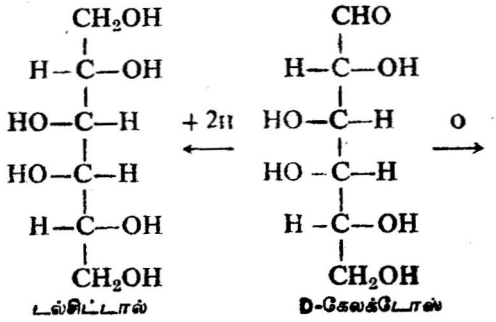
D-மேனோஸ் இயற்கையில் பெருமளவு மேனன்கள் (mannans) என்னும் பாலி சாக்கரைடுகளாகக் கிடைக்கிறது. மேனன்கள் தென்னமெரிக்கப் பனை வகையின் கொட்டையின் பருப்பு (ivory-nut), சிலவகை பனம்பழங்கள், பார்லி, கோதுமை ஆகியவற்றின் கதிர்கள், தண்ணீர்விட்டான் கொடி (asparagus), சிக்கரி (chicory) ஆகியவற்றின் வேர்களில் உள்ளன. மேனோஸ் படிக வடிவமுடைய, இனிய உருசியுடைய திண்மம். (உருகுநிலை 132°). நீரில் நன்கு கரைகிறது. சிதைவுபுரிமாற்றத்தினைக் (mutarotation) காட்டுகிறது. ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து அது D-மேனனிக் அமிலத்தையும், மேனோசாக்கரிக் அமிலத்தையும் (mannosaccharic acid) கொடுக்கிறது; ஆக்சிஜன் ஒடுக்கமடைந்து

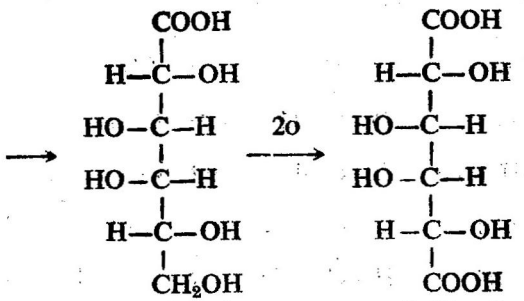
அது மேனிட்டால் என்னும் ஹெக்சா ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹாலாக மாறுகிறது:



மேனிட்டால் சில தென்மண்டல மற்றும் வெப்ப மண்டலப் பகுதியைச் சேர்ந்த தாவர வகைகளின் கழிவுப் பொருளான மன்னு (manna) என்பதில் பெருமளவு உள்ளது. டிரான்ஸ் காக்கஸஸ் (Transcaucasus) மற்றும் சிசிலி(Sicily) ஆகிய இடங்களில் வளரும் அசோக மரத்தில் உள்ள மன்னு (manna) 55% மேனிட்டாலைப் பெற்றிருக்கிறது. சில கடற்பாசி வகைகளும் பெருமளவு இச் சேர்மத்தைப் பெற்றிருக்கின்றன. D-மேனிட்டால் இனிய சுவையுடையப் படிகத்திண்மம். அது 165–166°-ல் உருகுகிறது.

D-கேலக்டோஸ் (galactose) இயற்கையில் பால் சர்க்கரை (milk sugar) போன்ற பாலிசாக்கரைடுகளாக மிகுந்துள்ளது. இனிய சுவையுள்ளப் படிகத்திண்மம் (உருகுநிலை 165°). அது நீரில் நன்கு கரைகிறது. மியூட்டாரொடேஷன் பண்பினைப் பெற்றிருக்கிறது. ஆக்சிஜனேற்றத்தின்போது, D-கேலக்டோஸ்; D-கேலக்டானிக் அமிலத்தையும், மியூசிக் (mucic) அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது. ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தின்போது அது ஹெக்ஸா ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹாலான டல்சிட்டலாக (dulcitol) மாறுகிறது:





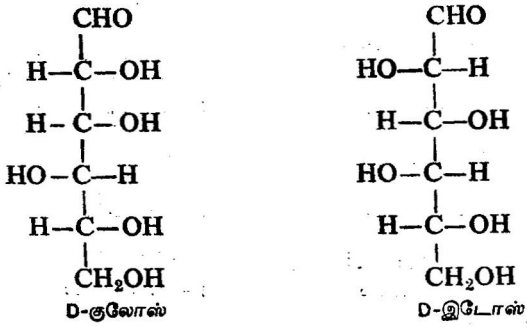
D-கேலக்டோனிக் அமிலம் மியூசிக் அமிலம்

மியூசிக் அமிலம் படிக வடிவமுடையத் தூளாகும். நீரில் மிகக் குறைந்த அளவே கரைகிறது; அது ஒளிசுழற்றும்தன்மை யற்றது.

டல்சிட்டால் தாவரங்களில் உள்ளது. அது இனிய சுவை யுடைய படிகத்திண்மம் (உருகுநிலை 188°). இது ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றது.

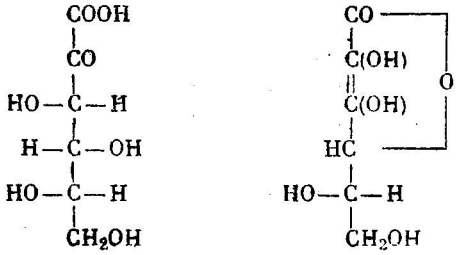
D-ஃப்ரக்டோஸ் (பழச்சர்க்கரை) பல இனிப்பான பழங்களில் D-குளூக்கோசுடன் கிடைக்கிறது. சமஅளவுள்ள D-குளூக்கோஸ் மற்றும் D-ஃப்ரக்டோஸ் கலவை தேனில் சிறந்த பகுதிப் பொருளாக (80%) உள்ளது. இக் கலவை கரும்புச்சர்க்கரை, இனுலின் (inulin) ஆகியவற்றின் பகுதிப் பொருளாகவும் உள்ளது. D-ஃப்ரக்டோஸ் $2C_6H_{12}O_6.H_2O$ என்னும் இயைபினையுடையப் படிகங்களைக் கொடுக்கிறது: அது சர்க்கரையைவிட இனிப்பானது. சிதைவுபுரிமாற்றப் (mutarotation) பண்பினை உடையது.

வைட்டமின் C-யுடன் தொடர்புடைய மற்ற முக்கியமான ஆல்டோ ஹெக்ஸோஸ்கள் D-குலோஸும் (D-gulose) D-இடோசும் (D-idose) ஆகும் :



D-குலோஸ் D-இடோஸ்

வைட்டமின் C அல்லது L-அஸ்கார்பிக் அமிலம் 2-கீட்டோ L-இடானிக் அமிலத்தின் (Keto-L-gulonic acid) லாக்டோனின் ஈனல் வகையாகும் :



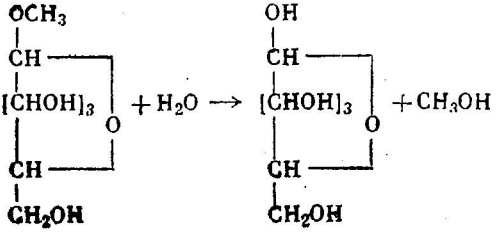
2-கீட்டோ-L-இடானிக் (2-கீட்டோ-L-குலானிக்) அமிலம்

L-அஸ்கார்பிக் அமிலம் (வைட்டமின் C)

வைட்டமின் C ஒருபடிகத்திண்மம் (உருகுநிலை 190°). அது ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையது; வீரியமிக்க ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி, இயற்கையில் பெருமளவு மிகுந்திருக்கிறது. அது புதிய பழங்களிலும், காய் கறிகளிலும் உள்ளது. அதன் சிறிதளவு வெண்ணெய் மற்றும் சிவப்பு வெள்ளைப் பழவகைகளிலும் (rasp berries) உள்ளது, எலுமிச்சம் பழம், ஆரஞ்சு. மற்றும் தக்காளி ஆகியவற்றில் வைட்டமின் C செறிந்துள்ளது, வைட்டமின் C குறைவாக இருந்தால் ஸ்கர்வி (scurvy) என்னும் நோய் உண்டாகிறது. தற்போது D-குளுக்கோசி லிருந்து பெருமளவு அஸ்கார்பிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

165. குளுக்கோசைடுகள் (Glucosides)

குளுக்கோசைடுகள் கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் பெறுதி களாகும். குளுக்கோசைடு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை, ஒரு கார்போஹைட்ரேட் அல்லாத அக்லு கோன் (aglucone) என்னும் தொகுதியினால் இடப்பெயர்ச்சி செய்து இவை பெறப்படுகின்றன. அமிலங்கள் அல்லது தனிப்பட்ட நொதிகள் குளுக்கோசைடுகளை ஒரு கார்போஹைட்ரேட்டாகவும், அக்லுகோனாகவும் சிதைக்கின்றன. உதாரணமாக, மெத்தில் குளுக்கோசைடு நீராற்பகுப்பு அடைந்து குளுக்கோசாகவும் மெத்தில் ஆல்கஹாலாகவும் சிதைவடைகிறது :



நொதிகளின் செயல்படுதன்மை தனிப்பட்டது. α-குளூக்கோசைடுகளை, அதாவது, கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் α-வகையிலிருந்து பெறப்பட்டக் குளூக்கோசைடுகளை சிதைப்பதற்கெனத் தனிப்பட்ட சிலநொதிகள் உள்ளன. இத்தகைய என்சைம்கள் α-குளூக்கோசிடேஸ்கள் என்று வழங்கப்படுகின்றன. (உ-ம்.) ஈஸ்ட் மால்ட்டோஸ். மாறுக, கசப்புவாதுமையிலுள்ள எமல்சின் (emulsin) என்னும் நொதி β-வகையைச்சார்ந்த குளூக்கோசைடுகளை மட்டுமே சிதைக்கின்றன.

குளூக்கோசைடுகள் நொதிகளால் நீராற்பகுக்கப்படும் வினை மீள்தன்மையுள்ள வினையாகும். ஒரு குளூக்கோசைடை சிதைக்கும் நொதி அந்த குளூக்கோசைடு உண்டாவதற்கு உதவுகிறது. அதாவது, சமநிலையைத் தோற்றுவிக்கிறது:

குளூக்கோசைடு + நீர் $\rightleftharpoons$ கார்போஹைட்ரேட் + அகுஞ்க்கோன்

குளூக்கோசைடுகள் தாவர உலகத்தில் பரந்து கிடக்கின்றன. அவை பலவகைச் சாயப் பொருள்கள், மலர்கள், சிவந்த கனிகள், வாதுமை முதலிய கொட்டைகளிலிருந்து எடுக்கப்படும் வெல்லச் சத்து (amygdalin), விரல்களுக்கு உறைபோடப்பட்டது போன்ற மலர்களுள்ள செடிவகை (digitalis) மற்றும் கசப்பு மரப்பட்டைச் சத்து மருந்துவகை (salicin) ஆகியவற்றில் உள்ளன.

166. ஆல்கஹால் நொதித்தல் வினையின் வழிமுறை (Mechanism of Alcoholic Fermentation)

சாக்கராய்டு சேர்மங்கள் ஒரு ஆல்கஹாலாகவும் கார்பன்டை ஆக்சைடாகவும் சிதைவடையும் வினை பல்வேறு தொடர் வேதிவினைகளின் விளைவு என்று பல விஞ்ஞானிகள் பல ஆய்வுகளின்மூலம் கண்டறிந்துள்ளனர்.

ஆல்கஹால் நொதித்தல் வினைக்குப் பலவழிமுறைகள் வரையறுக்கப்பட்டுள்ளன. இவற்றில் கீழ்க்கண்டமுறை மிகவும் சரியானதாகக் கருதப்படுகிறது.

1. நொதித்தலின்போது சேர்க்கப்படும் காளான் அல்லது ஈஸ்ட் மற்றும் பல பொருள்களின் செல்களில் உள்ள பாஸ்ஃபேட்டுகளினுல் முதலில் குளூக்கோஸ் பாஸ்ஃபாரிக் அமில எஸ்ட்டர்களாக மாற்றப்படுகிறது.

இதைத்தொடர்ந்து பாஸ்ஃபேட் எஸ்ட்டர்கள் சிதைக்கப்பட்டு டைஹைட்ராக்சி அசிட்டோன் மற்றும் கிளிசரால் டிஹைடு ஆகியவை உண்டாகின்றன. இவை ஒரு இயங்கு சமநிலையில்

இருக்கின்றன. (எளிதில் அறிந்து கொள்வதற்காகச் சாக்கராய்டு சேர்மங்கள், அமிலங்கள் ஆகியவற்றின் வினைகளுக்கு மட்டும் சமன்பாடுகள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன: (பாஸ்ஃபேட் எஸ்ட்டர்களுக்கு அல்ல).

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_2(OH)-CO-CH_2(OH) \rightleftarrows 2CH_2(OH)-CH(OH)-C\overset{O}{\underset{H}{}}$$

பிறகு கிளிசரால் டிஹைடு கேனிசாரோவினைக்கு (Cannizzaro reaction) உள்பட்டு கிளிசரால் மற்றும் கிளிசரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது:

$$2CH_2OH-CHOH-CHO+H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH+CH_2OH-CHOH-COOH$$

நொதித்தலுக்குள்பட்டிருக்கும் திரவத்துடன் சோடியம் ஃப்ளூரைடைச் சேர்த்தால் இந் நிலையில் நொதித்தலை நிறுத்தி விடலாம். திரவத்திலிருந்து கிளிசரால் மற்றும் கிளிசரிக் அமிலம் ஆகியவை பாஸ்ஃபேட் எஸ்ட்டர்களாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன.

இவ்வினை நொதித்தலின் ஆரம்பவினை எனக்கருதப்படுகிறது.

2. கிளிசரிக் அமிலம் பைரோரெசமிக் அமிலமாக மாற்றப்படுகிறது:

$$CH_2OH-CHOH-COOH \longrightarrow CH_3-CO-COOH+H_2O$$

கார்பாக்சிலேஸ் என்னும் நொதியினால் பைரோரெசமிக் அமிலம் கார்பன்டைஆக்ஸைடாகவும் அசிட்டால் டிஹைடாகவும் சிதைக்கப்படுகிறது:

$$CH_3-CO-COOH \longrightarrow CO_2+CH_3CHO$$

3. அசிட்டால் டிஹைடு குளூக்கோசினால் ஒடுக்கப்பட்டு எத்தில் ஆல்கஹாலையும், கிளிசரிக் அமிலத்தையும் தோற்றுவிக்கிறது:

$$2CH_3CHO+C_6H_{12}O_6+2H_2O \longrightarrow 2C_2H_5OH+2CH_2OH-$$
$$-CHOH-COOH$$

வினை இப்போது நின்றுவிடுகிறது: மீண்டும் கிளிசரிக் அமிலம் பைரோரெசமிக் அமிலத்தின் வழியாக அசிட்டால் டிஹைடையும், கார்பன்டைஆக்ஸைடையும் கொடுக்கிறது. இவ்வாறு நொதித்தல் தொடர்ந்து நடைபெறுகிறது. நொதிக்கும் திரவத்துடன் Na_2SO_3-ஐச் சேர்த்தால் கடைசிபடிவினை துண்டிக்கப்பட்டு அசிட்டால் டிஹைடு, ஈஸ்ட்டுநொதியின் செயலினால் பாதிக்கப்படாத

ஹைட்ரோசல்ஃபைட்டுச் சேர்மமாக மாற்றப்படுகிறது. இந் நொதித்தல் வினையில் கிடைக்கும் முக்கியமான விளைபொருள்கள் கிளிசரால், அசிட்டால் டிஹைடு மற்றும் கார்பன்டைஆக்ஸைடாகும்:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH+CH_3CHO+CO_2$$

ஈஸ்ட், D-குளுக்கோஸ், D-மேனோஸ், D-ஃப்ரக்டோஸ் மற்றும் D-கேலக்டோஸை நொதிக்கச்செய்கிறது. அது மற்ற ஹெக்ஸோஸ்களை பாதிப்பதில்லை; மேலும், மேற்குறிப்பிடப்பட்ட கார்போஹைட்ரேட்டுகளின் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள் மற்றும் பென்டோஸ்கள் ஆகியவற்றையும் இது பாதிப்பதில்லை. D-குளுக்கோஸ், D-மேனோஸ் மற்றும் D-ஃப்ரக்டோஸ் மூலக்கூறுகளில், மூன்றாவது, நான்காவது மற்றும் ஐந்தாவது கார்பன் அணுக்களில் உள்ள ஹைட்ரஜன், மற்றும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளின் புறவெளி அமைப்புகள் ஒன்றாகவே உள்ளன. ஆனால், D-கேலக்டோஸ் மூலக்கூறில் நான்காவது கார்பன் அணுவில் இவ் வமைப்பு வேறுபட்டு உள்ளது. இதனால் D-கேலக்டோஸ் மிகுந்தகடினத்துடன் நொதிக்கப்படுகிறது. சிலவகைக் காளான்கள் இதனுடன் வினைப்படுவதில்லை. ஃபிஷரின் (Fischer) கூற்றுப்படி ஒரு நொதியும் அது நொதிக்கச்செய்யும் பொருளும் ஒரு பூட்டுக்கும், சாவிக்கும் உள்ள தொடர்பைப் பெற்றிருக்கின்றன.

ஹெக்ஸோஸ்களின் நொதித்தல்வினை ஈஸ்ட்டினால் நிகழ்த்தப் படுகிறது. மற்ற நுண்ணிய உடற்கூறுகள் மற்ற நொதித்தல் வினைகளைத் தோற்றுவிக்கின்றன.

1. லாக்டிக் நொதித்தல்வினை :

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

2. ப்யூட்டரிக் நொதித்தல்வினை:

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_3H_7-COOH+2H_2+2CO_2$$

3. சிட்ரிக் நொதித்தல்வினை :

$$C_6H_{12}O_6+O_2 \longrightarrow HOOC-CH_2-(COH)COOH-CH_2-COOH+2H_2O$$

4. அசிட்டோன்-ப்யூட்டைல் ஆல்கஹால் நொதித்தல்வினை :

$$2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_4H_9OH+CH_3COCH_3+4H_2+5CO_2$$

நொதித்தல்வினைகள் தொழில்துறையில் மிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை. நொதிகளின் முன்னிலையில் நிகழும் உயிர்வேதியியல்

இயற்பாடுகள் பல்வேறு தொழில்துறைகளில் பயன்படுகின்றன. உயர்தர மிருகங்களின் உடலில் நிகழும் உயிர்வேதியிய சிதைவு வினையும், மோனோ சாக்கரைடுகளின் தொகுப்புவினையும் தொடர்ந்து நிகழ்கின்றன. தசையின் சுருக்கத்தின்போது கார்போ ஹைட்ரேட்டுகளின் சிதைவு லாக்டிக் அமிலம் மற்றும் பல வினை பொருள்களைத் தோற்றுவிக்கிறது.

குறைந்த மூலக்கூறெடையுடைய பாலி சாக்கரைடுகள் (ஆலிகோசாக்கரைடுகள்) (Low-Molecular Polysaccharides) (Oligosaccharides)

167. டைசாக்கரைடுகளின் பண்புகளும், அமைப்பும் (Properties and Structure of Disaccharides)

நீரைச்சேர்க்கும்போது மோனோசாக்கரைடு மூலக்கூறுகளாகவும், எளிய பாலிசாக்கரைடுகளாகவும் சிதைவடையும் கார்போ ஹைட்ரேட் மூலக்கூறுகள் பாலிசாக்கரைடுகளாகும். அவை இரு பிரிவுகளாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன: சாக்கராய்டு பாலிசாக்கரைடுகள் மற்றும் சாக்கராய்டுகள் அல்லாத பாலிசாக்கரைடுகள். முதல்பிரிவு கரும்புச் சர்க்கரையின் பண்புகளை ஒத்த பாலிசாக்கரைடுகளைப் பெற்றிருக்கிறது. இவ் வகைச் சேர்மங்களில் பெரும் பாலானவை நன்கு படிகமாகும் தன்மையுடையவை: நீரில் நன்கு கரைகின்றன. இனிய ருசியுடையவை; திட்ட மூலக்கூறு எடையுடையவை. இவற்றில் மிக எளியச் சேர்மங்கள் டைசாக்கரைடுகளாகும். நீரைச்சேர்த்தால் இரண்டு மோனோஸ் (monose) மூலக்கூறுகளாகப் பிளவடையும் கார்போஹைட்ரேட்டுகள் டைசாக்கரைடுகளாகும்.

கீழ்க்கண்ட சேர்மங்கள் டைசாக்கரைடுகளுக்கு எடுத்துக் காட்டுகளாகும்: *(1)* சுக்ரோஸ் என்னும் கரும்புச் சர்க்கரை; *(2)* மால்ட் சர்க்கரை அல்லது மால்ட்டோஸ்; *(3)* பால் சர்க்கரை அல்லது லாக்டோஸ், மற்றும் *(4)* செல்லோபயோஸ். டைசாக்கரைடுகள் யாவும் $C_{12}H_{22}O_{11}$ என்னும் ஒரே வாய்பாட்டின்மூலம் குறிப்பிடப்படுகின்றன.

சுக்ரோஸ் D-குளூக்கோசாகவும், D-ஃப்ரக்டோசாகவும் நீராற் பகுக்கப்படுகிறது:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{D-குளூக்கோஸ்}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{D-ஃப்ரக்டோஸ்}}{C_6H_{12}O_6}$$

மால்ட்டோஸ் மற்றும் செல்லோபயோஸ் ஆகியவை நீராற் பகுக்கப்பட்டு D-குளூக்கோஸ் மூலக்கூறுகளை மட்டும் கொடுக்கிறது:

$$\underset{\text{மால்ட்டோஸ்}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow 2\underset{\text{D-குளூக்கோஸ்}}{C_6H_{12}O_6}$$

பால் சர்க்கரை, நீராற் பகுப்படைந்து D-குளூக்கோசையும், D-கேலக்டோசையும் கொடுக்கின்றது:

$$\underset{\text{பால் சர்க்கரை}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{D-குளூக்கோஸ்}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{D-கேலக்டோஸ்}}{C_6H_{12}O_6}$$

டைசாக்கரைடுகளின் நீராற்பகுப்பு அமிலங்கள் அல்லது நொதிகளின் முன்னிலையில் நிகழ்கிறது. நொதிகளின் செயல்படு தன்மை தனிப்பட்டது. ஈஸ்ட்டின் ஒரு நொதியான இன்வர்ட்டேஸ் சுக்ரோசை நீராற்பகுக்கிறது. ஆனால், அது பால் சர்க்கரையைப் பாதிப்பதில்லை; எமல்சின் பால் சர்க்கரையைச் சிதைக்கிறது. ஆனால், அது சுக்ரோசுடன் வினைப்படுவதில்லை. டைசாக்கரைடு களின் நீராற்பகுப்புவினை மீள்தன்மையுள்ளது.

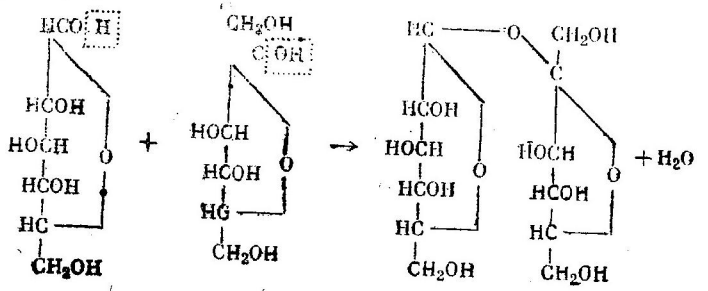
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

அதிக அளவு நீரின் முன்னிலையில் டைசாக்கரைடைச் சிதைக்கும் என்சைம் அடர்வு மிகுந்த கரைசலில் அதனைத் தோற்றுவிக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, மால்ட்டேஸ் என்னும் நொதி மால்ட்டோஸை குளூக்கோசாக மாற்றுகிறது. ஆனால், குளூக்கோசின் அடர்கரைசலை மால்ட்டேசுடன்வினைப்படுத்தினால் மால்ட்டோஸ் பெறப்படுகிறது. செல்லோபயோஸ் எமல்சினுடன் வினைப்பட்டு, குளூக்கோசைக் கொடுக்கிறது. ஆனால் குளூக்கோசின் அடர்கரைசலை எமல்சினுடன் வினைப்படுத்தினால் செல்லோபயோஸ் உண்டாகிறது. சுக்ரோசை தொகுத்துத் தயாரிக்கும்முறை இன்னமும் உருவாக்கப்படவில்லை.

சில டைசாக்கரைடுகள் ஃபெலிங் கரைசலை ஒடுக்குகின்றன. ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன்களையும், ஒசோசோன்களையும் உண்டாக்கு கின்றன. இதிலிருந்து அவற்றின் மூலக்கூறுகளில் ஒரு கார்பனைல் தொகுதி அல்லது எளிதில் கார்பனைல் தொகுதியாக மாற்றப்படும் ஒரு தொகுதி இருப்பது புலப்படுகிறது. மற்ற டைசாக்கரைடுகள் இத் தொகுதியைப் பெற்றிருக்கவில்லை. இதனால், அவை மேற் கூறிய வினைகளைக் காட்டுவதில்லை. மால்ட்டோஸ், பால் சர்க்கரை மற்றும் செல்லோபயோஸ் ஆகியவை முதல் வகையைச் சார்ந்த டைசாக்கரைடுகளாகும். இரண்டாம் வகையைச் சார்ந்த டைசாக்கரைடுகளுக்கு ஒரு சிறந்த உதாரணம் சுக்ரோஸ் ஆகும்.

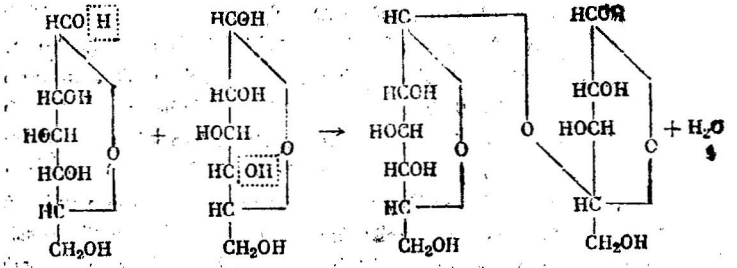
சுக்ரோஸ் (Sucrose) அமைப்பு : சுக்ரோஸ் மூலக்கூறு நீராற் பகுக்கப்பட்டு D-குளூக்கோஸ் மூலக்கூறு ஒன்றையும், D-ஃப்ரக் டோஸ் மூலக்கூறு ஒன்றையும் கொடுக்கிறது. இதனால், சுக்ரோஸ்

மூலக்கூறில் D-குளுக்கோஸ் மற்றும் D-ஃப்ரக்டோஸ் மூலக்கூறுகள் ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவின்மூலம் பிணைக்கப்பட்டிருப்பது புலனாகிறது; எனவே சுக்ரோசின் வாய்பாடு, குளுக்கோஸ் மற்றும் ஃபரக்டோஸின் வாய்பாடுகளிலுள்ள ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளிலிருந்து நீரின் தனிமங்களை நீக்கிப் பெறப்படுகிறது. சுக்ரோஸ் கீட்டோஸ் மற்றும் ஆல்டோசின் பண்புகள் எதையும் பெற்றிராததால், ஃபெலிங்கரசலை ஒடுக்குவதில்லை; ஃபீனைல் ஹைட்ரசோன் மற்றும் ஓசோசோன் ஆகியவற்றைக் கொடுப்பதில்லை. இதனால் அதன் மூலக்கூறில் கார்பனைல் தொகுதி அல்லது எளிதில் கார்பனைல் தொகுதியாக மாற்றப்படும். மற்ற எந்தத் தொகுதியும் இல்லை என்பது அறியப்படுகிறது. நீரின் தனிமங்கள் இரு குளுக்கோசைடு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளிலிருந்து நீக்கப்பட்டு ஒரு குளுக்கோசைடு-குளுக்கோசைடு பிணைப்புத் தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. இது சுக்ரோஸ் வீரிய செயல்படு தொகுதிகள் இல்லாதிருப்பதைத் தெளிவுபடுத்துகிறது:



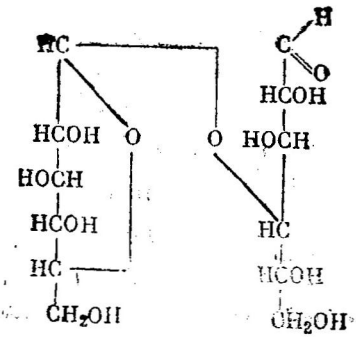
மால்ட்டோஸ் மற்றும் பால் சர்க்கரையின் (Maltose and Milk Sugar) **அமைப்பு :** நீராற்பகுப்பு அடைந்து மால்ட்டோஸ் இரு D-குளுக்கோஸ் மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து அதன் மூலக்கூறில் இரு D-குளுக்கோஸ் பகுதிகளும் ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவின்மூலம் பிணைக்கப்பட்டிருப்பது தெளிவாகிறது. ஆக்சிஜனேற்றத்தின்போது மால்ட்டோஸ் ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவை ஏற்று மோனோ கார்பாக்சிலிக் அமிலமாக மாறுகிறது. ஃபீனைல் ஹைட்ரசீனுடன் அது ஃபீனைல்ஹைட்ரசோனைக் கொடுக்கிறது. இதனால், அதன் மூலக்கூறு ஓர் ஆல்டிஹைடு தொகுதி அல்லது எளிதில் ஆல்டிஹைடு தொகுதியாக மாற்றப்படும் மற்றொரு தொகுதி இவற்றில் ஒன்றைப் பெற்றிருக்கிறது. எனவே, நீரின் தனிமங்கள் குளுக்கோசின் முதல் மூலக்கூறிலுள்ள குளுக்கோசைடு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியிலிருந்தும் இரண்டாவது மூலக்கூறிலுள்ள குளுக்கோசைடு அல்லாத ஹைட்ராக்சில் தொகுதியிலிருந்தும் நீக்கப்பட்டிருக்கவேண்டும். இந்த ஹைட்ராக்சில் தொகுதி நான்காவது

கார்பன் அணுவில் உள்ளது என்று நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது. இவ் வகையில் ஒரு குளூக்கோசைடு-குளூக்கோஸ் பிணைப்பு உண்டாக்கப் படுகிறது:

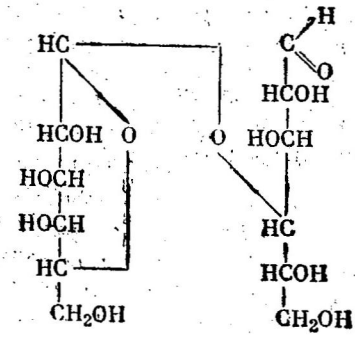


குளூக்கோஸ் குளூக்கோஸ் மால்ட்டோஸ்

குளூக்கோசைடு ஹைட்ராக்சில் இருப்பதால் மால்ட்டோஸ் மூலக்கூறு ஆல்டிஹைடு தொகுதிக்குரிய வினைகளில் ஈடுபடுகிறது;

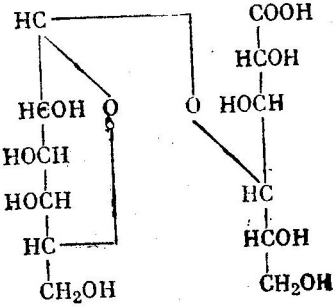


பால் சர்க்கரையின் அமைப்பு மால்ட்டோசின் அமைப்பை ஒத்திருக்கிறது. இதில் உள்ள ஒரே வேறுபாடு, அதில் ஒரு D-கேலக்டோஸ் மூலக்கூறு குளூக்கோஸ் மூலக்கூறுக்குப் பதிலாகச் செயல்படுகிறது:



பால் சர்க்கரை (ஆல்டிஹைடு வகை)

ஆல்டிஹைடு தொகுதி குளூக்கோசினுல் நிறுத்திவைத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. கேலக்டோசினுல் அல்ல என்பது, பால் சர்க்கரை இலேசான ஆக்சிஜனேற்றத்தின்போது லாக்டோ பயானிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கும் வினையிலிருந்து தெள்ளிதின் புலனுகிறது.



இது நீராற்பகுப்பு அடைந்து ஒரு மூலக்கூறு D-கேலக்டோசையும், ஒரு மூலக்கூறு D-குளூக்கானிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH$$

இவ் அமிலம் D-குளூக்கோசை ஆக்சிஜனேற்றிப் பெறப்பட்டதாகும்.

பால் சர்க்கரை மற்றும் மால்டோஸ் மூலக்கூறுகளில், ஆல்டிஹைடு தொகுதியாக மாறும் தொகுதியினை நிறுத்திவைத்துக் கொள்ளும் குளூக்கோஸ் மூலக்கூறு α-D-குளூக்கோஸ் பகுதியாகவோ அல்லது β-D-குளூக்கோஸ் பகுதியாகவோ இருக்கலாம். பால் சர்க்கரை மற்றும் மால்ட்டோஸ் α மற்றும் β வகைகளில் இருக்கலாம். இவை ஒன்று மற்றொன்றுக எளிதில் மாறுகின்றன. இவற்றின் கரைசல்கள் சிதைவுபுரிமாற்றப் பண்பினை (mutarotation) பெற்றிருக்கின்றன. முதலில் குறிப்பிட்ட மோனே சாக்கரைடு டைசாக்கரைடு மூலக்கூறில் ஒரு திட்டவகையில் இணைகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, மால்ட்டோஸ் மூலக்கூறில் α-D-குளூக்கோஸ் முதல் பகுதியாகும்.

செல்லோபயோஸ் (Cellobiose) அமைப்பு : செல்லோபயோசின் அமைப்பு மால்ட்டோசின் அமைப்பிலிருந்து கீழ்க்கண்ட விதத்தில் வேறுபடுகிறது. செல்லோபயோஸ் மூலக்கூறில் முதல் தொகுதி β-D-குளூக்கோஸ் தொகுதியாகும். ஆனுல், α-D-குளூக்கோஸ் மால்ட்டோஸ் மூலக்கூறில் முதல் தொகுதியாக உள்ளது. இது கீழ்க்கண்டவாறு உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது. குளூக்கோசைடு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் இரண்டாவது குளூக்கோஸ் மூலக்கூறினுல் பதிலிடப்பட்ட மால்ட்டோஸ் மற்றும் செல்லோபயோஸ் மூலக்கூறுகள் D-குளூகோசின் பெறுதிகளாகும்.

அதனுல் அவை குளுக்கோசைடு அமைப்பினைப் பெற்றிருக்கின்றன. α-வகையைச்சேர்ந்த குளுக்கோசைடுகள் மால்ட்டோசினுலும், β-வகையைச்சேர்ந்த குளுக்கோசைடுகள் எமல்சினுலும் சிதைக்கப் படுகின்றன. செல்லோபயோஸ் மால்ட்டோசினுல் பாதிக்கப் படுவதில்லை. ஆனுல், அது எமல்சினுல் நீராற்பகுக்கப்படுகிறது. இது அதனை β-வகையில் வரிசைப்படுத்துகிறது.

168. சுக்ரோஸ் (Sucrose)

சுக்ரோஸ் கரும்புச் சர்க்கரை எனவும் வழங்கப்படுகிறது. தாவரங்களில் இது பெருமளவு கிடைக்கிறது. மனித இனத்தின் வளர்ச்சியிலும் உணவுப்பண்டங்களை ருசியுள்ளதாக்குவதிலும் இதன் பங்கு இன்றியமையாதது. சுக்ரோஸ் மனித உடற்கூறில் எளிதில் ஜீரணிக்கப்படுகிறது. 1 கிராம் சுக்ரோஸ் எரிந்து 4 கி. கலோரி ஆற்றலை அளிக்கிறது.

சுக்ரோஸ் நிறமற்ற ஒளி ஊடுருவிச்செல்லும் தன்மையுள்ள படிகங்களைத் தோற்றுவிக்கிறது (உருகுநிலை 160°). ஆனுல், உருகிய சுக்ரோஸ் காரமெல் என்னும் மாவுபோன்ற திண்மமாகிறது. சுக்ரோசின் கரைசல் தளவினைவுற்ற ஒளியின் தளத்தை வலப்புற மாகச் சுழற்றுகிறது. சுக்ரோஸ் நீராற்பகுப்பு அடைந்து சம மூலக் கூறு அளவுள்ள D-குளுக்கோஸ் மற்றும் D-ஃப்ரக்டோசாகச் சிதை வடைகிறது. சமஅளவுள்ள குளுக்கோஸ் மற்றும் ஃப்ரக்டோசின் கலவை இடஞ்சுழற்றும் தன்மையுள்ளது. சுக்ரோசின் நீராற்பகுப்பு சிதைவு தளவினைவுற்ற ஒளியின் தளசுழற்சியின் திசையை மாற்று கிறது. இதனுல் குளுக்கோஸ் மற்றும் ஃப்ரக்டோசாக, சுக்ரோஸ் சிதைவடையும் இயற்பாடு சர்க்கரையின் சுழிமாற்றம் (inversion of sugar) என்று வழங்கப்படுகிறது.

அதிக அளவு சுக்ரோஸ் கரும்புத்தண்டுகளில் உள்ளது. கரும்பி லிருந்து சர்க்கரையைப் பிரித்தெடுத்தல் இரண்டரை ஆயிரம் ஆண்டுகளுக்கு முன்பிருந்து வழக்கத்தில் உள்ளது. சர்க்கரை வள்ளியிலிருந்து சர்க்கரையைப் பெருமளவில் தயாரிக்கும்முறை சென்ற நூற்றுண்டின் துவக்கத்தில் தொடங்கியது. ரஷ்யாவில் முதல் சர்க்கரை சுத்திகரிப்பு ஆலை 1802-ல் நிறுவப்பட்டது.

சர்க்கரைத் தயாரிக்கும் முறையில் சர்க்கரைவள்ளித் துண்டு களாக்கப்பட்டுச் சூடான நீருடன் வினைப்படுத்தப் படுகிறது. நீர் சர்க்கரைவள்ளியிலிருத்து அநேகமாக எல்லா சர்க்கரையையும் பிரித்தெடுக்கிறது. எஞ்சியுள்ள சர்க்கரைவள்ளிக்கூழ் மாட்டுத் தீவனமாகப் பயன்படுகிறது. இம் முறையில் பெறப்படும் சாறு கருமை நிறமுடையது. சர்க்கரையுடன் ஆக்சாலிக் மற்றும் பாஸ்

ஃபாரிக் அமிலங்கள், புரோட்டீன்கள், சாயப்பொருள்கள் ஆகிய வைகளும் இச் சாற்றில் உள்ளன. கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைப்படுத்தி இவற்றை நீக்கியபிறகு, சாற்றை வடிக்கட்டி, வெற்றிடத்தட்டுகளில் ஆவியாக்கி, உண்டான சர்க்கரைப் படிகங் களில் இருந்து மையவிலக்கு செயல்முறையில் (centrifugal action) பிரிக்கப்படுகிறது.

சுக்ரோஸ் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட பிறகு எஞ்சியிருக்கும் மூலக் கரைசல் (mother liquor) கழிவுப்பாகு (molasses) எனப்படுகிறது. அது 50% வரை சர்க்கரையைப் பெற்றிருக்கிறது. இதனை மேலும் சர்க்கரையைப் பிரித்தெடுப்பதற்கோ அல்லது ஆல்கஹாலைத் தயாரிப்பதற்கோ பயன்படுத்தலாம். கழிவுப்பாகிலிருந்து சர்க்க ரையைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு அது $Sr(OH)_2$ கரைசலுடன் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. இது கரையாத சாக்கரேட்டை $C_{12}H_{22}O_{11}.2SrO$ த் தோற்றுவிக்கிறது. இதனை வடிகட்டி நீர்ஊடகத்தில் கார்பன்டை ஆக்சைடினால் சிதைக்கப்படுகிறது:

$$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 2SrO + 2CO_2 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + 2SrCO_3$$

உண்டாகும் பாகு மேற்கூறியவாறு பண்படுத்தப்படுகிறது.

வெண்ணிறப் படிகச் சர்க்கரைக் கட்டிகள் 99·9% சுக்ரோசைப் பெற்றிருக்கிறது. மேலும் தூய கனசதுர வடிவச் சர்க்கரையைத் தயாரிப்பதற்கு சர்க்கரைக்கட்டி நீரில் கரைக்கப்பட்டு, எலும்புக் கரியின் வழியாக வடிக்கட்டப்பட்டு, ஒரு அடர்பாகாக அடர்ப்பிக்க படுகிறது. இப் பாகு பிறகு அச்சுகளில் வார்க்கப்பட்டு, தூய பாகுடன் கழுவப்பட்டு குறைந்த அழுத்தத்தில் உலர்த்தப்படுகிறது.

கரும்பிலிருந்து சர்க்கரைத் தயாரிக்கும்முறையும் சர்க்கரை வள்ளியிலிருந்து சர்க்கரைத் தயாரிக்கும்முறையும் ஒன்றுதான்.

169. மால்ட்டோஸ், லாக்டோஸ், செல்லோபயோஸ் (Maltose, Lactose, Cellobiose)

மால்ட்டிலுள்ள ஒரு நொதியான டயஸ்ட்டேஸ் (diastase) ஸ்டார்ச்சுடன் வினைப்பட்டோ அல்லது சலிவாவிலுள்ள (saliva) டயாலின் (ptyalin) என்ற நொதி ஸ்டார்ச்சுடன் வினைப்பட்டோ மால்ட்டோஸ் தயாரிக்கப்படுகிறது. காய்ச்சிவடித்தல்முறை களில் அது இடைநிலைப் பொருளாகக் கிடைக்கிறது.

மால்ட்டோஸ் நீரிலிருந்து ஒரு மோனோ ஹைட்ரேட்டாகப் படிகமாகிறது. அதன் கரைசல் வலஞ்சுழற்றி அது சுக்ரோசை விட 40% குறைந்த இனிப்புத் தன்மையுடையது. மால்ட்டோஸ் ஈஸ்ட்டினால் நொதிக்கப்படுகிறது. மால்ட்டோஸ் என்னும் நொதி அதனை D-குளுக்கோசாகச் சிதைக்கிறது.

பால் சர்க்கரை (லாக்டோஸ்) பாலில் உள்ளது. (4-5% பசுவின் பாலிலும், 5-8% மனித உடலில் உள்ள பாலிலும் உள்ளது). கடைந்த பாலிலிருந்து கொழுப்புச்சத்து, கேசின் ஆகியவை நீக்கப்பட்ட பிறகு அது பெறப்படுகிறது.

பால் சர்க்கரை ஒரு மோனோ ஹைட்ரேட்டாகப் படிகமாகிறது. அதன் நியம சுழற்கோணம் = +52° (மியூட்டாரொடேஷன் முடியும்போது). அது சுக்ரோசைவிட 70% குறைவான இனிப்புடையது. லாக்டோஸ் பாலில் உள்ள லாக்டேஸ் என்பதால் நொதிக்கப்படுகிறது; நொதித்தலின்போது அது D-குளூக்கோசாகவும், D-கேலக்டோசாகவும் சிதைவடைகிறது. ஓயின் போன்றவை லாக்டேசைப் பெற்றிராததால் அவை பால் சர்க்கரையை நொதிக்கச் செய்வதில்லை. சில உணவுப் பொருள்களில் லாக்டோஸ் ஒரு மூலப் பொருளாகும்.

செல்லுலோசை அசிட்டிக் நீரிலி மற்றும் அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தும்போது செல்லோபயோஸ் செல்லோபயோஸ் ஆக்டா அசிட்டேட் என்ற எஸ்ட்டராகப் பெறப்படுகிறது. செல்லோபயோஸ் படிக வடிவமுடைய, மிகக் குறைந்த இனிப்புடைய, நீரில் கரையும் தன்மையுள்ள தூள் போன்ற திண்மம். அது வலஞ்சுழற்றி, சிதைவுபுரிமாற்றப் பண்பினைப் (mutarotation) பெற்றிருக்கிறது. செல்லோபயோஸ் ஃபெலிங் கரைசலை ஒடுக்குகிறது.

உயர் மூலக்கூறு எடையுடைய பாலி சாக்கரைடுகள்
(High-Molecular Polysaccharides)

சாக்கராய்டு தன்மையற்ற (சர்க்கரைத்தன்மையற்ற) பாலி சாக்கரைடுகள் உயர் மூலக்கூறு எடையுடைச் சேர்மங்கள். அவற்றில் பெரும்பாலானவை நீரில் கரைவதில்லை; சில சேர்மங்கள் கூழ்மக்கரைசல்களை மட்டும் தோற்றுவிக்கின்றன. சூடுபடுத்தினால் அவை உருகாமல் சிதைவடைகின்றன.

சாக்கராய்டு தன்மையற்ற பாலிசாக்கரைடுகளுக்கு முக்கிய எடுத்துக்காட்டுகளாக, ஸ்டார்ச்சு, செல்லுலோஸ், க்ளைக்கோஜன் மற்றும் இனுலின் ஆகியவை உள்ளன.

170. ஸ்டார்ச்சு (Starch)

ஸ்டார்ச்சு $(C_6H_{10}O_5)_x$ தாவரங்களில் அவற்றின் உணவுப் பொருளாக உள்ளது. மனித வளர்ச்சிக்கும் பூண்டுபோன்ற செடி வாழ் பிராணிகளின் வளர்ச்சிக்கும் மிகவும் இன்றியமையாத

உணவுப் பொருள்களில் இது ஒன்றாகும். பல்வேறு உருவங்களைப் பெற்றுத் துகள்களாக, ஸ்டார்ச்சு, தாவரங்களின் விதைகள், தண்டுகள் ஆகியவற்றில் படிந்துள்ளது. உருளைக்கிழங்கின் வேரில், எடுத்துக்காட்டாக, 20% ஸ்டார்ச்சும், 75% நீரும் உள்ளன; கோதுமை மணிகள் 70% ஸ்டார்ச்சுவரைப் பெற்றுள்ளன.

ஸ்டார்ச்சு நீரில் கரையும் தன்மையற்ற வெண்ணிறத் தூள் போன்ற திண்மம். நீருடன் சூடுபடுத்தினால் அது ஒரு பசையை உண்டாக்குகிறது. அயோடினுடன் ஸ்டார்ச்சு நீல நிறத்தைத் தருகிறது. இந்த நிறம் சூடுபடுத்தினால் மறைந்து விடுகிறது. ஆனால் குளிரச் செய்தால் திரும்பவும் தோன்றுகிறது. ஸ்டார்ச்சு ஃபெலிங் கரைசலை ஒடுக்குவதில்லை.

ஸ்டார்ச்சு பல்வேறு பொருள்களைப் பெற்றிருக்கிறது; அமைலோ பெக்டின் (amylopectin) (மேற்கூடு) மற்றும் அமைலோஸ் (amylose) (உள்பகுதி) ஆகியவற்றைத் தோராயமாக 2 : 1 என்ற விகிதத்தில் பெற்றிருக்கிறது. அமைலோபெக்டின் ஒரு பசையை உண்டாக்குகிறது; அமைலோஸ் ஒரு கூழ்மக்கரைசலைத் தோற்றுவிக்கிறது. இது பசையின் எவ்விதப் பண்புகளையும் காட்டுவதில்லை. அமைலோஸ் அயோடினுடன் நீல நிறமாக மாறுகிறது; அமைலோபெக்டின் சிவப்பு ஊதா நிறமாக மாறுகிறது. அமைலோஸ் ஒரு கார்போஹைட்ரேட்; அமைலோபெக்டின் மற்றொரு கார்போஹைட்ரேட்டின் ஒரு பாஸ்ஃபேட்டாகும்.

நீருடன் சேரும்போது ஸ்டார்ச்சு படிப்படியாக எளிய கார்போஹைட்ரேட்டுகளாகச் சிதைவடைகிறது. முதலில் அது 'கரையும் ஸ்டார்ச்சு'[1] (soluble starch) என்னும் பொருளாக மாறுகிறது. பின்னர், இது டெக்ஸ்ட்ரின்களாக (dextrins) சிதைவடைகிறது. நீராற்பகுத்தால் டெக்ஸ்ட்ரின்கள் மால்ட்டோசைக் கொடுக்கின்றன. இதன் ஒரு மூலக்கூறு இரு D-குளூக்கோஸ் மூலக்கூறுகளாகப் பிளவடைகிறது. எனவே, ஸ்டார்ச்சு நீராற்பகுப்பு அடையும்போது உண்டாகும் முடிவு விளை பொருள் D-குளூக்கோசாகும்.

$$\underset{\text{ஸ்டார்ச்சு}}{(C_6H_{10}O_5)_x} + xH_2O \longrightarrow \underset{\text{குளூக்கோஸ்}}{xC_6H_{12}O_6}$$

அமிலங்களுடன் கொதிக்க வைத்தாலோ அல்லது மால்ட்டிலுள்ள டயஸ்ட்டேஸ் (diastase) என்னும் நொதி அல்லது சலிவாவிலுள்ள (saliva) டயாலின் (ptyalin) என்னும் நொதி இவற்றின் செயலினால் ஸ்டார்ச்சு நீராற் பகுக்கப்படுகின்றது.

[1] (சூடான நீரில் பசையைத் தோற்றுவிக்காமல் கரையும் ஸ்டார்ச்சு)

ஸ்டார்ச்சுப் பசையை அமிலங்கள் அல்லது நொதிகளுடன் வினைப்படுத்தும்பொழுது உண்டாகும் திரவம் அயோடினுடன் முதலில் ஊதா, பிறகு செம்பழுப்பு, முடிவில் மஞ்சள் ஆகிய நிறங்களைத் தோற்றுவிக்கிறது. இந்த நிறமாற்றத்திற்குக் காரணம் ஸ்டார்ச்சின் பல்வேறு சிதைவு விளைபொருள்கள் அயோடினுடன் பல்வேறு நிறங்களைக் கொடுக்கின்றன. ஊதா மற்றும் செம்பழுப்பு நிறங்கள் முதலில் உண்டாகும் டெக்ஸ்ட்ரின்களால் தோற்றுவிக்கப்படுகின்றன.

மால்ட்டோசும், குளுக்கோசும் அயோடினுடன் நிறமாற்றம் அடைவதில்லை. எளிய டெக்ஸ்ட்ரின்களும் இம் மாற்றத்திற்கு உட்படுவதில்லை.

171. டெக்ஸ்ட்ரின்கள் (Dextrins)

டெக்ஸ்ட்ரின்கள் நீரில் கரையும் தன்மையுள்ளத் திண்மங்கள். அவை பாலிசாக்கரைடுகள். ஆனால், ஸ்டார்ச்சைவிட குறைந்த சிக்கலானவை. அவை ஃபெலிங் கரைசலை ஒடுக்குவதில்லை. வாணிபமுறையில் ஸ்டார்ச்சை 180-200° வெப்பநிலைக்கு சூடுபடுத்தி அவை தயாரிக்கப்படுகின்றன. முதலில் ஹைட்ரோகுளோரிக் அல்லது நைட்ரிக் அமிலத்தினால் நனைக்கப்பட்ட ஸ்டார்ச்சை 150°-க்கு சூடுபடுத்தியும் அவை பெறப்படுகின்றன.

டெக்ஸ்ட்ரின்கள் தொழில்துறையில் பசைப் பொருள், சாயங்களைக் கெட்டியாக்கும் பொருள்கள், காலிக்கோவின்மீது பல வண்ணக் கோலங்களை அச்சடித்தல் ஆகியவற்றுக்குப் பயன்படுகிறது. ரொட்டியின் பளபளப்பான மேற்பகுதி, ஸ்டார்ச்சு சேர்க்கப்பட்ட வினனின் கெட்டியான ஒளிவீசும் பரப்பு ஆகியவற்றில் டெக்ஸ்ட்ரின்கள் உள்ளன. வாட்டப்பட்ட ரொட்டியில் முழுவதும் டெக்ஸ்ட்ரின்கள் உள்ளன. ரொட்டியை வாட்டும் போது கரையாத ஸ்டார்ச்சு கரையும் ஸ்டார்ச்சாகவும், எளிதில் கரைக்கப்படும் டெக்ஸ்ட்ரின்களாகவும் மாற்றப்படுகிறது.

172. கிளைக்கோஜன், இனுலின் (Glycogen, Inulin)

கிளைக்கோஜன் $(C_6H_{10}O_5)_x$. ஸ்டார்ச்சு தாவரங்களில் இருப்பதுபோல, பிராணிகளின் உடற்கூறுகளில் சேமிக்கப்பட்ட உணவுப் பொருளாக விளங்குகிறது. அது குடலில் பெருமளவு (10% வரை) படிந்துள்ளது. தசைகளிலும் அது உள்ளது. கிளைக்கோஜன் வெண்ணிறத்தூள் போன்ற திண்மம். அது நீரில் எளிதில் கரைகிறது. கரையும்போது ஒரு கூழ்மக்கரைசல் உண்டாகிறது. இக் கரைசல் மிகக் குறைந்த அளவு உப்புகளால் வீழ்ப்படி

வாக்கப்படுகிறது. அயோடினுடன் அது மஞ்சள் கலந்த சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. கிளைக்கோஜன் கரைசல் வலஞ்சுழற்றி அமிலங்களும், நொதிகளும் கிளைக்கோஜனை D-குளூக்கோசாக நீராற்பகுக்கின்றன.

இனுலினும் (inulin) $(C_6H_{10}O_5)_x$ ஸ்டார்ச்சைப்போலச் சில தாவரங்களில் சேமிக்கப்பட்ட உணவுப் பொருளாக உள்ளது. ஆனால், அது ஸ்டார்ச்சைப்போலப் பரந்துகிடக்கவில்லை. அது பன்னிற மலர்களையுடைய தோட்டச் செடிவகையின் தண்டுகள், (10-12%), சிக்கரியின் வேர்கள் (10%) உண்ணத்தக்க கிழங்குகளையுடைய முள்ளியினச்செடி (artichoke) முனைத்த மணமுடைய வெண்மலரும் அடித்தண்டுங் கொண்டச் செடிவகை (narcissi) மற்றும் பல தாவரங்கள் ஆகியவற்றில் உள்ளது.

இனுலின் ஒரு வெண்ணிறத்தூள் போன்ற திண்மம். அது சூடான நீரில் நன்கு கரைகிறது. அயோடினுடன் நிறமாற்றம் அடைவதில்லை; அதன் கரைசல் வலஞ்சுழற்றி அமிலங்கள் மற்றும் நொதிகளினால் இனுலின் நீராற்பகுக்கப்பட்டு D-ஃப்ரக்டோசைக் கொடுக்கிறது.

173. செல்லுலோஸ் (Cellulose)

செல்லுலோஸ் $(C_6H_{10}O_5)_x$ தாவரச் செல்களில் மிக முக்கியமான ஒரு பகுதிப் பொருளாகும். அது தாவரங்களில் தூய நிலையில் கிடைப்பதில்லை. ஆனால், வேறு சில சேர்மங்களுடன் இணைந்துள்ளது. உரிஞ்சும் பஞ்சு, பருத்தித் துணிகள், லினன், உயர்வகை வடிதாள்கள் ஆகியவற்றில் பெருமளவு செல்லுலோஸ் உள்ளது. பருத்தியின் இழையில்தான் மிகத் தூய இயற்கை செல்லுலோஸ் உள்ளது. அதில் 90%-க்கு மேல் செல்லுலோசும், 6-8% நீரும் உள்ளன. குவிந்த காய் காய்க்கிற மரப்பேரினத்தைச் சேர்ந்த மரங்களில் 50% செல்லுலோஸ் உள்ளது. குறிப்பிட்ட பருவத்தில் உதிரக்கூடிய மரங்களில் அது மிகக் குறைந்த அளவு உள்ளது.

செல்லுலோஸ் நீர், அல்லது ஈத்தர் அல்லது ஆல்கஹாலில் கரைவதில்லை. சாதாரணச் சூழ்நிலைகளில் அது நீர்த்த அமிலங்கள், காரங்கள், வீரியமற்ற ஆக்சிஜனேற்றிகள் ஆகியவற்றால் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

செல்லுலோஸ் சுவிட்சர் (Schweitzer's reagent) கரணியில் கரைகிறது. (அடர் அம்மோனியாவில் கரைந்த க்யுப்ரிக் ஹைட்ராக்சைடின் நீர்த்த கரைசல்). மேலும், ஃசிங்க் குளோரைடின் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசல், அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கரைசல் ஆகியவற்றிலும் அது கரைகிறது.

காகிதத்தைத் தயாரிக்கும்பொழுது பெருமளவு செல்லுலோஸ் தூயநிலையில் பெறப்படுகிறது. பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டின் மையக் காலம்வரை லினன் மற்றும் பருத்திக் கந்தல் துணிகளிலிருந்து காகிதம் தயாரிக்கப்பட்டது. புத்தகம் மற்றும் செய்தித் தாள்கள் வெளியீட்டுத் தொழில்வளர்ச்சியடைந்தபோது இவ்வாறு கந்தல் கூளங்களிலிருந்து காகிதம் தயாரிப்பதுபோது மானதாயில்லை. இதனால் மரத்திலிருந்து செல்லுலோசைத் தயாரிக்கும் நுட்பம் உருவாக்கப்பட்டது. தற்போது, நல்ல காகிதங்கள் ஃபர் மரத்திலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. இவ் வகைக் காகிதம், ஒளியில் திறந்து வைக்கப்பட்டால், நொறுங்கும் தன்மையுடையதாகிறது. மேலும், நல்லவகைக் காகிதம் மரக்கூழ் மற்றும் சிறிது தூய்மையான செல்லுலோஸ் ஆகியவற்றின் கலவையான காகிதக் கூழிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

தொழில்துறையில் செல்லுலோசைத் தயாரிப்பதற்குப் பல முறைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவற்றில் பெரிதும் பயன்படும் முறை சல்ஃபைட் முறையாகும். இம் முறையில் மரத் துருவல்கள் அதிக அழுத்தத்தில் 300 செ.மீட்டர் உயரமுள்ள உலைகளில் கால்சியம் பைசல்ஃபைட் $Ca(HSO_3)_2$ கரைசலுடன் கொதிக்க வைக்கப்படுகின்றன. மரம் சிதைவடைந்து சிறிதளவு கரைசலில் கரைகிறது; அதிலுள்ள செல்லுலோஸ் இழையாக எஞ்சி இருக்கிறது.

கொதித்தபிறகு உலையிலிலுள்ள பொருள்கள், துளையுள்ள அடித்தளத்தையுடைய காங்க்ரீட் கொள்கலத்தில் அழுத்தப்படுகின்றன. அங்கு செல்லுலோஸ் கரைசலிலிருந்து பிரிக்கப்பட்டு நீருடன் கழுவப்படுகிறது. பிறகு செல்லுலோஸ் அழுத்தப்பட்டு, உலர்த்தப்பட்டு, காகித ஆலைகளுக்கு மேலும், பண்படுத்த அனுப்பப்படுகிறது.

ஊது கிடங்கில் கிடைக்கும் கரைசல் சல்ஃபைட் நீர்மம் என்று வழங்கப்படுகிறது. இதில் கணிசமான அளவு சாக்கராய்டுச் சேர்மங்கள் உள்ளன. இவை மேலும் ஆல்கஹால் நொதித்துத் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன. இத்தகைய நீராற்பகுப்பு ஆல்கஹால் பல்வேறு தொழில்துறைகளில் பயன்படுகிறது. இது உணவுப் பண்டங்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படாத கச்சாப் பொருள்களிலிருந்து பெறப்படுகிறது.

காகிதம் தயாரிப்பதைத் தவிர, கணிசமான அளவு செல்லுலோஸ், செயற்கை இழைகள் பிளாஸ்டிக்குகள், அரக்கு மற்றும் வெடிமருந்துகள் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

செல்லுலோசின் நீராற்பகுப்பு: ஸ்டார்ச்சைப் போல, செல்லுலோசும் அமிலக் கரைசல்களில் நீராற் பகுக்கப்பட்டு D-குளூக்கோசைக் கொடுக்கிறது.

$$(C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O \longrightarrow xC_6H_{12}O_6$$

இச் சமன்பாடு நீராற்பகுப்பு வினையின் விளைவைக் காட்டுகிறது. செல்லுலோசின் நீராற்பகுப்புவினை எளிய சேர்மங்களை உண்டாக்கும் ஒரு சீரான வினையாகும்.

செல்லுலோஸ் வீரிய சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு அமைலாய்டு (amyloid) என்னும் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இது அயோடினுடன் ஒரு நீல நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இவ் வினை செல்லுலோசைக் கண்டறிய உதவுகிறது. குளோரோஃசிங்க் அயோடின், அதாவது, ஃசிங்க்குளோரைடின் பூரிதக் கரைசலில் உள்ள அயோடின் மற்றும் பொட்டாசியம் அயோடைடின் கரைசல், சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் அயோடினுக்குப் பதிலாக இவ் வினையில் பயன்படுகிறது.

அமைலாய்டு பார்ச்மன்ட் (parchment) தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது; பண்படுத்தப்படாத காகிதம் 80% சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சில வினாடிகள் வைக்கப்பட்டு நீருடனும், அம்மோனியா கரைசலுடனும் கழுவப்படுகிறது. அமைலாய்டின் ஒரு படிவம், நீர் ஊடுருவும் தன்மையுள்ள காகிதத்தின்மேல் உண்டாக்கப்படுகிறது.

ஹைட்ரோகுளோரிக், சல்ஃப்யூரிக் போன்ற கனிம அமிலங்கள் செல்லுலோசுடன் வினைப்பட்டு அதனைப் பகுதியளவு நீராற் பகுக்கிறது. உண்டாகும் விளைபொருள் எளிதில் தூளாக நொறுங்கும் தன்மையுடையது; ஃபெலிங் கரைசலை ஒடுக்குகிறது. காரங்களில் சிறிதளவு கரைகிறது. உண்டாகும் விளைபொருள் மாற்றமடையாத செல்லுலோசும், அதனை நீராற்பகுத்து உண்டாகும் சேர்மங்களும் கலந்த கலவையாகும்.

நீர்த்த அமிலத்துடன் கலந்துள்ள செல்லுலோசைச் சூடானக் காற்றில் உலரவைத்தால், அது ஒரு தூளாகச் சிதைவடைகிறது. செல்லுலோசின் இப் பண்பு கம்பளியை, கம்பளி மற்றும் பருத்தி கலந்த கலவையிலிருந்து பிரிக்க உதவுகிறது.

செல்லுலோஸ் மேலும், அமிலத்தினால் வீரியமாக நீராற் பகுக்கப்பட்டு எளிய பாலிசாக்கரைடுகளைக் கொடுக்கிறது. செல்லுலோஸ் நீராற்பகுப்பு அடைந்து முடிவில் கிடைக்கும் விளைபொருள் குளூக்கோசாகும்.

தொழில்துறையில் மரத் தொழிற்சாலைகளில் கிடைக்கும் மரத் துண்டுகள் செல்லுலோசைச் சர்க்கரைப் பொருளாக மாற்ற உதவுகிறது. துண்டாக்கப்பட்ட மரம் அதிக அழுத்தத்தில் 0·1% சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கரைசலுடன் சூடுபடுத்தப்படுகிறது; உண்டாகும் பாகு பிறகு எத்தில் ஆல்கஹாலாக மாற்றப்படுகிறது.

மற்றொரு முறைப்படி குளிர்ந்த நிலையில் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்திலுல் (ஒப்பு அடர்த்தி 1·21) செல்லுலோஸ் சாக்கரைடு சேர்மமாக மாற்றப்படுகிறது. நீராற்பகுப்பின்போது உண்டாகும் சேர்மங்கள் பெருமளவு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை நீக்குவதற்காகச் சூடுபடுத்தப்பட்டுச் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் நடுநிலையாக்கப்படுகிறது. நடுநிலையாக்கப்பட்டச் சேர்மம் கால்நடைத் தீவனமாகப் பயன்படுகிறது.

செல்லுலோசை நுண்ணிய உடற்கூறுகளிலுலும் சிதைக்கலாம். இவ் வகை இயற்பாடுகள் இயற்கையில் மிகவும் முக்கியமானவை; இவ்வாறு தாவரங்கள் தரையில் சிதைக்கப்படுகின்றன. உலர்ந்த அழுகிய பொருள்கள் மரக் கட்டிடங்களைச் சிதைத்து, காற்றிலுள்ள ஆக்சிஜனுல் செல்லுலோசை CO_2 மற்றும் H_2O ஆக ஆக்சிஜனேற்றுகின்றன. சில பாக்டீரியாக்களிலுல் தேக்கங்களின் அடியில் நிகழும் செல்லுலோசின் மீத்தேன் நொதித்தல்வினை ஒரு முக்கியமான இயற்பாடாகும். காற்றுக் கலக்காமல் நிகழும் இவ்வினை மீத்தேன், கார்பன்டைஆக்சைடு மற்றும் கொழுப்பு அமிலங்களைக் கொடுக்கிறது.

அமிலங்களுடன் செல்லுலோஸ் எளிதில் வினைப்பட்டாலும் காரங்களுடன் எளிதில் வினைப்படுவதில்லை.

சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு போன்ற காரங்களின் குளிர்ந்த கரைசல்களுடன் செல்லுலோஸ் வினைப்பட்டு சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. உண்டாகும் சேர்மங்கள் கார செல்லுலோஸ்கள் எனப்படுகின்றன. 18% சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுக் கரைசல் $[(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH]_n$ என்னும் மூலக்கூறு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது; அதனைச் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுக் கரைசலிலிருந்து ஆல்கஹாலினுல் கழுவி, உலரச்செய்யலாம்.

காரச் செல்லுலோஸ் எளிதில் நீராற்சிதைக்கப்பட்டு செல்லுலோஸ் ஹைட்ரேட்டைக் கொடுக்கிறது. வேதிய இயைபில் செல்லுலோஸ் ஹைட்ரேட் சாதாரண செல்லுலோசிலிருந்து வேறுபடுவதில்லை. ஆனுல், அது அதிகமாக நீர்க்கும் தன்மையுடையது; மேலும் அது அதனுடன் பிணைந்துள்ள நீரை மெதுவாகவே இழக்கிறது. அதனுடன் எளிதில் சாயமேற்றலாம். அது வேதிவினைக்கு எளிதில் உள்படுவதில்லை.

பருத்தித்துணிகளை மற்றும் நூலிழைகளைக் காரக் கரைச லுடன் வினைப்படுத்தி அதனை மேலும் நீருடன் கழுவும் இயற் பாட்டிற்கு 'மெர்சிரைசேஷன்' (mercerization) எனப்பெயர். துணி அல்லது நூலிழையைக் காரக்கரைசலுடன் வினைப்படுத்தும் போது அது 20% சுருங்குகிறது. இவ் வினையில் நூலிழைகள் கெட்டியாகவும், நெருக்கமாகவும் மாறுகின்றன. அவற்றின் வலு கணிசமாக அதிகரிக்கிறது. காரம் நீரினுல் நீக்கப்பட்ட பிறகும் அளவில் உண்டாகும் இச் சுருக்கமும், வலுவின் அதிகரிப்பும் மாறு வதில்லை. நூலிழையினை மெர்சிரைசேஷன் இயற்பாட்டின்போது நீட்டிவைத்து சுருக்கத்தைத் தடுத்துவிட்டால், இழைகள் அதிக பளபளப்புத் தன்மையையும், மிருதுவான பட்டுபோன்றத் தோற்றத்தையும் பெறுகின்றன.

செல்லுலோசின் ஆக்சிஜனேற்றம்: பல்வேறு ஆக்சிஜனேற்றிகள் (ஈரகுளோரின், அதன் ஆக்சைடுகள், ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு, பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு) ஆகியவை செல்லுலோசைச் சீராக ஆக்சிஜனேற்றிப் பல்வேறுவகை ஆக்சி செல்லுலோஸ்களைக் கொடுக்கின்றன. இது மாற்றமடையாத செல்லுலோசும் அதன் ஆக்சிஜனேற்றச் சேர்மங்களும் கலந்த கலவையாகும்.

ஆக்சிசெல்லுலோஸ், ஆல்டிஹைடு மற்றும் கார்பாக்சில் தொகுதிகளை உடைய சேர்மங்களைப் பெற்றிருக்கிறது. அது ஃபெலிங்கரைசலை ஒடுக்குகிறது; ஃப்யூசின்-சல்ஃப்யூரஸ் அமிலத்தின் செயலினுல் அது ஊதா நிறத்தைப் பெறுகிறது. அது காரங்களில் கரைகிறது.

காற்றிலுள்ள ஆக்சிஜன் சாதாரணச் சூழ்நிலைகளில் செல்லு லோசைப் பாதிப்பதில்லை. ஆனல், கார ஊடகம் அல்லது உயர்ந்த வெப்பநிலை இவற்றில் அதன் வீரியம் அதிகரிக்கிறது. அதிகக் காற்றின் சூழ்நிலையில் செல்லுலோசைக் காரங்களுடன் உருக்கினுல் அது ஆக்சாலிக் அமிலமாக ஏற்றமடைகிறது.

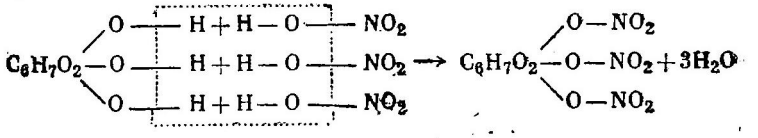
174. செல்லுலோசின் எஸ்ட்டர்களும் ஈத்தர்களும் (Esters and Ethers of Cellulose)

செல்லுலோஸ் மூலக்கூறு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கிறது; அதன் எளிய வாய்பாட்டின்படி, $C_6H_{10}O_5$, அதில் மூன்று ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகள் உள்ளன. எனவே, அதன் வாய்பாடு $C_6H_7O_2(OH)_3$ என எழுதப்படுகிறது.

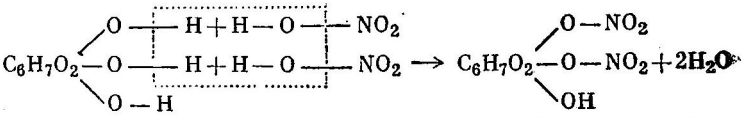
ஒவ்வொரு $C_6H_{10}O_5$ தொகுதிக்கும் மூன்று மோனே அமில உறுப்புகள் உள்ள செல்லுலோஸ் எஸ்ட்டர்கள் அறியப்பட் டுள்ளன. அவற்றில் மிக முக்கியமானவை நைட்ரேட்டுகள்,

அசிட்டேட்டுகள் மற்றும் சாந்தேட்டுகள் (xanthates) (சாந்தோ ஜெனிக் அமிலத்தின் $C_2H_5OCS-SH$ எஸ்ட்டர்கள்) ஆகும்.

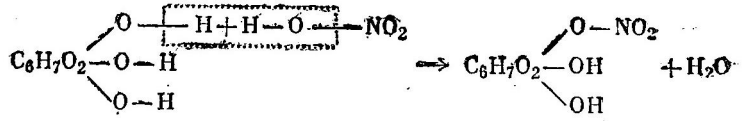
செல்லுலோஸ் நைட்ரேட்டுகள் நைட்ரோ செல்லுலோஸ் என வழங்கப்படுகின்றன. செல்லுலோசை, நைட்ரிக் மற்றும் சல்ஃப்யூரிக் அமிலங்களின் கலவையுடன் வினைப்படுத்தி அவை தயாரிக்கப்படுகின்றன. ஒரு $C_6H_{10}O_5$ தொகுதிக்குரிய வினையை கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள்மூலம் குறிப்பிடலாம் :



செல்லுலோஸ் டிரைநைட்ரேட்



செல்லுலோஸ் டைநைட்ரேட்



செல்லுலோஸ் மோனோநைட்ரேட்

நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் (nitration)[1] பல நைட்ரேட்டுகளின் கலவையைத் தோற்றுவிக்கிறது.

அதிக அளவு நைட்ரஜனைப் (13–13·6%) பெற்றுள்ள நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றமடைந்த வினைபொருள்களின் கலவை வெடிபஞ்சு (gun cotton) என்று வழங்கப்படுகிறது. தூய வெடிபஞ்சு மிக விரைவில் வெடித்துவிடுவதால் அதனைச் சாதாரணமாக சுடுபடைக் கலங்களில் (fire-arms) பயன்படுத்துவதில்லை. இவ் வேகத்தைக் குறைப்பதற்காக வெடிபஞ்சு, ஆல்கஹால், ஈத்தர் போன்ற சேர்மங்களுடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது; கிடைக்கும் பிளாஸ்டிக் நாடா போன்றவைகளாகவும், 'புகையற்றத்தூள்' (smokeless powder) என்னும் குழாய்களாகவும் மாற்றப்படுகிறது. புகையற்றத்தூள் என்பது 1886-ல் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது.

[1] இங்கு நைட்ரேஷன் என்னும் சொல் சிறிது தவருகப் பயன்படுத்தப் பட்டிருக்கிறது. உண்மையில் நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் (nitration) என்பது கார்பனுடன் நைட்ரோ தொகுதி இணைக்கப்பட்டு நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் $C-NO_2$ உண்டாகும் வினையைக் குறிப்பதாகும்.

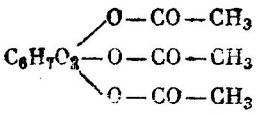
11–12% நைட்ரஜனைப் பெற்றுள்ள செல்லுலோஸ் 'கொல்லாடியான் பஞ்சு' (collodion cotton) என்று வழங்கப்படுகிறது. ஆல்கஹால் மற்றும் ஈத்தருடன் கலந்த அதன் கரைசல் கொல்லாடியான் (collodion) என்ற பெயருடன் மருத்துவத்தில் பயன்படுகிறது. முன்பு, செல்லுலாய்டு, ஏடு, மற்றும் எளிதில் உலரும், மலிவான உத்திரவாதமுள்ள நைட்ரோ அரக்குகளையும், எனமல்களையும் தயாரிக்க செல்லுலோஸ் நைட்ரேட் பயன்படுத்தப்பட்டது. செல்லுலாய்டு (celluloid) தயாரிக்கும் முறையில் கொல்லாடியான் பஞ்சு, கேம்ஃபருடனும் (camphor) சிறிதளவு ஆல்கஹாலுடனும் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. இவ் வினையில் உண்டாகும் திண்மம் சூடுபடுத்தப்பட்ட உருளைகளின் வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. இது மெல்லிய தகடுகளைத் தோற்றுவிக்கிறது. இத் தகடுகள் பிறகு சூடான நிலையில் அழுத்தப்படுகின்றன. செல்லுலாய்டு புழக்கத்தில் உள்ள பல்வேறு பொருள்களைச் செய்ய பயன்படுகிறது. சினிமா புகைப்படத் தாள்களைத் தயாரிப்பதற்கு, கொல்லாடியான் பஞ்சும், கேம்ஃபரும் அசிட்டோன் மற்றும் அமைல் ஆல்கஹால் கலவையில் கரைக்கப்படுகிறது; உண்டாகும் கரைசல், நகரும் ஓர் உலோக நாடாவிலுள்ள ஒரு சிறிய துளையின் வழியாக ஊற்றப்படுகிறது. கரைப்பான்களில் பெருமளவு ஆவியாக்கி நீக்கப்பட்ட பிறகு கிடைக்கும் ஒளிப்படத்தாள் காற்றில் உலர்த்தப்படுகிறது.

தற்காலத்தில், அதன் எளிதில் தீப்பிடிக்கும் தன்மையினாலும், அதனால் உண்டாகும் தீ விபத்துகளாலும் செல்லுலாய்டு அதிகமாகப் பயன்படுவதில்லை. எனவே, குறைந்த அளவு தீப்பிடிக்கும் தன்மையுள்ள பிளாஸ்டிக்குகள் இதற்கு பதிலாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. சினிமா புகைப்படத்தாள் தயாரிக்கும் முறையில், எளிதில் தீப்பிடிக்கும் தன்மையுள்ள செல்லுலோஸ் நைட்ரேட் தீப்பிடிக்கும் தன்மையற்ற செல்லுலோஸ் டிரை அசிட்டேட்டால் பதிலிடப்படுகிறது.

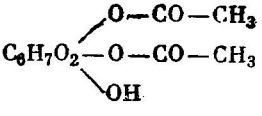
நைட்ரோ அரக்குகள் : விளாவும் கரணிகள், மற்றும் பிளாஸ்டிக்கை நிலைப்படுத்தும் கரணிகள் (diluents, plasticizers) ஆகியவை சிறப்பாகச் சேர்க்கப்பட்ட கரிமக் கரைப்பான்களில் கொல்லாடியான் பஞ்சு சேர்க்கப்பட்ட கரைசல்களாகும். இவை புகைப்படத் தாளுக்கு, வண்ணமேற்றப்பட்ட பரப்பில் ஒட்டிக்கொள்ளும் தன்மை, நீண்ட உறுதி, மீள்தன்மை ஆகிய தேவையான பண்புகளை ஊட்டுகின்றன. கனிம அல்லது கரிம வண்ணப் பொருள்கள் நைட்ரோ அரக்குகளுடன் சேர்ந்து நைட்ரோ சாயங்களையும், எனமல்களையும் தோற்றுவிக்கின்றன.

நைட்ரோ அரக்குகள், சாயங்கள் மற்றும் எனமல்கள் ஆகியவை வண்ணப் பூச்சுகளில் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. அவற்றில் கணிசமான அளவு மோட்டார்கார்களுக்கு வண்ணப் பூச்சு பூசப் பயன்படுகிறது.

அசிட்டிக் அமிலத்துடன் செல்லுலோசின் எஸ்ட்டர்கள் செல்லுலோஸ் அசிட்டேட்டுகள் என்று வழங்கப்படுகின்றன :



செல்லுலோஸ் டிரைஅசிட்டேட்



செல்லுலோஸ் டைஅசிட்டேட்

அசிட்டோனில் உள்ள செல்லுலோஸ் அசிட்டேட் கரைசல் களிலிருந்து அசிட்டேட் ரேயான் தயாரிக்கப்படுகிறது. பிளாஸ்டிக்கு களுடன் சேர்ந்த செல்லுலோஸ் அசிட்டேட்டும், செல்லுலோஸ் அசிட்டோ ப்யூட்டிரேட்டும் (செல்லுலோஸ், அசிட்டிக் மற்றும் ப்யூட்டிரிக் அமிலங்களும் சேர்ந்து உண்டாக்கும் கலப்பு எஸ்ட்டர்) பிளாஸ்டிக்குகள் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன. காருக்குத் தேவையான முக்கியமான பாகங்களும் இதிலிருந்து செய்யப்படு கின்றன.

செல்லுலோஸ் எஸ்ட்டர்களைத் தவிர, செல்லுலோஸ் ஈத்தர் களும் உள்ளன. இதற்கு ஒரு முக்கியமான உதாரணம் டிரை எத்தில் செல்லுலோசாகும் $C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3$. இது காரச் செல்லு லோசை, காரத்தின் முன்னிலையில் எத்தில் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்திப் பெறப்படுகிறது.

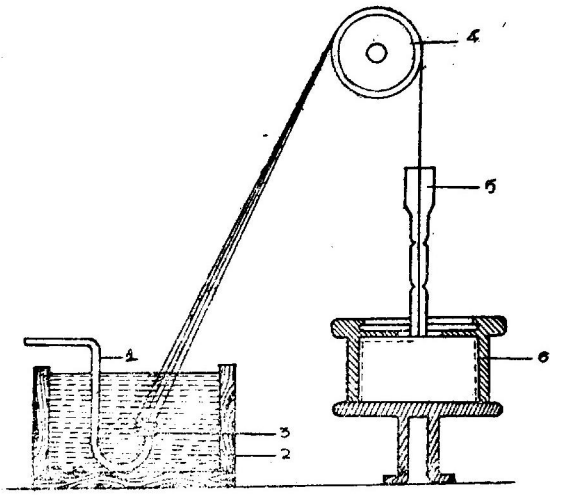
எத்தில் செல்லுலோஸ் பிளாஸ்டிக்குகளைப் பெருமளவு தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. குளோரோ அசிட்டிக் அமிலத்துடன் செல்லுலோஸ் வினைப்பட்டு உண்டாகும் கார்பாக்ஸி மெத்தில் செல்லுலோஸ் என்னும் நீரில் கரையும் செல்லுலோஸ் எஸ்ட்டர் புறப்பரப்பில் வீரியமாகச் செயலாற்றும்வகையில் பல பயன்களைப் பெற்றுள்ளது. (எண்ணெயைத் தோண்டி எடுத்தல், தூய்மை யாக்கிகளைத் தயாரித்தல், துணிகளுக்குச் சாயமேற்றுவதிலும், அவற்றைப் பண்படுத்துவதிலும் பயனாகின்றன).

175. ரேயான் (Rayon)

ரேயான் தொழில்துறை எனப்படும் செயற்கை நூலிழைத் தயாரிக்கும் தொழிலில் ஏற்பட்ட அதிக வளர்ச்சியினால் செல்லு லோசை வேதியிய முறையில் பண்படுத்தும் முறை முக்கியத்துவம் பெற்றது.

ரேயானைத் தயாரிக்கப் பலமுறைகள் உள்ளன. இவற்றில் விஸ்கோஸ்முறை (viscose process) சிறப்பானது.

1. **விஸ்கோஸ் ரேயான்** (Viscose Rayon) : விஸ்கோஸ் ரேயான் தயாரிக்கும் முறையில் செல்லுலோஸ் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. இவ் வினையில் அது காரச் செல்லுலோசாக மாற்றப்படுகிறது. இது பிறகு, பெரிய மெதுவாகச் சுழலும் தொட்டிகளில் கார்பன்-டை-சல்ஃபைடுடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. இவ் வினையில் ஆரஞ்சு நிறமுள்ள செல்லுலோசின் சோடியம் சேந்தேட் எஸ்ட்டர் (sodium xanthate ester) $(C_6H_9O_4O—CS—SNa)_n$ உண்டாகிறது. சேந்தேட் வீரியமற்றச் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் கரைக்கப்பட்டு



படம்-55. விஸ்கோஸ் ரேயான் தயாரிக்கும் அமைப்பு
(1) விஸ்கோஸ் உள்செலுத்தும் குழாய்; (2) தங்கவைக்கும் நீர்மத் தொட்டி; (3) இழைபுரி; (4) உருளைகள்; (5) கண்ணுடிப் புனல்; (6) மையவிலக்கு வடிகட்டும் சாதனம்

விஸ்கோஸ் (viscose) எனப்படும் பாகுபோன்ற ஒரு கரைசல் கிடைக்கிறது. விஸ்கோஸை அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு நடுநிலையாக்கப்பட்டுச் சேந்தேட் கார்பன்-டை-சல்ஃபைடை இழக்கிறது. கிடைக்கும் செல்லுலோஸ் ஹைட்ரேட் கரைசலிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது.

விஸ்கோஸ் இழைகளைத் தயாரிக்க உதவும் உபகரணம் படம் 55-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

குறிப்பிட்ட அளவு விஸ்கோஸ், சோடியம் சல்ஃபேட் மற்றும் சல்ஃப்யூரிக் அமிலக் கரைசலைப் பெற்றிருக்கும் தொட்டி 2-ல் மூழ்கியிருக்கும் குழாய் 1-ன் வழியாகத் திணிக்கப்பட்டு, குழாயின் முடிவில் இணைக்கப்பட்டுள்ள இழைபுரி 3-ல் (spinnerette) உள்ள 0·1 மி.மீ விட்டமுள்ள பல துளைகளின் வழியாக நூலிழைகளாக இழுக்கப்படுகின்றது. 40-60 இழைகளைப் பெற்றுள்ள (இழைபுரியில் உள்ள துளைகளின் எண்ணிக்கைக்கேற்ப) கிடைக்கும் முறுக்கேறிய நூலிழை சுழலும் சகடை 4-ன் வழியே மேலே செலுத்தப்பட்டுப் பிறகு கண்ணுடிப் புனல் 5-ன் வழியாகக் கீழே வேகமாகச் சுழலும் (ஒரு நிமிடத்திற்கு 5,000–6,000 சுழற்சிகள்) அலுமினியம் மைய விலக்குத் தொட்டியினுள் செலுத்தப்படுகிறது. மைய விலக்கு விசை முறுக்கேறிய நூலிழியைத் தொட்டியின் சுவற்றுடன் அழுத்திச் சீராக்குகிறது.

விஸ்கோசைச் சமப்படுத்தும் தொட்டியினுள் குறுகிய இடைவெளிகளின் வழியாகச் செலுத்தும்போது செல்லோஃபேன் (cellophane) தகடுகள் உண்டாகின்றன. இவை கிளிசராலுடன் வினைப்படுத்தப்பட்டு அவற்றின் இயந்திரப் பண்புகள் மேலும் அதிகரிக்கப்படுகின்றன. உணவுப் பண்டங்கள் மற்றும் வாசனைப் பொருள்கள் தயாரிக்கும் தொழிற்சாலைகளில் செல்லோஃபேன் அவற்றை மடிக்கப் பெருமளவு பயன்படுகிறது.

பைசல்ஃபைட் மரக்கூழ் செல்லுலோஸ் விஸ்கோசுக்குத் தேவையான கச்சாப்பொருளாகும்.

2. **அசிட்டேட் ரேயான்** (Acetate Rayon) : அசிட்டோனில் இதற்காகக் கரைக்கப்பட்ட செல்லுலோஸ் அசிட்டேட்டிலிருந்து இது தயாரிக்கப்படுகிறது. இழைபுரியின் துளைகளில் இருந்து பிரிக்கப்படும் கரைசல், நூல்கற்றைகளாகக் கீழிறங்கி, சூடான காற்றைச் சந்திக்கிறது. இக் காற்று கரைப்பானின் ஆவியை எடுத்துச்சென்று விடுகிறது. இம் முறைக்கு 'உலர்ந்த பின்னும் முறை' (dry spinning) எனப்பெயர். அசிட்டேட் ரேயானுக்குத் தேவையான கச்சாப்பொருள் 5 மி.மீ. வரை நீளமுள்ள சிறிய பருத்தி இழைகளாகும். (இவ் விழைகள் பருத்தி விதைகளில் நீளமான இழைகளை நீக்கியபிறகு எஞ்சியிருக்கும் குட்டையான இழைகளாகும்).

3. **க்யுப்ரம்மோனியம் ரேயான்** (Cuprammonium Rayon): சுவிட்சர் கரணியில் (Schweitzer's reagent) உள்ள செல்லுலோஸ் கரைசலிலிருந்து இது தயாரிக்கப்படுகிறது. செல்லுலோஸ்கரைசல் சூடானநீரும், வீரியமற்ற சல்ஃப்யூரிக் அமிலமும் உள்ள தொட்டியினுள், இழைபுரியின் துளைகள் வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது.

இத் தொட்டியில் கரைசலிலிருந்து இழைகளாகச் செல்லுலோஸ் வீழ்ப்படிவாக்கப்படுகிறது. சிறிய பருத்தி இழைகள் க்யுப்ரம் மோனியம் ரேயானுக்குக் கச்சாப் பொருள்களாகும்.

செயற்கை நூலிழைத்தயாரிப்பு 1884-ல் உருவாக்கப்பட்டது. முதல் செயற்கை நூல் ஆலை பிரான்சில் நிறுவப்பட்டது.

புரட்சிக்கு முன்பு ரஷ்யாவில் செயற்கை நூலிழையே தயாரிக் கப்படவில்லை. மாஸ்கோவுக்கு அருகில் ஒரே ஒரு ஆலை மட்டுமே இருந்தது. இது ஒரு வருடத்திற்கு 100 டன்கள் செயற்கை நூலைத் தயாரித்தது. கடந்த 30 ஆண்டுக் காலத்தில் U.S.S.R-ல் மிகப்பெரிய ரேயான் தொழிற்சாலை ஒன்று கட்டப்பட்டுள்ளது.

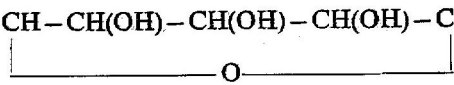
176. ஹெமி செல்லுலோஸ்களும் பெக்டின்களும் (Hemicelluloses and Pectins)

தாவரக் கருவின் சுவர்களில், செல்லுலோசைத் தவிர, செல்லு லோசைப் போலவே உள்ள ஹெமிசெல்லுலோஸ்கள் (hemicelluloses) எனப்படும் கார்போஹைட்ரேட்டுகள் உள்ளன. இவைகள் ஹெக்சோசன்கள் (hexosans) $(C_6H_{10}O_5)_x$ மற்றும் பென்டோசன்கள் (pentosans) $(C_5H_8O_4)_x$ என இருவகைகளாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன. ஹெக்சோசன்கள் நீராற்பகுக்கப்பட்டு, குளூக்கோஸ், கேலக்-டோஸ், ஃபரக்டோஸ் ஆகிய ஹெக்ஸோஸ்களைக் கொடுக்கின்றன. பென்டோசன்கள் நீராற்பகுப்பு அடைந்து சைலோஸ் மற்றும் அரேபினோஸ் இவற்றைக் கொடுக்கின்றன. ஹெமிசெல்லுலோஸ் கள் செல்லுலோசைவிட எளிதில் நீராற்பகுப்பு அடைகின்றன. செல்லுலோசைப் போலல்லாமல் அவை காரங்களில் கரைகின்றன.

கோந்து, மற்றும் பெக்டின் சேர்மங்களும், தாவர கழிவுப் பொருள்களும் பென்டோசன்களுடன் தொடர்புடையவை. செர்ரி மரக்கோந்து, அரேபிக்கோந்து, உஷ்ணப்பிரதேசங்களில் திண்ம மாகக் கிடைக்கும் தாவரச்சாறு ஆகியவை கோந்துகளின் (gums) வகையைச் சார்ந்ததாகும்.

பெருமளவு பெக்டின் சேர்மங்கள் முள் செடிவகைகள் (goose berries), வைந்நிற விதையுடைய சிவப்புப் பழவகைகள் (straw berries) மற்றும் ஆப்பிள்கள் (apples) ஆகியவற்றில் உள்ளன. இவை உள்ளதால் பழச்சாற்றைச் சர்க்கரையுடன் அதன் கொதிநிலைக்குச் சூடுபடுத்திக் குளிரச்செய்தால் ஜெல்லிகள் (jellies) கிடைக்கின்றன. பெக்டின்களின் இப் பண்பு திண்ம பழஜெல்லிகள், மற்றும் பல இனிப்புகள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. பெக்டின்கள் பாலிகேலக்டுரானிக் அமிலத்தின் (polygalacturonic acid) கால்சியம்

மற்றும் மக்னீசியம் உப்புகளாகும். D-கேலக்டுரானிக் அமிலம் கீழ்க்கண்ட வாய்பாடுடைய ஸ்டீரியோ ஐசோமெரிக் அமிலங்களில் ஒன்றாகும்:



D-கேலக்டோசில் உள்ள CH_2OH தொகுதியை ஆக்சிஜனேற்றி பெறப்பட்ட சேர்மமாக அது கருதப்படுகிறது. செல்லுலோஸ் மூலக்கூறில் குளுக்கோஸ் தொகுதிகள் பிணைக்கப்பட்டிருப்பதைப் போலவே பாலி-D-கேலக்டுரானிக் அமிலத்திலும் D-கேலக்டுரானிக் அமிலத்தொகுதிகள் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன.

பெக்டின்களில் உள்ள கார்பாக்ஸில் தொகுதிகளின் ஒரு பகுதி மெத்தில் தொகுதிகளினால் எஸ்ட்டராக்கப்படுகின்றன. இயற்கைப் பெக்டின்கள் பாலிசாக்கரைடுகளுடன் கலந்துள்ளன. இவை நீராற்பகுப்பு அடைந்து D-கேலக்டோசையும் (கேலக்டன்கள்) D-அரேபினோசையும் (அரேபின்கள்) கொடுக்கின்றன.

லிக்னின் (Lignin) : செல்லுலோசில் கலந்துள்ள முக்கிய சேர்மங்களில் லிக்னின் ஒன்றாகும். பைன் (pine) மரத்தில் 34%-ம், பீச் (beech) மரத்தில் 22·5%-ம் லிக்னின் உள்ளது. லிக்னின் கார்பன், ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஆக்சிஜனைப் பெற்றிருக்கிறது. அதிலுள்ள கார்பனின் சதவீதம் செல்லுலோசில் உள்ளதைவிட அதிகமாக உள்ளது. லிக்னின் சரியான இயைபு இன்னும் கண்டறியப்படவில்லை. செல்லுலோசைவிட வேதி வினைகளில் குறைந்த செயலறு நிலையைப் பெற்றிருக்கிறது. லிக்னின் மூலக்கூறில் உள்ள கணிசமான எண்ணிக்கையுள்ள மெத்தாக்சி தொகுதிகள், மரத்தை உலர்ந்தநிலையில் காய்ச்சி வடிக்கும்போது மெத்தில் ஆல்கஹால் உண்டாவதை விளக்குகிறது.

ஆனால், தூய செல்லுலோசை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடித்தால் மெத்தில் ஆல்கஹால் உண்டாவதில்லை. லிக்னின் ஒரு காரத்துடன் வினைப்படும்போதோ அல்லது ஓசோனுடன் அதனை ஆக்சிஜனேற்றும்போதோ அரோமாடிக் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன.

அத்தியாயம் 12

நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்

(Nitrogen Compounds)

177. நைட்ரஜன் சேர்மங்களின் அமைப்பும், அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் (Structure of Nitrogen Compounds and their Preparation)

நைட்ரஜன் சேர்மங்கள், NO_2, நைட்ரோ தொகுதியைப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களாகும். இவற்றில் நைட்ரஜன் அணு நேரடியாகக் கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது.

நைட்ரோ மீத்தேன் $CH_3—NO_2$, மற்றும் நைட்ரோ ஈத்தேன் $C_2H_5—NO_2$ ஆகியவை நைட்ரஜன் சேர்மங்களுக்கு எடுத்துக் காட்டுகளாகும். அவை நைட்ரஸ் அமில எஸ்ட்டர்களின் ஐசோமெர்களாகும். ஆனால், இவற்றின் கொதிநிலைகள் அதிகம்.

நைட்ரோ சேர்மங்கள்	கொதிநிலை 0°C	நைட்ரஸ் அமில எஸ்ட்டர்கள்	கொதிநிலை 0°C
CH_3-NO_2.....	101·5	CH_3-O-NO	−12
$CH_3-CH_2-NO_2$.....	114·0	C_2H_5-O-NO...	17
$CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$	131·6	$C_3H_7—O—NO$ ..	57

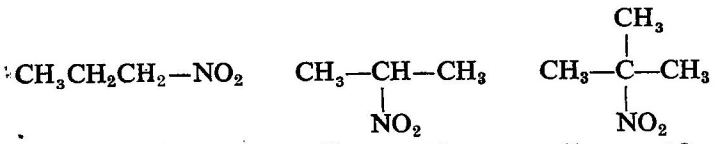
நைட்ரோ சேர்மங்கள் ஒடுக்கமடைந்து அம்மீன்களைக் கொடுக்கின்றன. எஸ்ட்டர்கள் ஆல்கஹால்களாகவும், அம்மோனியாவாகவும் மாற்றப்படுகின்றன:

$$\underset{\text{நைட்ரோ ஈத்தேன்}}{C_2H_5—NO_2} + 3H_2 \longrightarrow \underset{\text{எத்தில் அம்மீன்}}{C_2H_5—NH_2} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{எத்தில் நைட்ரைட்}}{C_2H_5—O—NO} + 3H_2 \longrightarrow C_2H_5—OH + NH_3 + H_2O$$

நைட்ரோ தொகுதி பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் அணுவுக்கு ஏற்ப நைட்ரோ சேர்மங்கள், ஓரிணைய (primary), ஈரிணைய

(secondary) மற்றும் மூவிணைய (tertiary) சேர்மங்கள் என மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன:

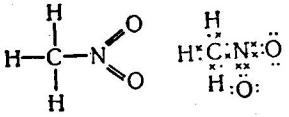


ஓரிணைய நைட்ரோ புரோப்பேன் (1-நைட்ரோ புரோப்பேன்)

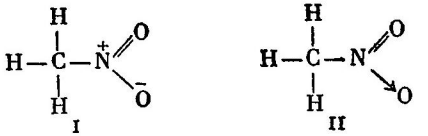
ஈரிணைய நைட்ரோ புரோப்பேன் (2-நைட்ரோ புரோப்பேன்)

மூவிணைய நைட்ரோ ப்யூட்டேன் (2-நைட்ரோ-2-மெத்தில் புரோப்பேன்)

நைட்ரோசேர்மம் மூலக்கூறில் உள்ள நைட்ரஜன் அணு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் ஒவ்வொன்றுடனும் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பினால் இணைக்கப்பட்டிருப்பதாக நாம் அனுமானம் செய்து கொண்டால், சேர்மத்தின் எலெக்ட்ரான் வாய்பாடு எட்டெண் விதிக்கு (octet rule) புரம்பானதாக உள்ளது: ஏனெனில், நைட்ரஜன் அணு பத்து எலெக்ட்ரான்களால் சூழப்பட்டுள்ளது:



இது சாத்தியமில்லையாதலால், வாய்பாடு I அல்லது II ஆல் குறிக்கப்படும் வேறு எலெக்ட்ரான் அமைப்பை நாம் கருத வேண்டும்:

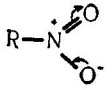


இவ் வாய்பாடுகளிலிருந்து, நைட்ரஜன் அணுவுடன் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும் ஆக்சிஜன் அணுக்கள் சமானமானவை அல்ல என்பது புலனாகிறது; இவற்றில் ஒன்று இரண்டு ஜோடி பொதுவான எலெக்ட்ரான்களினால் நைட்ரஜன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக் கிறது; மற்றோர் அணு இரண்டு எலெக்ட்ரான்களால் மட்டும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இவ் விரு எலெக்ட்ரான்களும் ஒரே அணுவான நைட்ரஜனால் மட்டுமே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இவ் வெலெக்ட்ரான்கள் ஆக்சிஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான்களை எட்டாக ஆக்குகிறது. இவ் வகையில் ஆக்சிஜன் அணு ஓர் எதிர் மின்னேற்றத்தைப் பெறுகிறது. எலெக்ட்ரான் இணை மேலும், நைட்ரஜன் அணுவை மட்டும் சார்ந்திராததால் நைட்ரஜன் அணு

ஒரு நேர் மின்னேற்றத்தைப் பெறுகிறது. இத்தகைய பிணைப்புகள் குறை அயனிப் பிணைப்புகள் (semipolar bond) என்று வழங்கப் படுகின்றன. குறை அயனிப்பிணைப்புடைய சேர்மங்கள் அதிக இருமுனைத் திருப்புத்திறனைப் (dipolemoment) பெற்றிருக்கின்றன; அவை, குறை அயனிப்பிணைப்புடைய அவற்றின் ஐசோமெர் சேர்மங்களைவிட உயர்ந்த வெப்பநிலைகளில் கொதிக்கின்றன.

நைட்ரோ சேர்மங்களின் மேற்கூறிய வாய்பாடுகள் மிகவும் எளிய வாய்பாடுகளாகும். தற்போதைய ஆய்வுகளின்படி இச் சேர்மங்களில் உள்ள இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களும் முற்றிலும் சமானமானவை.

எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி நகரும் திசையை அம்புக்குறியிட்டுக் காட்டுவது வழக்கம்:



நிறைவுற்ற ஹைட்ரோ கார்பன்களின் நைட்ரஜன் பெறுதிகள் நைட்ரோ பாரஃபின்கள் (nitro paraffins) என வழங்கப்படு கின்றன.

ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளைச் சில்வர் நைட்ரைட்டுடன் வினைப் படுத்தி நைட்ரோ பாரஃபின்கள் முதலில் தயாரிக்கப்பட்டன:

$$C_2H_5I + AgNO_2 \longrightarrow C_2H_5{-}NO_2 + AgI$$

நைட்ரோ சேர்மங்களுடன் சிறிதளவு நைட்ரஸ் அமில எஸ்ட்டர் களும் உண்டாகின்றன.

நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன்களை நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத் துடன் 130–140° வெப்பநிலைக்கு மூடிய குழாய்களில் சூடுபடுத்தி நைட்ரோ பாரஃபின்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன என்பதை M. கோனேவலாஃப் (M. Konovalov) (1886) என்பவர் கண்டறிந் தார்.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\text{hexane}}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}}{-}H + HO{-}NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\text{2-nitrohexane}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}{-}NO_2 + H_2O$$

குறைந்த ஹைட்ரஜனைப் பெற்றுள்ள கார்பன் அணுவில் பதிலீடு நிகழ்கிறது.

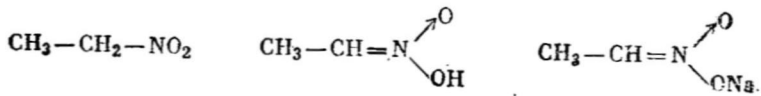
பிற்காலத்தில் கோஞ்ஞேவலாஃப் வீனே பெட்ரோலியம் ஹைட்ரோகார்பன்களில் தொழில்துறையில் நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றுவதற்குப் பயன்படுத்தப்பட்டது.

ஹைட்ரோகார்பன்களே ஆவி நிலைமையில் (vapour phase) நைட்ரஜன் டை ஆக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தி நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் நிகழ்த்தப்படுகிறது.

178. நைட்ரஜன் சேர்மங்களின் பண்புகள் (Properties of Nitrogen Compounds)

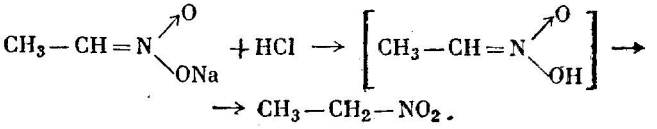
நைட்ரோ பாரஃபின்களின் படிவரிசையில் உள்ள தாழ்ந்த சேர்மங்கள் இனிய மணமுடைய நிறமற்ற நீர்மங்கள். இவை ஆல்கஹால், ஈத்தர் ஆகியவற்றில் கரைகின்றன. அவை மின்சாரத்தைக் கடத்துவதில்லை. நீரில் குறைந்து அளவே கரைகின்றன. இவை நடுநிலைச் சேர்மங்கள். ஒரிணைய மற்றும் ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு போன்ற காரக் கரைசல்களில், அவற்றை நடுநிலையாக்கி மெதுவாகக் கரைகின்றன.

ஒரிணைய மற்றும் ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்களின் மூலக் கூறுகளில் ஒரே கார்பன் அணுவுடன் ஹைட்ரஜன் அணு பிணைக்கப் பட்டிருக்கிறது. இக் கார்பன்அணு நைட்ரோ தொகுதியுடன் இணைந்துள்ளது. கார்பனுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை ஓர் உலோகத்தால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யலாம். எடுத்துக்காட்டாக, நைட்ரோ ஈத்தேனின் $C_2H_5NO_2$ ஆல்கஹால் கரைசல்களையும், சோடியம் எத்திலேட்டையும் கலந்தால், $C_2H_4NaNO_2$ என்னும் படிகத் திண்மம் வீழ்ப்படிவாகிறது. இவ் வுலோகப் பெறுதிகள் நீரில் எளிதில் கரைகின்றன. அவற்றின் மின் கடத்தும் திறனைக்கொண்டு ஆராயும்போது, நீர்க் கரைசலில் அவை பெரிதும் அயனிகளாகப் பிரிகையடைகின்றன என்பது தெளிவாகிறது. அவை லிட்மஸில் நடுநிலை வகிக்கின்றன. அதாவது, அவை வீரிய, அமிலங்களின் உப்புகளாகும். நடுநிலைத் தன்மையுள்ள நைட்ரோ சேர்மங்களுடன் இயங்குச் சமநிலையிலுள்ள அமிலங்களின் உப்புகளாக அவை கருதப்பட வேண்டும் :

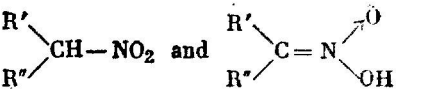


நடுநிலை அமைப்பு அமில அமைப்பு உலோகப்பெறுதி

நைட்ரஜன் சேர்மங்களின் அமில அமைப்புகள் ஐஸோ நைட்ரோ சேர்மங்கள்[1] என வழங்கப்படுகின்றன. ஓர் உலோகப் பெறுதியுடன் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் அமில அமைப்பு உண்டாகிறது. இது பிறகு நடுநிலை நைட்ரோ சேர்மமாக ஐசோமெராகிறது :



ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்களும் இவ்வாறே விளைப்படுகின்றன. அவைகளும் இரு இயங்கு சமநிலை அமைப்புகளாக வினைப்படுகின்றன :



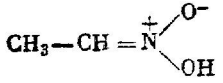
எனவே, ஒரே கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை நைட்ரோ தொகுதி இயக்கமுறச் செய்கிறது. மூவிணைய நைட்ரோ சேர்மங்களில் நைட்ரோ தொகுதியுடன் இணைந்திருக்கும் கார்பன் அணுவில் ஹைட்ரஜன் அணு இல்லை. இத்தகைய நைட்ரோ சேர்மங்களில் ஹைட்ரஜன் ஓர் உலோகத்தால் பதிலிடப்பட முடியாதது.

பாரஃபின் வரிசையிலுள்ள நைட்ரோ சேர்மங்களின் அமில அமைப்புகளைப் பிரிப்பது சாத்தியமாக இல்லை. ஆனால், நிறைவுற்ற அரோமாடிக் சேர்மங்களில் இது சாத்தியமாகிறது.

1896-ல் கோல்வலாஃபும், அவருடைய சக ஊழியர்களும், ஃபினைல் நைட்ரோ மீத்தேன் இரு வகைகளில் இருப்பதைக் காட்டினர்.

ஃபினைல் நைட்ரோ மீத்தேன் : (Phenyl Nitromethane) $C_6H_5—CH_2—NO_2$ நைட்ரோமீத்தேனில் $CH_3—NO_2$ உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு ஃபினைல் தொகுதியினால் பதிலிட்டுப் பெறப்பட்ட சேர்மமாக இது கருதப்படுகிறது. அது 225–227°-ல்

[1] ஐசோநைட்ரோ சேர்மங்களின் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்டவாறும் குறிப்பிடலாம்.



கொதிக்கும் எண்ணெய் போன்ற ஒரு திரவம். ஃபீனில் நைட்ரோ மீத்தேன் ஒரு காரக் கரைசலில் கரைத்துக் கிடைக்கும் கரைச லுடன் அமிலத்தைச் சேர்த்தால், 84°-ல் உருகும் தன்மையுள்ள ஒரு படிகத்திண்மம் கிடைக்கிறது. இது ஃபீனில் நைட்ரோ மீத் தேனின் இயைபைப் பெற்றுள்ளது :

$$C_6H_5-CH_2-NO_2 \xrightarrow{+NaOH} C_6H_5-CH=N\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ ONa\end{matrix} \xrightarrow{+HCl}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-CH=N\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ OH\end{matrix}$$

சில மணி நேரங்களில் அது நீர்ம ஃபீனில் நைட்ரோமீத்தேனாக மாறுகிறது :

$$C_6H_5-CH=N\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ OH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5-CH_2-NO_2$$

ஃபீனில் நைட்ரோமீத்தேனின் அமில அமைப்பு நீரில் எளிதில் கரைகிறது ; கரைசல் முதலில் அதிகக் கடத்துத் திறனைப் பெற் றிருக்கிறது. பிறகு ஃபீனில் நைட்ரோமீத்தேன் நடுநிலை அமைப் பாக ஐசோமெராகும்போது அது படிப்படியாகக் குறைந்து விடுகிறது.

காரக்கரைசல்களின் செயலினால் வீரிய அமிலங்களின் ஐசோமெர் உப்புகளைக் கொடுக்கும் நடுநிலைச் சேர்மங்கள் சூடோ அமிலங்கள் அல்லது போலி அமிலங்கள் (pseudo-acids) எனப்படு கின்றன.

அத்தியாயம் 13

அம்மீன்கள்

(Amines)

179. அம்மீன்களின் அமைப்பு (Structure of Amines)

அம்மோனியாவிலுள்ள ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புகளால் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்டப் பெறுதிகள் அம்மீன்களாகும்.

ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புகளால் பதிலிடப்படும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப அம்மீன்கள், ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய அம்மீன்கள் என வகைப்படுத்தப்படுகின்றன.

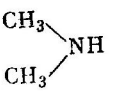
அம்மோனியா:

ஓரிணைய அம்மீன்கள்:

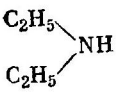
$CH_3—NH_2$ — மெத்தில் அம்மீன்

$C_2H_5—NH_2$ — எத்தில் அம்மீன்

ஈரிணைய அம்மீன்கள்:

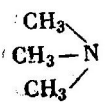


டைமெத்தில் அம்மீன்

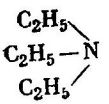


டைஎத்தில் அம்மீன்

மூவிணைய அம்மீன்கள்:



டிரைமெத்தில் அம்மீன்



டிரைஎத்தில் அம்மீன்

ஓரிணைய அம்மீன்களில் உள்ள $-NH_2$ தொகுதி அமினே தொகுதி எனவும், ஈரிணைய அம்மீன்களில் உள்ள $>NH$ தொகுதி இமினே தொகுதி எனவும் வழங்கப்படுகின்றன.

180. அம்மீன்களின் பண்புகள் (Properties of Amines)

மெத்தில் அம்மீன், டைமெத்தில் அம்மீன், டிரைமெத்தில் அம்மீன் ஆகியவை வாயுக்கள்; அம்மீன் வரிசையில் இடைப் பட்டச் சேர்மங்கள் நீர்மங்கள்; உயர்சேர்மங்கள் திண்மங்கள். மூலக்கூறு எடை அதிகரிப்புடன் அவற்றின் ஒப்பு அடர்த்தி, கொதி நிலை ஆகியவை உயருகின்றன. ஆனால், நீரில் அவற்றின் கரைதிறன் குறைகிறது. உயர்ந்த அம்மீன்கள் நீரில் கரைவதில்லை, தாழ்ந்த அம்மீன்கள் அம்மோனியாவை ஒத்த மணத்தைப் பெற்றிருக் கின்றன. உயர்ந்த அம்மீன்கள் மணமற்றவையாகவோ அல்லது இலேசான மணமுடையவையாகவோ இருக்கின்றன.

வேதிப்பண்புகளில் அம்மீன்கள் அம்மோனியாவைப் பெரிதும் ஒத்திருக்கின்றன.

1. அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு அம்மோனியம் உப்புகளைக் கொடுக்கும் பண்பு அம்மோனியாவின் ஒரு சிறப்புப் பண்பாகும்:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

அம்மீன்களும் இவ்வாறே அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு அம்மோனி யம் உப்புகளைப்போன்ற உப்புகளைத் தோற்றுவிக்கின்றன:

$$\underset{\text{மெத்தில் அம்மீன்}}{CH_3NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\substack{\text{மெத்தில் அம்மோனியம்}\\ \text{குளோரைடு}}}{[CH_3NH_3]Cl}$$

$$\underset{\text{டைமெத்தில் அம்மீன்}}{(CH_3)_2NH} + HCl \longrightarrow \underset{\substack{\text{டைமெத்தில் அம்மோனியம்}\\ \text{குளோரைடு}}}{[(CH_3)_2NH_2]Cl}$$

$$\underset{\substack{\text{டிரைமெத்தில்}\\ \text{அம்மீன்}}}{(CH_3)_3N} + HCl \longrightarrow \underset{\substack{\text{டிரைமெத்தில் அம்மோனியம்}\\ \text{குளோரைடு}}}{[(CH_3)_3NH]Cl}$$

அம்மோனியம் உப்புகளில் உள்ள ஒன்று அல்லது பல ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புகளால் பதிலீடுசெய்து பெறப்பட்டப் பெறுதிகள் என இச் சேர்மங்கள் கருதப்படுகின்றன.

அம்மீன் உப்புகளின் வாய்பாடுகள் மேற்குறிப்பிட்ட முறையில் எழுதப்படுவதில்லை. ஆனால், அமிலத்தின் வாய்பாட்டிலிருந்து அம்மீனின் வாய்பாட்டினைப் பிரித்துக்காட்டுவதற்காக ஒரு புள்ளி

பயன்படுத்தப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, மெத்தில் அம்மோனியம் குளோரைடு $(CH_3NH_3)Cl$, $CH_3NH_2.HCl$ என்னும் வாய்பாடாகக் கருதப்பட்டு, அம்மோனியம் குளோரைடு NH_4Cl, அம்மோனியா ஹைட்ரோகுளோரைடு எனக் கருதப்படுவதுபோல், மெத்தில் அம்மீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு $NH_3 \cdot HCl$ என வழங்கப்படுகிறது.

2. காரங்கள் எளிதில் அம்மோனிய உப்புகளைச் சிதைத்துத் தனித்த நிலையில் அம்மோனியாவைக் கொடுக்கின்றன:

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

அம்மீன் உப்புகளும் இவ்வாறே காரங்களால் சிதைக்கப்பட்டுத் தனித்த அம்மீனைக் கொடுக்கின்றன:

$$[CH_3NH_3]Cl + NaOH \longrightarrow CH_3NH_2 + NaCl + H_2O$$

3. அம்மோனியா நீர்க்கரைசல் லிட்மசை நீலநிறமாக்குகிறது. அதாவது, அது காரப்பண்புகளைப் பெற்றிருக்கிறது. கொழுப்பு அம்மீன்களின் நீர்க்கரைசல்களும் இவ்வாறே லிட்மசை நீலநிறமாக மாற்றுகின்றன.

ஒன்று அல்லது பல ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்புகளால் பதிலிடப்பட்ட அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடின் பெறுதிகள் இருப்பதால் அம்மீனின் நீர்க்கரைசல்கள் காரத்தன்மை பெற்றிருக்கின்றன:

$$\underset{\text{மெத்தில் அம்மீன்}}{CH_3NH_2} + H_2O \longrightarrow \underset{\substack{\text{மெத்தில் அம்மோனியம்}\\ \text{ஹைட்ராக்ஸைடு}}}{[CH_3NH_3]OH}$$

$$\underset{\text{டைமெத்தில் அம்மீன்}}{(CH_3)_2NH} + H_2O \longrightarrow \underset{\substack{\text{டைமெத்தில் அம்மோனியம்}\\ \text{ஹைட்ராக்ஸைடு}}}{[(CH_3)_2NH_2]OH}$$

$$\underset{\text{டிரைமெத்தில் அம்மீன்}}{(CH_3)_3N} + H_2O \longrightarrow \underset{\substack{\text{டிரைமெத்தில் அம்மோனியம்}\\ \text{ஹைட்ராக்ஸைடு}}}{[(CH_3)_3NH]OH}$$

இந்த ஹைட்ராக்சைடுகள் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடை விட அதிக அளவு காரப்பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன.

அம்மோனியா, மற்றும் அம்மீன்களின் பண்புகளை ஒப்பிடும் பொழுது, அம்மோனியாவின் பெறுதிகளான அம்மீன்கள் அம்மோனியாவின் பெரும்பாலானப் பண்புகளைப் பெற்றிருப்பது விளங்குகிறது. அதாவது, அம்மீன்கள் கரிமக் காரங்களாகும்.

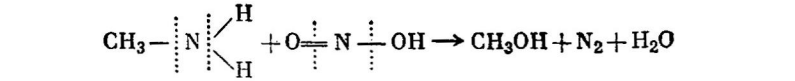
பலவகைகளில் கொழுப்பு உறுப்புகளுடன்கூடிய கரிம காரங்கள் அம்மோனியாவைவிட வீரியமிக்க காரங்கள். அதாவது, நீர்க்கரைசல்களில் அவை வெகுவாக அயனியாக்கப்பட்டு அதிக காரத்தன்மையைப் பெற்றிருக்கின்றன. அம்மோனியா மற்றும் சில கரிமக் காரங்களின் அயனியாக்க மாறிலிகள் அட்டவணை–12-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை–12. அம்மோனியா மற்றும் சில கரிமக் காரங்களின் அயனியாக்க மாறிலிகள்

காரம்	அயனியாக்க மாறிலி	காரம்	அயனியாக்க மாறிலி
அம்மோனியா	$1{\cdot}79\times10^{-5}$	டைமெத்தில் அம்மீன்	$5{\cdot}20\times10^{-4}$
மெத்தில் அம்மீன்	$4{\cdot}38\times10^{-4}$	டிரைமெத்தில் அம்மீன்	$5{\cdot}45\times10^{-4}$
எத்தில் அம்மீன்	$5{\cdot}60\times10^{-4}$	டைஎத்தில் அம்மீன்	$9{\cdot}6\times10^{-4}$
n-புரொப்பைல் அம்மீன்	$4{\cdot}70\times10^{-4}$	டிரைஎத்தில் அம்மீன்	$6{\cdot}4\times10^{-4}$
ஐசோபுரொப்பைல் அம்மீன்	$5{\cdot}30\times10^{-4}$	டைபுரொப்பைல் அம்மீன்	$1{\cdot}02\times10^{-3}$
n-பியூட்டைல் அம்மீன்	$4{\cdot}1\times10^{-4}$	டிரைபுரொப்பைல் அம்மீன்	$5{\cdot}5\times10^{-4}$
ஐசோப்யூட்டைல் அம்மீன்	$3{\cdot}1\times10^{-4}$	டைஐசோப்யூட்டைல் அம்மீன்	$4{\cdot}8\times10^{-4}$
ஐசோ அமைல் அம்மீன்	$5{\cdot}0\times10^{-4}$		

அம்மோனியாவைப் போலல்லாமல் அம்மீன்கள் காற்றில் எரிகின்றன. இத்தகைய எரியும் தன்மையைக் கொண்டுதான் அவை 1848-ல் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. முதலில் உர்ட்ஸ் எத்தில் அம்மீனின் ஆவியை (கொதிநிலை 17°) அம்மோனியா எனத் தவருக எண்ணினார். ஆனால், பிறகு அவர் அம்மோனியாவின் மணமுடைய இவ் வாயு காற்றில் எரிய முடியும் என்பதைக் கண்டறிந்தார்.

அம்மீன்களுடன் நைட்ரைஸ் அமிலத்தின் வினை : நைட்ரஸ் அமிலம் ஓரிணைய அம்மீன்களுடன் வினைப்பட்டு நைட்ரஜன் வெளியேற்றி, ஆல்கஹால்களைத் தோற்றுவிக்கிறது :



ஈரிணைய அம்மீன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு நீரில் குறைந்த கரைதிறனுடைய மஞ்சள் நிற நைட்ரோசோ

அம்மீன்கள் (nitroso amines) என்னும் திரவங்களை உண்டாக்குகின்றன :

$$(CH_3)_2N-\boxed{H+HO}-N=O \longrightarrow (CH_3)_2N-NO+H_2O$$

டைமெத்தில் நைட்ரோசோ அம்மீன்

நைட்ரோசோ அம்மீன்கள் அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு ஆரம்ப அம்மீன்களைக் கொடுக்கின்றன:

$$(CH_3)_2N-NO+HCl \longrightarrow (CH_3)_2NH+NOCl$$

மூவினைய அம்மீன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்திஞல் பாதிக்கப்படுவதில்லை. அவை உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன.

குவாட்டர்னரி அம்மோனியம் உப்புகள் (Quaternary Ammonium Salts): மூவினைய அம்மீன்களை ஆல்க்கைல்ஹாலைடுகளுடன் சூடுபடுத்திஞல் குவாட்டர்னரி அம்மோனியம் உப்புகள் உண்டாகின்றன :

$$(CH_3)_3N+CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4N]I$$

டெட்ரா மெத்தில் அம்மோனியம் அயோடைடு

இச் சேர்மங்கள் படிகத் திண்மங்கள். இவை நீரில் கரைந்து, நீர்க்கரைசலில் எளிதில் அயனிகளாகின்றன.

சில்வர்ஹைட்ராக்ஸைடு குவாட்டர்னரி அம்மோனியம் அயோடைடுகளுடன் வினைப்பட்டுக் குவாட்டர்னரி அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடுகளைக் கொடுக்கின்றது :

$$[(CH_3)_4N]^+ + I^- + Ag^+ + OH \rightarrow AgI + [(CH_3)_4N]^+ + OH^-$$

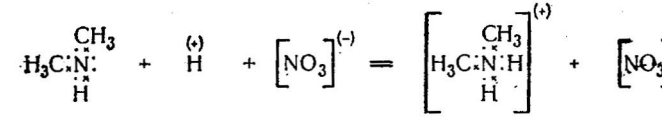
இந்த ஹைட்ராக்ஸைடுகள், சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு ஆகியவற்றைப்போலவே வீரிய காரத் தன்மையுடையவை. டெட்ரா மெத்தில் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு $[(CH_3)_4N]OH$, கடுங்காரங்களைப் (caustic alkalis) போல வெண்மையானத் திண்மமாகத் தயாரிக்கப்படுகிறது.

181. அம்மோனியம் உப்புகளின் அமைப்பு (Structure of Ammonium Salts)

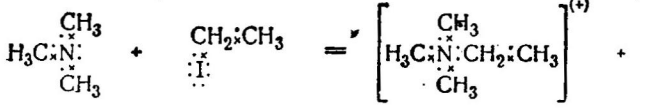
அம்மோனியா மற்றும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்திலிருந்து அம்மோனியம் குளோரைடு உண்டாகும் வினையைக் கீழ்க் கண்டவாறு காட்டலாம். அம்மோனியா மூலக்கூறில் நைட்ரஜனின் ஐந்து இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களில் மூன்று, மூன்று

ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் சம வலுப்பிணைப்புகளைத் தோற்று விக்கின்றன. இதனால் நைட்ரஜன் அணு ஒரு தனி இணை எலெக்ட் ரான்களைப் பெற்றதாக ஆகிறது. அமிலத்தின் ஹைட்ரஜன் அயனி (புரோட்டான்) நைட்ரஜனின் இந்தத் தனி இணை எலெக்ட் ரான்களுடன் வினைப்பட்டு, நேர்மின்னேற்றமுள்ள அம்மோனியம் அயனியைத் தோற்றுவிக்கிறது :

அம்மோனியம் அயனி உண்டானவுடன், நைட்ரஜனின் தனி இணை எலெக்ட்ரானை ஏற்ற ஹைட்ரஜனைப் பிரித்துக் காண்பது கடினம். இவ்வாறே, குளோரின் அயனியும் எந்த ஒரு குறிப்பிட்ட ஹைட் ரஜன் அணுவையும் சார்ந்திருக்கவில்லை. இவ்வாறே, அம்மீன் உப்புகளின் அமைப்பையும் காட்டலாம் :



ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளும் இவ்வாறே மூவிணைய அம்மீன்களுடன் கூடுகின்றன :



அம்மீன் உப்புகள் அணைவுச் சேர்மங்களாகக் கருதப்பட வேண்டும். நைட்ரஜன் அணு மைய அணுவாகச் செயல்படுகிறது. அதன் ஈதல் எண் (co-ordination number) நான்காகும். ஹைட் ரஜன் அணுக்களும், ஆல்க்கைல் தொகுதிகளும் நைட்ரஜன் அணு வுடன் இணைக்கப்பட்டு அக அணைவுக் கோளத்தில் உள்ளன. ஆனால், அமில அல்லது ஹைட்ராக்சில் உறுப்பு வெளி அணைவுக் கோளத்தில், மின்பகுப் பிரிகையில் ஓர் அயனியாகப் பிரிக்கப்பட்டு உள்ளன.

182. அம்மீன்களைத் தயாரிக்கும் முறைகள் (Preparation of Amines)

அம்மீன்கள் பல வகைகளில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

1. **ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் அம்மோனியாவின் வினை :** (ஹாஃப்மன்வினை Hofmann's reaction) இவ் வினையில் அம்மோனி யாவின் ஆல்கஹால் கரைசல் ஆல்க்கைல் ஹாலைடுடன் சூடுபடுத்தப்

படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அம்மோனியா மெத்தில் அயோடைடுடன் வினைப்படும் வினையை எடுத்துக் கொள்வோம்.

அம்மோனியா ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் வினைப்பட்டு அம்மோனியம் அயோடைடைக் கொடுக்கிறது:

$$NH_3 + HI \longrightarrow [NH_4]I$$

இவ்வாறே, அம்மோனியா மெத்தில் அயோடைடுடன் வினைப்பட்டு மெத்தில் அம்மோனியம் அயோடைடு உண்டாகிறது :

$$CH_3I + NH_3 \longrightarrow [(CH_3NH_3)]I$$

உண்டாகும் மெத்தில் அம்மோனியம் அயோடைடின் ஒரு பகுதி அதிக அளவு அம்மோனியாவுடன் வினைப்பட்டுத் தனித்த மெத்தில் அம்மீன் உண்டாகிறது:

$$[(CH_3NH_3)]I + NH_3 \longrightarrow NH_4I + CH_3NH_2$$

இது திரும்ப மெத்தில் அயோடைடுடன் வினைப்பட்டு டைமெத்தில் அம்மோனியம் அயோடைடைக் கொடுக்கிறது:

$$CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_2NH_2]I$$

டைமெத்தில் அம்மோனியம் அயோடைடு அம்மோனியாவினுல் சிதைக்கப்பட்டுத் தனித்த டைமெத்தில் அம்மீனைக் கொடுக்கிறது :

$$[(CH_3)_2NH_2]I + NH_3 \longrightarrow NH_4I + (CH_3)_2NH$$

பிறகு டிரைமெத்தில் அம்மீனும் உண்டாகிறது :

$$(CH_3)_2NH + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_3NH]I$$

டிரைமெத்தில் அம்மோனியம் அயோடைடு

$$[(CH_3)_3NH]I + NH_3 \longrightarrow NH_4I + (CH_3)_3N$$

டிரைமெத்தில் அம்மீன்

இறுதியாக, ஒரு மூலக்கூறு டிரைமெத்தில் அம்மீன் மற்றொரு மூலக்கூறு மெத்தில் அயோடைடுடன் வினைப்பட்டு டெட்ரா மெத்தில் அம்மோனியம் அயோடைடை உண்டாக்குகிறது:

$$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4N]I$$

இது ஒரு குவாட்டர்னரி அம்மோனியம் உப்பு. எனவே, இவ் வினைகள் பதிலிடப்பட்ட அம்மோனியம் உப்புகளின் கலவையைத் தோற்றுவிக்கின்றன.

2. ஹைப்போ குளோரைட்டுகள் மற்றும் ஹைப்போ புரோமைட்டுகளின் காரக்கரைசல்களுடன் அமில அமைடுகளைச் சூடுபடுத்துதல்: இவ் வினையில் அமிலே தொகுதி நேராக ஆல்க்கைல்

உறுப்புடன் இணையும் வகையில் ஓர் இடமாற்றம் நிகழ்கிறது. இவ் வினையின் வினைவழிமுறை மிகவும் சிக்கலானது: இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுமூலம் காட்டலாம்:

$$R{-}CO{-}NH_2 + 2NaOH + NaClO \longrightarrow RNH_2 + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$$

இவ் வினை ஹாஃப்மன் (Hofmann[1]) என்பவரால் 1881-ல் கண்டு பிடிக்கப்பட்டது. இண்டிகோவைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கும்போது இடைச் சேர்மமாகக் கிடைக்கும் ஆந்த்ரனிலிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்க அது பெரிதும் பயன்படுகிறது.

3. **நைட்ரஜன் சேர்மங்களின் ஒடுக்கம்:** இவ் வினை டின் மற்றும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தினுல் நிகழ்த்தப்படுகிறது:

$$\underset{\text{நைட்ரோ மீத்தேன்}}{CH_3{-}NO_2} + 6H \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் அம்மீன்}}{CH_3{-}NH_2} + 2H_2O$$

சமீப காலம்வரை நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் எளிதில் கிடைக்காததால், அவற்றிலிருந்து அம்மீன்கள் தயாரிக்கும்முறை முக்கியத்துவம் பெறவில்லை. ஆனுல், A. டாப்சியேஃப் (A. Topchiyev) மற்றும் A. டிட்டோஃப் (A. Titov) ஆகியவர்கள் பாரஃபின் களை நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றத்திற்கு உள்படுத்தும் வினைகளில் கண்ட முன்னேற்றம் இதனை எளிதாக்கியது.

அம்மீன்களை நைட்ரைல்களிலிருந்தும் ஐசோசயனேட்டுகளிலிருந்தும் தயாரிக்கும்முறை பிறகு விளக்கப்பட்டுள்ளது.

இயற்கையில் புரோட்டீன் சேர்மங்களின் கரிமக் கழிவுப் பொருள்களிலிருந்து அம்மீன்கள் பெறப்படுகின்றன.

183. சில மாதிரி அம்மீன்கள் (Some Representative Amines) மெத்தில் அம்மீன் (Methylamine CH_3NH_2)

எலும்புகளை உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடிக்கும்போது இது உண்டாகிறது. தனித்தநிலையில் அது ஒரு வாயு; $-6{\cdot}3^\circ$-ல் அது ஒரு நீர்மமாக மாறுகிறது. அம்மோனியாவைப் போன்ற மண

[1] அகஸ்ட் வில்ஹெம் வான் ஹாஃப்மன் (August Wilhelm Von Hofmann 1818 - 92) லண்டனில் வெகுகாலம் பணியாற்றினுர். பிறகு 1864-ல் பெர்லினில் பணிபுரிந்தார். ஹாஃப்மன், அம்மோனியாவை ஹாலஜன் பெறுதிகளுடன் வினைப் படுத்தி ஓரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய கொழுப்பு அம்மீன்களைத் தயாரித்தார். இவ் வம்மீன்கள் மற்றும் அரோமாடிக் அம்மீன்கள் ஆகியவற்றைப் பற்றி அவர் ஆராய்ந்தார்.

ஹாஃப்மன் கரித்தாரில் பென்சீனைக் கண்டுபிடித்தார். அதனை நைட்ரோ பென்சீனுக மாற்றினுர்; இண்டிகோ சாயத்தைப்பற்றி ஆய்ந்தறிந்தார். அவர் மேலும், ஃப்யூசீன் (fuchsin) மற்றும் ரோசனிலின் (rosaniline) ஆகிய இரு முக்கிய மான சாயங்களைத் தொகுத்துத் தயாரித்தார்.

மூடையது. மீன்களின் மணத்தையும் ஒத்திருக்கிறது. மெத்தில் அம்மீன் நீரில் எளிதில் கரைகிறது.

டைமெத்தில் அம்மீன் Dimethyl amine $(CH_3)_2NH$ மீன்களின் சிதைவுப்பொருள்களில் இது கிடைக்கிறது. 6·9°-ல் நீர்மமாகிறது.

டிரைமெத்தில் அம்மீன் Trimethyl amine $(CH_3)_3N$. சில தாவரங்களில் இது உள்ளது. பீட் கழிவுப்பாகினை (beet molasses) உலர்ந்த நிலையில் காய்ச்சி வடித்துத் தயாரிக்கப்படுகிறது. அது 2·8°-ல் நீர்மமாகச் சுருங்குகிறது.

எத்திலீன் டை அம்மீன் Ethylene di amine $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (*1, 2*-டைஅமினோ ஈத்தேன்): ஒரு மூலக்கூறில் இரண்டு அமினை தொகுதிகளை உடைய டைஅம்மீன்களில் இது மிகவும் எளியச் சேர்மம். டை அம்மீன்கள் நீரில் எளிதில் கரைகின்றன. தனிப்பட்ட மணமுடையவை; வீரியமிக்கக் காரங்களைப்போல் வினைப்படுகின்றன. காற்றிலுள்ள கார்பன்டைஆக்ஸைடுடன் வினைப்படுகின்றன. அவை இருசமான அளவுள்ள அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு நிலையான உப்புகளைத் தருகின்றன.

அம்மோனியாவை எத்திலீன் டைபுரோமைடுடன் வினைப்படுத்தி எத்திலீன்டை அம்மீன் தயாரிக்கப்படுகிறது:

$$BrCH_2CH_2Br + 2NH_3 \longrightarrow HBr\cdot H_2NCH_2CH_2NH_2\cdot HBr$$

எத்திலீன் டைஅம்மீன் அம்மோனியாவின் மணமுடைய நீர்மம். அதன் கொதிநிலை 116·5°; உருகுநிலை 8·5° டெட்ரா மெத்திலீன் டை அம்மீன் (*1,4*-டைஅமினோ ப்யூட்டேன்) அல்லது ப்யூட்ரிசீன் (putrescine), மற்றும்

$$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

பென்டா மெத்திலீன் டை அம்மீன் (*1, 5*-டை அமினோ பென்டேன்) அல்லது கேடவெரீன் (cadaverine)

$$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

ஆகியவை புரோட்டீன்களின் சிதைவுப் பொருள்களாகக் கண்டு பிடிக்கப்பட்டன. அவை டொமைன்கள் (ptomaine) (கிரேக்க மொழியில் ptoma என்பதற்குச் சவம் என்று பொருள்) என்றும் வழங்கப்படுகின்றன. அவற்றை 'டொமைன் நஞ்சு' (ptomaine poisons) என்று வழங்குவது வழக்கம். சிதைவடையும் புரோட்டீன்களின் நச்சுத்தன்மைக்கு டொமைன்கள் காரணமல்ல வென்றும், அறியப்படாத வேதித்தன்மையை உடைய வேறு சில பொருள்கள் அதற்குக் காரணம் என்றும் அறியப்பட்டது.

ப்யூட்ரசீன், கேடவெரீன் ஆகியவை பல கிருமிகளின் செயலினாலும் (நரப்பிசிவுநோய், வாந்திபேதி ஆகிய நோய்களின் கிருமிகள்) காளான்களினாலும் உண்டாக்கப்படுகின்றன. அவை இறைச்சி, கம்புக்கூல விதைகள், காளான்கள் ஆகியவற்றில் அவை உள்ளன.

ப்யூட்ரசீன் முதலில் சீழில் (puss) கண்டறியப்பட்டது. அது ஒரு படிகத்திண்மம். (உருகுநிலை 27-28°; கொதிநிலை 158-160°). கேடவெரீன் 178-179°-ல் கொதிக்கும் ஒரு நீர்மம். அது சிதை வடையும் சவங்களில் (cadavers) காணப்பட்டது. இந்த டை அம்மீன்களின் அமைப்பினை விளக்கும் வினைகள் பிறகு கொடுக்கப் பட்டுள்ளன. ப்யூட்ரசீன், கேடவெரீன் ஆகிய இரண்டும் வீரியமிக்க காரங்கள்.

ஸ்பெர்மின் (Spermine) $NH_2[CH_2]_3NHCH_2CH_2CH_2CH_2NH[CH_2]_3NH_2$ என்பது ஒரு டெட்ராமீன். அதனை, மூலக்கூறில் உள்ள ஒவ்வோர் அமினை தொகுதியிலுமுள்ள இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இரு அமினை புரொப்பைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்டப் ப்யூட்ரசீனைக் கருதலாம். அவற்றின் அமினைத் தொகுதிகள் γ-கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப் பட்டுள்ளன. ஸ்பெர்மீன்டை-N, N′-(γ-அமினை-புரொப்பைல்)-ப்யூட்ரசீனாகும். அது மனித விந்துவிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்படு கிறது. கால்நடைகளின் குடல்நீரில் அது எளிதில் கிடைக்கிறது. ஸ்பெர்மின் ஒரு படிகத்திண்மம். கார குணமுடையது.

சமீபகாலத்தில் சில டைஅம்மீன்கள் பாலிஅமைடு இழைகள், பிளாஸ்டிக்குகள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கக் கச்சாப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, நைலான், ஹெக்ஸா மெத்திலீன் டைஅம்மீனிலிருந்து $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ தயாரிக்கப்படுகிறது.

அத்தியாயம் 14

அமினோ ஆல்கஹால்களும் அமினோ அமிலங்களும்

(Amino Alcohols and Amino Acids)

184. அமினோ ஆல்கஹால்கள்

அமினோ ஆல்கஹால்கள், அமினோ மற்றும் ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கும் மூலக்கூறுகளாகும். எத்தனாலமீன் அல்லது கோலமீன் (colamine) $HO—CH_2CH_2—NH_2$ மிக முக்கியமான அமினோ ஆல்கஹாலாகும்.

எத்தனாலமீனின் (2-அமினோ எத்தனால்-1) அமைப்பு அதன் தயாரிப்பு முறைகளிலிருந்து தெள்ளிதின் புலனாகிறது.

1. எத்திலீன் குளோரோஹைட்ரினை அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்தி எத்தனாலமீன் தயாரிக்கப்படுகிறது :

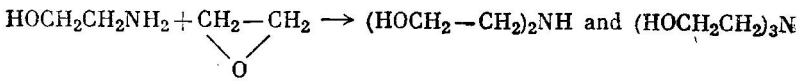
$$HOCH_2CH_2Cl + NH_3 \longrightarrow HOCH_2CH_2NH_2 + HCl$$

2. எத்திலீன் ஆக்சைடை அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்தினால் எத்தனாலமீன் உண்டாகிறது:

$$\underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2—CH_2} + NH_3 \longrightarrow HOCH_2CH_2NH_2$$
$$\quad\ \ O$$

எத்தினாலமீன் ஓர் அடர்வு மிகுந்த எண்ணெய்போன்ற நீர்மம். (கொதிநிலை 171°); நீருடன் எல்லா விகிதங்களிலும் கரைகிறது; அது மிகுந்த காரத்தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது. மேற்கூறிய

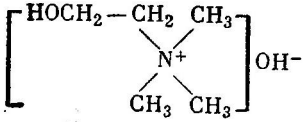
முறைகள் யாவும் மோனோ, டை மற்றும் டிரைஎத்தனாலமீனைக் கொடுக்கின்றன:



டைஎத்தனாலமீன் டிரைஎத்தனாலமீன்

எத்தனாலமீன்கள் பால்மங்களைத் தோற்றுவிக்கும் கரணிகளாகவும் தூய்மையாக்கிகளாகவும் பயன்படுகின்றன. நீர்மக் கார்பன்டை ஆக்ஸைடு மற்றும் உலர்ந்த பனிக்கட்டி ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கும் முறையில் உலை வாயுக்களிலிருந்து கார்பன்டைஆக்ஸைடைத் தயாரிக்கவும் அவை பயன்படுகின்றன.

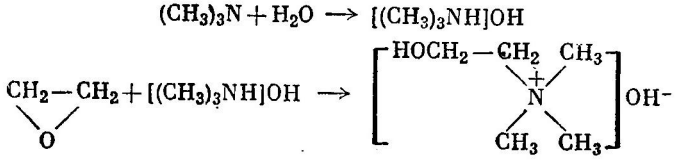
காலின் (Choline): ஒரு குவாட்டர்னரி அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடாகும். அதில் நைட்ரஜன் அணு மூன்று மெத்தில் மற்றும் ஒரு ஹைட்ராக்சி மெத்தில் தொகுதிகளுடன் இணைக்கப் பட்டிருக்கிறது:



காலின்

காலின் ஹைட்ராக்சி எத்தில் டிரைமெத்தில் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு ஆகும்.

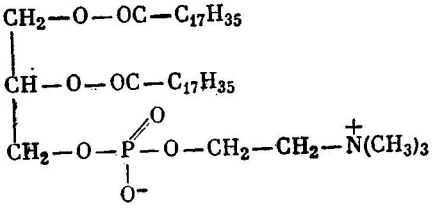
அது கொழுப்புச் சேர்மங்களைப் போன்ற லெசிதின்களின் (lecithins) பகுதிப்பொருளாகும். அது பிராணி மற்றும் தாவரங் களின் உடற்கூறுகளில் பெருமளவு உள்ளது. அவற்றிலிருந்து அதனைப் பிரிக்க இயலும் டிரைமெத்தில் அமீனின் அடர்கரைசலை எத்திலீன் ஆக்சைடுடன் சாதாரண வெப்பநிலையில் வினைப்படுத்தி காலின் (choline) தயாரிக்கப்படுகிறது:



காலின் நீர்க்கும் தன்மையுள்ள ஒரு படிகத்திண்மம். அது மிகுந்த காரப்பண்புகளைப் பெற்று எளிதில் அமிலங்களுடன் உப்பு களைக் கொடுக்கின்றன.

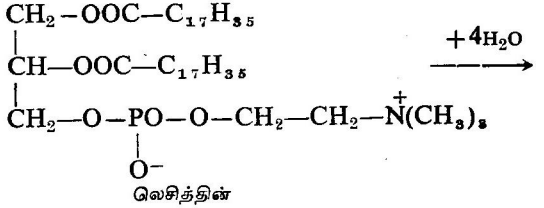
கிளிசரால் மூலக்கூறில் உள்ள இரண்டு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளைக் கொழுப்பு அமிலங்களினாலும், மூன்றாவது ஹைட்

ராக்சில் தொகுதியைப் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தினலும் எஸ்ட்ட ராக்கிப் பெறப்பட்ட எஸ்ட்டர்கள் லெசித்தின்களாகும். இது காலினுடன்[1] ஓர் எஸ்ட்டரை உண்டாக்குகிறது:

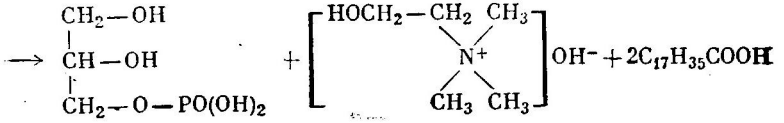


லெசித்தின்

நீர்த்த அமிலங்கள் அல்லது காரங்களுடன் சூடுபடுத்தினல் லெசித்தின்கள் நீராற்பகுக்கப்பட்டு, காலின், கொழுப்பு அமிலங்கள் மற்றும் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள கிளிசரோ α-பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் ஆகியவற்றைக் கொடுக்கின்றன:

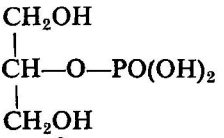


லெசித்தின்



கிளிசரோ-α-பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் காலின் ஸ்டியரிக் அமிலம்

கிளிசராலின் β-ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தினல் எஸ்ட்டராக்கி இருக்கும் லெசித்தின்கள் (lecithins) குறைந்தஅளவு கிடைக்கின்றன. இந்த லெசித்தின்கள் நீராற் பகுப்பு அடைந்து ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றக் கிளிசரோ β-பாஸ் ஃபாரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கின்றன:



கிளிசரோ β-பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம்

[1] பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் மற்றும் காலின் இவற்றுக்கிடையேயுள்ள மூலக்கூறு உள்ளிட்டப் பிணைப்பினை இவ் வாய்பாடு விளக்குகிறது.

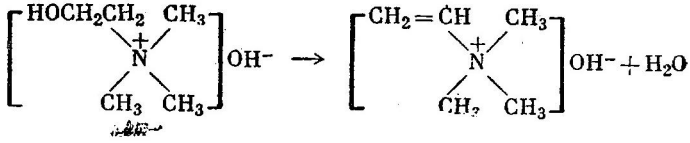
லெசித்தின்கள் அனேகமாக எல்லாப் பிராணி மற்றும் தாவர உடற்கூறுகளில் உள்ளன.

மூளை, நரம்புகள், முட்டை ஆகியவற்றில் லெசித்தின்கள் மிகுதியாக உள்ளன. தாவரங்களில் அவற்றின் விதைகள் வேர்கள் ஆகியவற்றில் லெசித்தின்கள் அடர்ந்துள்ளன. பல லெசித்தின்கள் தொகுத்துத் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

லெசித்தின்கள் குறைவாகப் படிகமாகும் திண்மங்கள். நீரில் அவை பெரிதாகி கூழ்மக்கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன.

அவை புரோட்டீன்கள், சர்க்கரைப்பொருள்கள், ஆல்க லாய்டுகள் ஆகியவற்றைக் கவரும் திறனைப்பெரிதும் பெற்றிருக் கின்றன.

லெசித்தின்களைத் தூய்மைக்கும்போது அல்லது காலினை பேரியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் கொதிக்கவைக்கும்போது காலினின் ஹைட்ராக்சி எத்தில் தொகுதிநீரை இழந்து வைனைல் டிரை மெத்தில் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்லது நியூரினைக் (neurine) கொடுக்கிறது:



காலின் நியூரின்

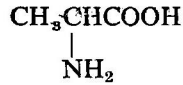
நியூரின் அதிக காரப் பண்புள்ள பாகுபோன்ற திண்மம்; அது மிக நச்சுத்தன்மை வாய்ந்தது.

செ:பேலின்கள் (Cephalins), லெசித்தின்களைப் போலல்லாமல் காலின் தொகுதிக்குப் பதிலாக கோலமின் தொகுதியைப் பெற்றி ருக்கின்றன. அவை மூளையில் உள்ளன. அதிலிருந்து அவற்றைப் பிரித்தெடுக்கலாம்.

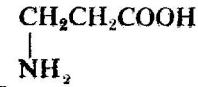
185. அமினே அமிலங்களின் அமைப்பும் அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும் (Structure of Amino Acids and their Preparation)

ஓர் அமினே மற்றும் ஒரு கார்பாக்சில் தொகுதியைப் பெற்றி ருக்கும் சேர்மங்கள் அமினே அமிலங்களாகும். எனவே, அவை காரங்களாகவும், அமிலங்களாகவும் செயல்படுகின்றன. (உ-ம்) அமினே அசிட்டிக் அமிலம் NH_2-CH_2-COOH.

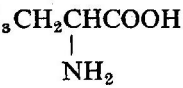
கார்பாக்சிலுடன் ஒப்பிடும்போது அமினோ தொகுதியின் இடத்திற்கு ஏற்ப அவற்றை α, β, γ அமினோ அமிலங்கள் என வகைப்படுத்துவது வழக்கம்:



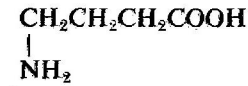
α-அமினோ புரொப்பியோனிக் அமிலம்



β-அமினோ புரொப்பியோனிக் அமிலம்



α-அமினோ ப்யூட்டிரிக் அமிலம்



γ-அமினோ ப்யூட்டிரிக் அமிலம்

எனவே, தற்காலத்தில் ஒரே மூலக்கூறில் கார்பாக்சில் மற்றும் அமினோ தொகுதி ஒன்றுக்கொன்று ஈடு செய்வதால் உண்டாகும் அக உப்புகள் (inner salts) என அமினோ அமிலங்கள் கருதப்படுகின்றன:

(I) $NH_2—CH_2—COOH$
அமினோ அசிட்டிக் அமிலம்

(II) $\overset{+}{N}H_3—CH_2—CO\overset{-}{O}$
உள்ளிட்ட அல்லது அக உப்பாக அமினோ அசிட்டிக் அமிலம்

ஓர் உள்ளிட்ட உப்பின் மூலக்கூறு, அதன் எதிரெதிர் முனைகளில் வெவ்வேறு மின்னேற்றங்களை உடைய இருமுனை அயனியாகும் (dipolar ion). அது ஓர் அயனியாக்கப்பட்ட மூலக்கூறு. ஆனால், அது பிரிகை அடையமுடியாது. கரைசலில் மூலக்கூறின் ஒரு பகுதி வாய்பாடு I-ல் காட்டப்பட்டதுபோல ஒரு சமநிலையில் உள்ளது:

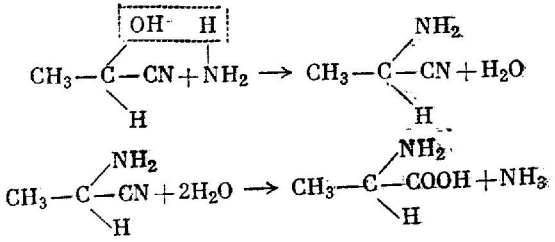
$$NH_2—CH_2—COOH \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_3—CH_2—CO\overset{-}{O}$$

அமினோ அமிலங்கள் உடற்கூறு இயலில் மிகமுக்கியமானவை: அவை பிராணி மற்றும் தாவரக் கூறுகளில் உள்ள புரோட்டீன்களை நீராற்பகுத்துப் பெறப்படுகின்றன.

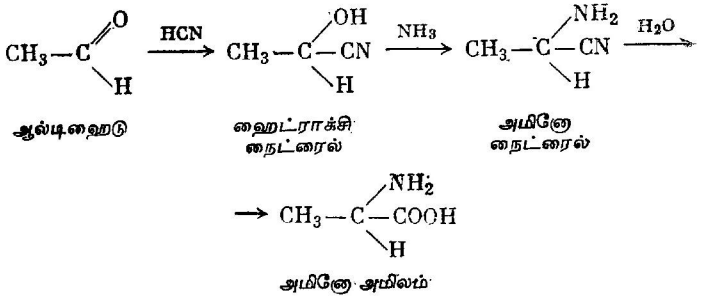
ஹைட்ரோகார்பன்களின் ஹாலஜன் பெறுதிகளை அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்தி அம்மீன்கள் தயாரிப்பதுபோல, ஹாலஜன் அமிலங்களை அம்மோனியாவுடன் வினைக்குட்படுத்தி அமினோ அமிலங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன:

$$ClCH_2COOH + NH_3 \longrightarrow NH_2CH_2COOH + HCl$$

அம்மோனியாவை ஹைட்ராக்சி நைட்ரைல்களுடன் வினைப் படுத்தி ஆல்ஃபா-அமினே அமிலங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவ் வினையில் முதலில் அமினே நைட்ரைல்கள் உண்டாகின்றன. இவை கார நீராற் பகுக்கப்பட்டு அமினே அமிலங்களைத் தோற்று விக்கின்றன :



ஹைட்ரஜன் சயனைடை ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன் களுடன் சேர்த்து ஹைட்ராக்சி நைட்ரைல்கள் தயாரிக்கப்படு வதால், இவ் வினை ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களை அமினே அமிலங்களாக மாற்றுவதைச் சாத்தியமாக்குகிறது. (சயனே ஹைட்ரின் தொகுப்பு வினை) :



N. செலின்ஸ்கி மற்றும் அவருடைய மாணவர்கள் விளக்கிய படி, பொட்டாசியம் சயனேடு மற்றும் அம்மோனியம் குளோரைடு ஆகியவற்றின் நீர்க்கரைசல்களை ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களுடன் வினைப்படுத்தி α-அமினே அமிலங்களைத் தயாரித்தல் மிகவும் எளிது. பரிமாற்ற வினை நிகழ்ந்து பொட்டா சியம் குளோரைடும் அம்மோனியம் சயனேடும் உண்டாகின்றன :

$$NH_4Cl + KCN = KCl + NH_4CN$$

அம்மோனியம் சயனேடு ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனுடன் வினைப்பட்டு அமினே நைட்ரைலைக் கொடுக்கிறது.

இவ்வாறே கீட்டோ அமிலங்களை அம்மோனியா அல்லது அம்மீன்களின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனால் விரைவேக மாற்றியின் உதவியுடன் ஒடுக்கி அமினே அமிலங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன :

$$CH_3—CO—COOH + NH_3 + H_2 \longrightarrow$$

பைரோரெசமிக் அமிலம்

$$CH_3—CH(NH_2)—COOH + H_2O$$

α-அமினே புரொப்பியோனிக் அமிலம்

விரைவேகமாற்றி, ஹைட்ரஜன் இரண்டையும், புரோட்டீன்களின் பகுதிப்பொருளான சிஸ்டைனால் பதிலீடு செய்யலாம். இயற்கையில் இவ்வாறுதான் அமினே அமிலங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

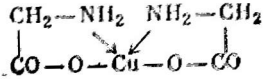
அமினே அமிலங்களின் பண்புகள்: 1. பெருவாரியான அமினே அமிலங்கள் நிறமற்ற படிகத் திண்மங்கள். இவை நீரில் எளிதில் கரைகின்றன. இனிப்பான ருசியுடையவை.

2. அமினே அமில மூலக்கூறுகள் எதிரெதிர் பண்புடைய இரண்டு தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன : அமிலத் தன்மையுடைய கார்பாக்சில் தொகுதி மற்றும் காரத் தன்மையுடைய அமினே தொகுதி. இதனால் அவை அமில மற்றும் காரப் பண்புகளை ஒரே சமயத்தில் பெற்றிருக்கின்றன. அமிலங்களைப் போல் அமினே அமிலங்கள் ஆல்கஹால்களுடன் எஸ்ட்டர்களைக் கொடுக்கின்றன. உலோகங்கள் மற்றும் காரங்களுடன் உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன :

$NH_2CH_2COOC_2H_5$
எத்தில் அமினே அசிட்டேட் (எஸ்ட்டர்)

$[NH_2CH_2COO]_2Cu$
க்யுப்ரிக் அமினே அசிட்டேட் (உப்பு)

குறிப்பாக, நீலநிறமுடைய காப்பர் உப்புகளை உண்டாக்கும் பண்பு அமினே அமிலங்களின் தனிப்பட்ட பண்பாகும். இவை அக அணைவு உப்புகள். இவற்றில் காப்பர் அணு ஆக்சிஜன் அணுக்களுடன் மட்டுமின்றி அமினே தொகுதிகளின் நைட்ரஜன் அணுக்களுடனும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது :



காப்பர் மற்றும் நைட்ரஜன் அணுக்களுக்கிடையே உள்ள பிணைப்பு கூடுதல் இணைதிறன்களினால் உண்டாக்கப்படுகிறது. இது அமினே தொகுதியிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுவின் தனித்த எலெக்ட்ரான் இணையினால் நிகழ்கிறது. நிக்கல் டைமெத்தில்

கிளையாக்ஸிமேட் மற்றும் உலோக அசிட்டைல் அசிட்டேட்டும் கொடுக்கிணைப்பு சேர்மங்கள் என்பதைக் கருத்தில் கொள்ள வேண்டும்.

அமினே அமிலங்களின் காப்பர் உப்புகளுடன் கடுங்காரங்கள் வினைப்பட்டு க்யுப்ரிக் ஹைட்ராக்சைடை வீழ்படிவாக்குவதில்லை. எனினும், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு அக அணுவுச் சேர்மத்தைப் பிளந்து க்யுப்ரிக் சல்ஃபைடை வீழ்படிவாக்குகிறது. இது நீரில் மிகக் குறைந்த கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கிறது.

மோனே அமீன் அமிலங்களின் அமிலப் பண்புகள் குறிப்பிடத் தக்கவையல்ல; அவை லிட்மசின் நிறத்தை மாற்றுவதில்லை. எனவே, அவற்றிலுள்ள கார்பாக்சில் தொகுதியின் அமிலப் பண்புகள் பெரிதும் குறைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

அம்மீன்களைப்போல அமினே அமிலங்கள், அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன:

$$HCl \cdot NH_2CH_2COOH$$

ஆனால், இவ் உப்புகள் மிகவும் நிலையற்றவை. எளிதில் சிதைவடை கின்றன. இவ்வாறு அமினே அமிலங்களிலுள்ள அமினே தொகுதி யின் காரப் பண்புகளும் பெரிதும் குறைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

3. அமினே அமிலங்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ராக்சி அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன:

$$NH_2CH_2COOH + HNO_2 \longrightarrow HOCH_2COOH + N_2 + H_2O$$

ஓரிணைய அம்மீன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு ஆல்கஹால்களை உண்டாக்கும் வினையினை இது ஒத்திருக்கிறது.

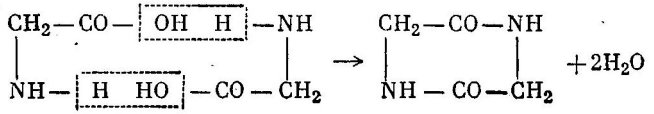
4. அமில ஹாலைடுகளுடன் அமினே அமிலங்கள் வினைப்பட்டு அமினே அமிலங்கள் மற்றும் அமில அமைடுகள் இரண்டுமாக உள்ள சேர்மங்களை ஒரே சமயத்தில் தோற்றுவிக்கின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, அசிட்டைல் குளோரைடு அமினே அசிட்டிக் அமிலத் துடன் வினைப்பட்டு அசிட்டைல் அமினே அசிட்டிக் அமிலத்தைத் தோற்றுவிக்கிறது:

$$CH_3COCl + NH_2CH_2COOH \longrightarrow \underset{\text{அசிட்டைல் அமினே அசிட்டிக் அமிலம்}}{CH_3CONHCH_2COOH} + HCl$$

அமினே அசிட்டிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறிலுள்ள அமினே தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு CH_3CO-, அசிட்டைல் தொகுதியினால் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்ட பெறுதியாகவும்,

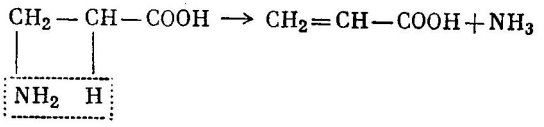
அசிட்டமைடின் மூலக்கூறில் உள்ள அமினே தொகுதியில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை அசிட்டிக் அமில உறுப்பினால், $-CH_2COOH$ பதிலீடுசெய்து பெறப்பட்ட பெறுதியாகவும் அசிட்டைல் அமினே அசிட்டிக் அமிலம் கருதப்படுகிறது.

5. α-அமினே அமிலங்கள் சூடுபடுத்தப்பட்டு நீரை இழக்கின்றன; இவ் வினையில் அமிலத்தின் இரு மூலக்கூறுகள் இரு நீர் மூலக்கூறுகளை இழந்து டைகீட்டோபிப்பரிசீனைக் (diketopiperazine) கொடுக்கிறது:



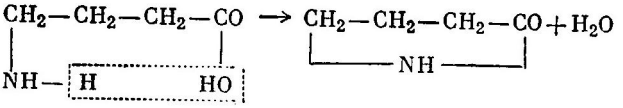
நான்கு கார்பன் அணுக்களும், இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்களும் இணைந்து உண்டாக்கும் வளைய சேர்மங்கள் டைகீட்டோபிப்பரிசீன்களாகும். அவை எளிதில் படிகமாகும் தன்மையுள்ள திண்மங்கள்.

β-அமினே அமிலங்கள் சூடுபடுத்தினால், அவை அம்மோனியாவை இழந்து நிறைவுறு அமிலங்களைக் கொடுக்கின்றன:



β-அமினே புரொப்பியோனிக் அமிலம் அக்ரிலிக் அமிலம்

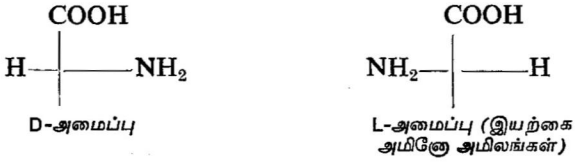
γ-அமினே அமிலங்கள் எளிதில் நீரை இழந்து லேக்டாம்களைக் (lactams) கொடுக்கின்றன:



லேக்டாம்கள் அக அமைடுகளாகும்.

6. பெருவாரியான அமினே அமிலங்களின் மூலக்கூறுகள் ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைப் பெற்றிருக்கின்றன; இயற்கை அமினே அமிலங்கள் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்களாக இருக்கின்றன. வலஞ்சுழற்றி கிளிசரால்டிஹைடின் அமைப்பினை ஒத்த எதிர் வடிவங்கள் D-என்னும் எழுத்தால் குறிக்கப்படுகின்றன; இடஞ்

சுழற்றி கிளிசரால்டிஹைடின் அமைப்பினை ஒத்த எதிர்வடிவங்கள் L-என்னும் எழுத்தால் குறிக்கப்படுகின்றன:



D-அமைப்பு L-அமைப்பு (இயற்கை அமினோ அமிலங்கள்)

அமினோ தொகுதியை 2ρ-இடத்தில் பெற்றிருக்கும் எதிர் வடிவங்களை D-வரிசையைச் சேர்ந்ததாகவும், அமினோ தொகுதியை 2σ-இடத்தில் பெற்றிருக்கும் எதிர்வடிவங்களை L-வரிசையைச் சேர்ந்ததாகவும் கருதுகிறோம். எனவே, α-அமினோ அமில சேர்மங்கள், α-ஹைட்ராக்சி அமில சேர்மங்களை அமைப்பில் ஒத்திருக்கின்றன. அமினோ அமிலங்களின் ஸ்டீரியோ வேதியியல் விரிவாகப் பிறகு விளக்கப்பட்டுள்ளது.

186. சில மாதிரி அமினோ அமிலங்கள் (Some Representative Amino Acids)

அமினோ அசிட்டிக் அமிலம் NH_2CH_2-COOH : இதற்கு கிளைக்கோகால் (glycocoll - glukus என்னும் கிரேக்கச் சொல்லுக்கு இனிப்பான என்பது பொருள்; Kolla என்பது பசைப் பொருள் என்பதாகும். இவ் விரு சொற்களிலிருந்தும் இது பெறப்பட்டிருக்கிறது என்றும் கிளைசீன் (glycine) என்றும் இரு பெயர்கள் உண்டு. இது தாழ்ந்த பிராணிகளின் தசைகளில் கிடைக்கிறது. அதன் பெருமளவு (36%) தோலின் புரோட்டீன் பொருள் நீராற்பகுப்பு அடையும்போது உண்டாகிறது. பசைப் பொருளை நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடனே அல்லது பேரியம் ஹைட்ராக்சைடுக் கரைசலுடனே கொதிக்கவைத்தும் அல்லது ஹிப்புயூரிக் அமிலத்தை (hippuric acid) நீராற்பகுத்தும் அது தயாரிக்கப்படுகிறது.

ஹிப்புயூரிக் அமிலம் $C_6H_5CONHCH_2COOH$ குதிரைகளின் சிறுநீரில் அதிகமாக உள்ளது. நீர்த்த அமிலங்களுடன் கொதிக்க வைத்தால் அது பென்சாயிக் அமிலத்தையும் கிளைக்கோகாலையும் கொடுக்கிறது:

$$C_6H_5CO-NHCH_2COOH+H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5COOH+NH_2CH_2COOH$$

அம்மோனியாவிலிருந்தும் குளோரோ அசிட்டிக் அமிலத்திலிருந்தும் கிளைக்கோகால் தொகுத்துத் தயாரிக்கப்படுகிறது. இத்

தொகுப்பு வினையை அம்மோனியாவுக்கு பதிலாக ஓர் அம்மீனுடன் நிகழ்த்தினால், நைட்ரஜன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களே ஆல்க்கைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்துள்ள கிளைக்கோகால் பெறுதிகள் உண்டாகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, மெத்தில் அம்மீன் குளோரோ அசிட்டிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு மெத்தில் கிளைக்கோகால் அல்லது சார்க்கோசினைக் (sarcosine) கொடுக்கிறது:

$$CH_3-NH-\boxed{H+Cl}-CH_2COOH \longrightarrow \underset{\text{சார்க்கோசின்}}{CH_3-NH-CH_2COOH}+HCl$$

தசைகளில் உள்ள கிரியாட்டினே (creatine) நீராற்பகுத்து சார்க்கோசின் தயாரிக்கப்படுகிறது.

குளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் டைமெத்தில் அம்மீனுடன் வினைப்பட்டு டைமெத்தில் அமினே அசிட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N-\boxed{H+Cl}-CH_2COOH \longrightarrow \underset{\text{டைமெத்தில் அமினே அசிட்டிக் அமிலம்}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N-CH_2COOH}+HCl$$

குளோரோ அசிட்டிக் அமிலத்தை டிரைமெத்தில் அம்மீனுடன் வினைப்படுத்தினால் ஒரு குவாட்டர்னரி அம்மோனியம் உப்பு உண்டாகிறது:

$$(CH_3)_3N+Cl-CH_2COOH \longrightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2COOH]\,Cl^-$$

இச் சேர்மம் தவருக பீட்டைன் ஹைட்ரோ குளோரைடு என வழங்கப்படுகிறது. இதனையொத்த காரம் நிலையற்றது. நீரை இழந்து பீட்டைனைக் (betaine) கொடுக்கிறது. பீட்டைன் ஒரு குவாட்டர்னரி அம்மோனியம் காரத்தின் அக உப்பாகக் கருதப் படுகிறது:

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2COO\boxed{H} \longrightarrow \underset{\text{பீட்டைன்}}{(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2COO^-}+H_2O$$

$$\boxed{OH^-}$$

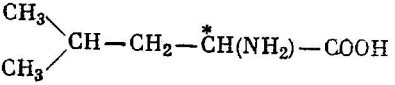
பீட்டைன் பல தாவரங்களில் கிடைக்கிறது. எடுத்துக் காட்டாக, அது கரும்புச்சாற்றில் உள்ளது. சர்க்கரையைத்

தூய்மையாக்கும்போது அது கழிவுப்பாகில் செறிந்து காணப்படுகிறது. பீட்டைன் ஒரு மோனோ ஹைட்ரேட்டாகப் படிகமாகிறது. நீரில் நன்கு கரைகிறது. அதன் நீர்க் கரைசல் நடுநிலைத் தன்மையுடையது. நீரற்ற பீட்டைன் 293°-ல் உருகுகிறது.

குவாட்டர்னரி அம்மோனியம் காரங்களின் மற்ற அக உப்புகள் இப்போது பீட்டைன்கள் என வழங்கப்படுகின்றன.

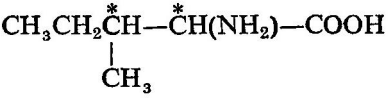
ஆல்ஃபா-அலனீன் $CH_3-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$: இது α-அமினோ புரொப்பியோனிக் அமிலமாகும் (2-அமினோ புரொப்பியோனிக் அமிலம்). L(+) அலனின் பட்டு நூலிழையை நீராற்பகுத்துப் பெருமளவு தயாரிக்கப்படுகிறது; அதன் சிறிய அளவு பல புரோட்டீன்களை நீராற்பகுத்து உண்டாக்கப்படுகிறது.

லூசீன்



இது α-அமினோ ஐசோகேப்ராயிக் அமிலம் (4-அமினோ-2-மெத்தில் பென்டனோயிக்-5 அமிலம்.) லூசினின் கணிசமான அளவு, இரத்தத்திலுள்ள ஹீமோகுளோபின் (haemoglobin) போன்ற, புரோட்டீன்களின் நீராற்பகுப்பு விளைபொருள்களில் உள்ளது. கேசீன் (casein), முட்டை ஆல்புமின் இவற்றிலும் உள்ளது. இயற்கையில் கிடைக்கும் லூசீன் பளபளப்பான படிகங்களை (leukos, என்னும் கிரேக்க வார்த்தைக்கு வெண்மை என்பது பொருள்) உண்டாக்குகிறது. அதன் கரைசல் வலஞ்சுழற்றியாகும்.

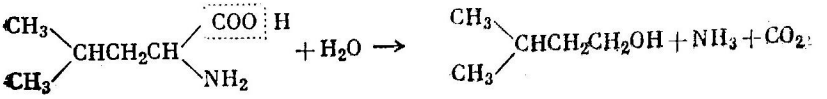
ஐசோலூசீன்



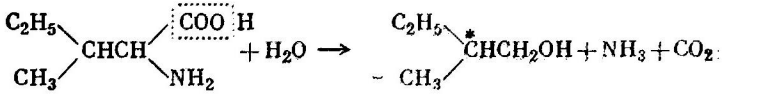
இது α-அமினோ-β-மெத்தில் வேலெரிக் அமிலமாகும் (2-அமினோ-3-மெத்தில் பென்டனோயிக் அமிலம்) சிறிய அளவு ஐசோலூசீன் பல புரோட்டீன்களின் நீராற்பகுப்பு விளைபொருள்களில் உள்ளது; லூசினுடன் அது கழிவுப்பாகில் உள்ளது. ஐசோலூசின் மூலக்கூறு இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கிறது; இயற்கையில் கிடைக்கும் ஐசோலூசீன் வலஞ்சுழற்றியாகும்.

ஈஸ்ட் போன்ற சில நுண்ணிய கூறுகளின் செயலினால், லூசீன், ஐசோலூசீன் ஆகியவை, ஆரம்ப அமினோ அமில மூலக்கூறுகளில்

இருந்ததைவிட ஒரு கார்பன் அணுவைக் குறைவாகப் பெற்றி ருக்கும் ஆல்கஹால்களாக மாற்றப்படுகின்றன. இவ் வினையில் அமினே அமில மூலக்கூறுகள் CO_2-ஐ இழந்து அமினே தொகுதி ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதியினால் பதிலிடப்படுகிறது. இவ்வாறு லூசீன் ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்ற ஓரிணைய ஐசோஅமைல் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது. ஐசோலூசீன் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள ஓரிணைய ஐசோஅமைல் ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது :

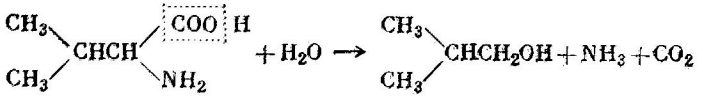


ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்ற ஐசோ அமைல் ஆல்கஹால்



ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள ஐசோஅமைல் ஆல்கஹால்

வேலின் [(Valine α-அமினே ஐசோவேலெரிக் அமிலம்)] நொதிக்கப்பட்டு ஓரிணைய ஐசோப்யூட்டிரிக் ஆல்கஹாலைக் கொடுக் கிறது :



ஓரிணைய ஐசோப்யூட்டிரிக் ஆல்கஹால்

இவ் வினைகள் சாராயம் தயாரிக்கப்படும்போது ஃப்யூசல் எண்ணெய் ஆல்கஹால்கள் உண்டாவதை விளக்குகின்றன. நொதித்தலுக்குட்படும் புரோட்டீன்களிலிருந்து உண்டாகும் அமினே அமிலங்களிலிருந்து அவை உண்டாகின்றன. சர்க்கரையி லிருந்து அவை உண்டாவதில்லை.

அஸ்பார்டிக் அமிலத்தின் (அமினே சக்சினிக் அமிலம்) மூலக் கூறுகளும்,

$$HOOC-CH_2CH(NH_2)-COOH$$

குளுட்டாமிக் அமிலத்தின் (α-அமினே குளுட்டாரிக் அமிலம்) மூலக்கூறுகளும்

$$HOOC-CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$$

இரு கார்பாக்சில் தொகுதிகளையும் ஓர் அமினே தொகுதியையும் பெற்றிருக்கின்றன; மோனோகார்பாக்சிலிக் அமினே அமிலங்களைப் போலல்லாமல், அவை அமிலப் பண்புகளைச் சிறப்பாகக் காட்டுகின்றன. தாவரங்களில் உள்ள அஸ்பாரஜீன்

$$NH_2-CO-CH_2CH(NH_2)-COOH$$

மற்றும் குளுட்டாமின்

$$NH_2-CO-CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$$

ஆகியவை மேற்கூறிய அமிலங்களின் மோனோ அமைடுகளாகும். L(−) அஸ்பாரஜீன் வெகுவாகப் பரந்து கிடக்கிறது; தண்ணீர் விட்டான் கொடியின் (asparagus) வேர்களில் அது காணப்படுகிறது. கணிசமான அளவு L(−) அஸ்பாரஜீன் ஒளிபடாமல் தடுத்துப் பசும்பகுதி வெளிறச் செய்யப்பட்ட செடிகளின் வேர்களில் உள்ளது; கால்நடைத் தீவனமாகப் பயன்படும் பட்டாணி இனச் செடி வகையின் (vetch) தண்டுகளில் 28%-க்கும் சிறிது அதிகமான அஸ்பாரஜீன் உள்ளது. அவையும் D(+) அஸ்பாரஜீனைப் பெற்றிருக்கின்றன. இரு ஒளியியல் எதிர்வடிவங்களும் வெவ்வேறு உடலியல் விளைவுகளைப் பெற்றிருக்கின்றன: L-அஸ்பாரஜீன் சுவையற்றது. D-அஸ்பாரஜீன் இனிப்புச் சுவையுள்ளது. இத்தகைய வேறுபாடு மற்ற ஒளியியல் எதிர் வடிவங்களிலும் காணப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, இயற்கையில் கிடைக்கும் L(−) நிக்கோட்டின் அதன் ஒளியியல் எதிர்வடிவத்தைப்போல் 2-3மடங்கு நச்சுத் தன்மையுள்ளது. பாஸ்ட்டரின் (Pasteur) கருத்துப்படி, உடலியல் விளைவில் தோன்றும் வேறுபாட்டிற்குக் காரணம், இவ் ஒளியியல் எதிர்வடிவங்கள் உயிருள்ள தசைகளின் சீர்மையற்ற பொருள்களுடன் வினைப்பட்டு ஒளியியல் எதிர் வடிவங்களல்லாத சேர்மங்களைக் கொடுப்பதேயாகும். இவ்வாறு உண்டாகும் சேர்மங்கள் டயாஸ்ட்டீரியோ ஐசோமெர்களாகும் (diastereoisomers). இதனால், அவை வெவ்வேறு பௌதிக வேதியியல் பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன.

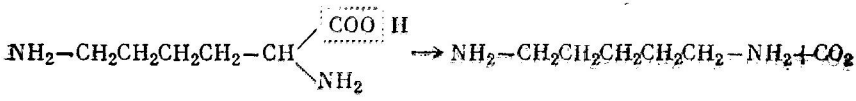
மற்ற அமினே அமிலங்களின் சிறப்பானது லைசீன் (lysine) அல்லது நார்மல் α, ε-டைஅமினே கேப்ரொயிக் அமிலமும் (2, 6-டைஅமினே ஹெக்சனோயிக் அமிலம்)

$$^{*}NH_2-CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$$

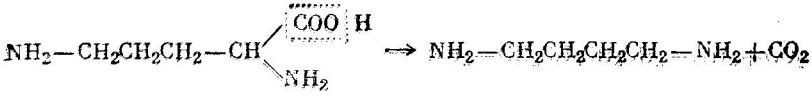
ஆர்நித்தீன் (ornithine) அல்லது நார்மல் α, δ-டைஅமினே வேலெரிக் அமிலமும் ஆகும்.

$$NH_2-CH_2CH_2CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$$

லைசீன் மற்றும் ஆர்நித்தீன் மூலக்கூறுகள் இரண்டு அமினே தொகுதிகளையும் மற்றும் ஒரே ஒரு கார்பாக்சில் தொகுதியையும் பெற்றிருக்கின்றன. அவை மிகுந்த காரப் பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. அழுகும் பாக்டீரியாக்களின் செயலினால் அவை ஒரு மூலக்கூறு கார்பன்டை ஆக்சைடை இழந்து டைஅமின்களைக் கொடுக்கின்றன:



லைசின் — பென்டா மெத்திலீன் டைஅமீன் (கேடவெரீன்)

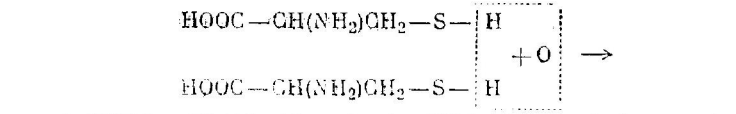


ஆர்நித்தீன் — டெட்ரா மெத்திலீன் டைஅமீன் (ப்யூட்ரிசின்)

L-லைசின் மற்றும் **L-ஆர்நித்தீன்** ஆகியவை புரொட்டீன்களை நீராற்பகுத்துக் கிடைக்கும் வினைபொருள்களில் உள்ளன.

ஆர்நித்தீன் புரோட்டீனைச் சிதைத்துக் கிடைக்கும் இரண்டாம் நிலை வினைபொருளாகும். புரோட்டீன நீராற்பகுக்கும்போது நேரடியாகக் கிடைக்கும் சேர்மம் ஆர்ஜினின். இது நீராற்பகுப்பு அடைந்து யூரியாவையும் ஆர்நித்தீனையும் கொடுக்கின்றன.

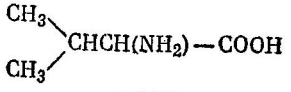
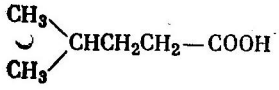
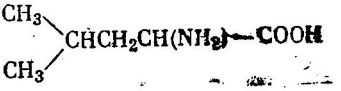
சிஸ்டீன் (Cysteine) $HS-CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$: α-அமினே புரொப்பியோனிக் அமில மூலக்கூறில் உள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒரு $-SH$ தொகுதியால் பதிலீடு செய்து பெறப்பட்டப் பெறுதியாகும். காற்றிலுள்ள ஆக்சிஜனால் சிஸ்டீன் ஆக்சிஜனேற்றப்பட்டு சிஸ்டைனைக் (cystine) கொடுக்கிறது:



சிஸ்டைன்

புரோட்டீன்கள் நீராற்பகுப்பு அடையும்போது அவற்றிலுள்ள சல்ஃபரில் பெரும்பகுதி L-சிஸ்டீன் அல்லது L-சிஸ்டைனின்

அட்டவணை-13. சில α-அமினே அமிலங்களும் அவற்றையொத்த கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களும்

கார்பாக்சிலிக் அமிலம்	அமினே அமிலம்
$CH_3—COOH$ அசிட்டிக் அமிலம்	$CH_2(NH_2)—COOH$ கிளைசீன்
$CH_3CH_2—COOH$ புரொப்பியோனிக் அமிலம்	$CH_3CH(NH_2)—COOH$ α-அலனின்
 ஐசோவேலெரிக் அமிலம்	 வேலின்
 ஐசோகேப்ராயிக் அமிலம்	 லூசீன்
$CH_3CH_2CHCH_2—COOH$ $\quad\quad\quad

பகுதியாக ஆகிறது. சில நோய்களில் சிஸ்டைன் சிறுநீரகங்களில் சிறிய கற்களைத் தோற்றுவிக்கிறது.

சீரின் (Serine) $HO—CH_2CH(NH_2)—COOH$: இது சிஸ்டீனைப் போன்று ஆக்சிஜனைப்பெற்றுள்ள சேர்மமாகும். அது சீரிசினை (sericine-பட்டுப்பசை) நீராற்பகுத்துக் கிடைக்கும் விளைபொருள் களில் உள்ளது. மற்ற புரோட்டீன்கள் நீராற்பகுப்பு அடையும் போது சிறிதளவு இது உண்டாகிறது.

டாரின் (Taurine) $NH_2—CH_2CH_2—SO_3H$: இது ஓர் அமீனு கவும் சல்ஃபானிக் அமிலமாகவும் உள்ள சேர்மம். அதனை சிஸ்டீனிலிருந்து பெறலாம். சிஸ்டீனைத் தீவிரமாக ஆக்சிஜ னேற்றினால் சல்ஃபானிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH—COOH \\ \quad | \quad\quad | \\ SO_3H\ NH_2 \end{array}$$

உண்டாகும் சல்ஃபானிக் அமிலம் ஒரு மூடப்பட்ட குழாயில் வைக்கப்பட்டிருந்தால் கார்பன்டை ஆக்ஸைடை இழந்து டாரினாக மாறுகிறது. முதலில் டாரின் காளைமாடுகளின் சிறுநீரின் நீராற் பகுப்பு விளைபொருள்களில் கண்டறியப்பட்டது. (இலத்தீன் மொழியில் 'taurus' என்பதற்குக் காளை என்று பொருள்.) காளையின் சிறுநீரின் முக்கிய பகுதிப் பொருள் டாரொகோலிக் அமிலமாகும் (taurocholic acid).

அட்டவணை–13 சில அமினே அமிலங்களையும் அவை உண்டா வதற்குக் காரணமாக உள்ள சேர்மங்களின் வாய்பாடுகளையும் தருகிறது.

கீழ்க்காணும் அமினே அமிலங்களும் புரொப்பியோனிக் அமிலத்தின் பெறுதிகளாகும் :

$NH_2CH_2CH_2—COOH$ (β-அலனின்) $\qquad$ $HOCH_2CH(NH_2)—COOH$ (சீரின்)

$HSCH_2CH(NH_2)—COOH$ (சிஸ்டீன்)

$HOOC—CH(NH_2)CH_2—S—S—CH_2CH(NH_2)—COOH$ (சிஸ்டைன்)

இயற்கையில் கிடைக்கும் சில அமினே அமிலங்களின் பௌதிகப் பண்புகள் அட்டவணை–14-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை–14. சில இயற்கை அலிஃபாடிக் அமினோ அமிலங்களின் பௌதிகப் பண்புகள்

அமினோ அமிலங்கள்	உருகுநிலை அல்லது சிதைவு வெப்ப நிலை °C	ஒளி சுழற்றும் பண்பு	நீரில் கரைதிறன்
கிளைக்கோகால்	289-292	செயலற்றது	எளிதில் கரையும்
L (+)-அலனின்	297	2·7°	,, ,,
L (−)-சீரின்	228 (சிதைவு)	−6·8°	,, ,,
L (−)-சிஸ்டைன்	258-261 (சிதைவு)	222·4° (ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலில்)	சூடுபடுத்தாவிடில் கரைவதில்லை
L (+)-வேலின்	315	6·42°	மிகவும் எளிதில் கரைகிறது
L (−)-லூசின்	337	−10·4°	1 : 45 (20°-ல்)
L (+)-ஐசோலூசின்	280	9·7°	1 : 25·8 (15°-ல்)
L (+)-ஆர்ஜினின்	228 (சிதைவு)	26·1°	எளிதில் கரையும்
L (+)-ஆர்நித்தின்	(பாகு)	16·8° (ஹைடிரோ குளோரைடு)	,, ,,
L (+)-லைசின்	224 (சிதைவு)	0·3°	,, ,,
L (−)-அஸ்பார்ட்டிக் அமிலம்	270	6°(21·5°-ல்) (உயர் வெப்ப நிலைகளில் இது இடஞ்சுழற்றி)	1 : 222 (20°-ல்)
L (+)-குளூட்டாமிக் அமிலம்	248	12·0°	1 : 100 (16°-ல்)
L (−)-அஸ்பராஜின்	236	−5·4°	3.1:100 (28°-ல்)
L (+)-குளூட்டாமின்	—	6·45°	1:27·7 (18°-ல்)

புரோட்டீன் நீராற்பகுத்துக் கிடைக்கும் விளைபொருள்கள் மிகவும் சிக்கலான அமினோ அமிலங்களான ஆர்ஜினின், ஃபீனைல் அலனின், டிரோசின், தைராக்சின், ப்ரோலின், டிரிப்டோ ஃபேன் முதலியவைகளாகும்.

எப்சிலான்-அமினோ கேப்ராயிக் அமிலமும் அதன் லாக்டாமும்

$$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO$$
$$\quad\quad\quad

187. அமினே மற்றும் ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளைப் பெற்றிருக்கும் மூலக்கூறுகளின் ஸ்டீரியோ ஐசோமெர் வகையீடு (Designation of Stereoisomeric Molecules Containing Amino and Hydroxy Groups)

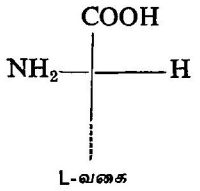
பொருள், ஆடி உருவத்தொடர்புடைய ஐசோமெர்கள் வழக்கமாக 'வலக்கை (right handed)' மற்றும் 'இடக்கை' (left handed) என வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. ஆனால், இவ் வகையீடுகள் யாவும் சரியானவையல்ல. ஏனெனில், மூலக்கூறுகள் வலக்கை அல்லது இடக்கை என்று இருப்பதில்லை.

வலக்கை அமைப்புடைய சேர்மங்கள் D-வகையைச் சேர்ந்தவை எனவும், அவற்றின் ஆடி உருவங்களான இடக்கை அமைப்புடைய சேர்மங்களை L-வகையைச் சேர்ந்தவை என்றும் பிரிக்கிறோம்.

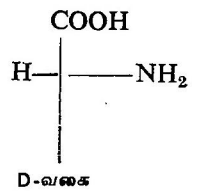
ஒரு மூலக்கூறில் ஒரே ஒரு சீர்மையற்ற மையம் மட்டும் இருப்பின், அம் மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்களின் அமைப்பு D-மற்றும் L-வகையைச் சேர்ந்ததாக வகைப்படுத்தப்படுகிறது. ஆனால், ஒரு மூலக்கூறு பல சீர்மையற்ற மையங்களைப் பெற்றிருப்பின், D-மற்றும் L-என்னும் குறியீடுகள், அவற்றில் முக்கியமாக உள்ள ஒரே ஒரு சீர்மையற்ற மையத்தின் அமைப்பினை மட்டும் விளக்குகின்றன.

α-ஹைட்ராக்சி மற்றும் α-அமினே அமிலங்களில், கார்பாக்சில் தொகுதிக்கு மிக அருகிலுள்ள கார்பன் அணுதான் முக்கியமான சீர்மையற்ற மையமாகக் கருதப்படுகிறது. ஹைட்ராக்சி ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் ஹைட்ராக்சி கீட்டோன்களில் கார்பனில் தொகுதியிலிருந்து வெகுதூரத்தில் உள்ள அணு முக்கியமான சீர்மையற்ற மையமாக விளங்குகிறது. செயல்படு பெறுதிகளின் அமைப்பு, ஆரம்ப சேர்மங்களின் அமைப்பினை விளக்கும் அதே குறியீட்டினால் விளக்கப்படுகிறது.

கீழ்க்கண்டவை அமினே அமிலங்களின் பிரதான (key) அமைப்பாகும் :

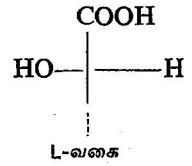


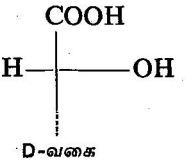
L-வகை



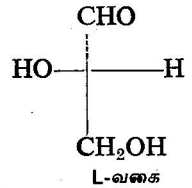
D-வகை

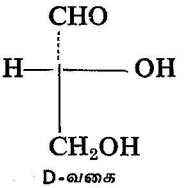
கீழ்க்கண்ட அமைப்புகள் ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் அடிப் படை அமைப்புகளாகும் :



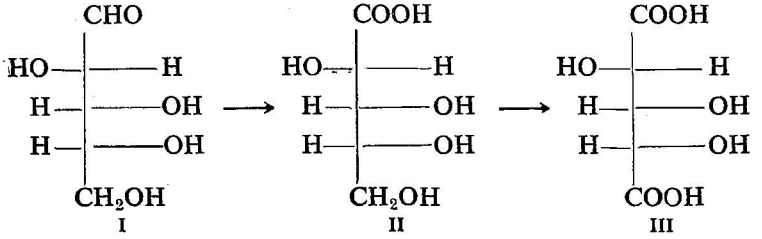


கீழ்க்கண்டவை ஹைட்ராக்சி ஆல்டிஹைடுகளின் அடிப்படை அமைப்புகளாகும்.



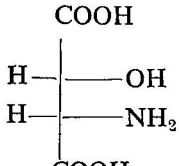


சீர்மையற்ற அடிப்படை மையங்கள் முதலில் பல சீர்மையற்ற மையங்களைப் பெற்றிருக்கும் சேர்மங்களைப் பெயரிடுவதற்கும், சிறப்பாக ஆல்டோஸ்கள், கீட்டோஸ்கள் ஆகியவற்றைப் பெயரிடு வதற்கும் ஒரு வழியை வகுத்தன. பல வகைகளில் இவ் வகை யீடுகள் இப்போதும் புழக்கத்தில் உள்ளன. ஆனால், ஒரு வேதி சேர்மம் மற்றொன்றாக மாறும்போது, இன்னும் தீர்க்கப்படாத சில கருத்துவேறுபாடுகள் எழுந்தன. எடுத்துக்காட்டாக, D-அரேபி னோசை (D-arabinose) (I) ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் D-அரே பானிக் அமிலமும் (D-arabonic acid) (II) பிறகு டிரைஹைட்ராக்சி குளூட்டாரிக் அமிலமும் (III) உண்டாகின்றன. (ஹைட்ராக்சி ஆல்டிஹைடுகளின் அடிப்படை வகையீடுகளின்படி இவை D-வகை யைச் சேர்ந்தவை) :

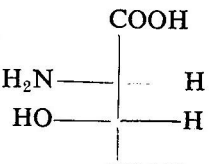


α-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் வகையீட்டின்படி, இச் சேர்மங்கள் L-வகையைச் சேர்ந்தவை. டிரைஹைட்ராக்சி குளூட்டாரிக் அமிலம் (III) D-அல்லது L-வகையைச் சேர்ந்ததாகக் கருதப்படுகிறது.

பல அடிப்படை வகையீடுகளைச் சார்ந்த, பல சீர்மையற்ற மையங்களை உடைய சேர்மம் பல சிக்கல்களைத் தோற்றுவிக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அமினே ஹைட்ராக்சி சக்சினிக் அமிலம் D-ஹைட்ராக்சி அமிலவகையைச் சேர்ந்ததாகவும் (IV-a) அல்லது L-அமினே அமிலவகையைச் சேர்ந்ததாகவும் (IV-b) கருதப்படுகிறது :

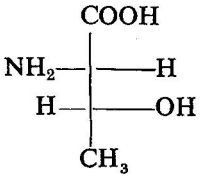


IV (a)



IV (b)

இவ்வாறே இயற்கையில் பெருமளவு கிடைக்கும் அமினே சர்க்கரைகள் மற்றும் ஹைட்ராக்சி அமினே அமிலங்கள் ஆகியவற்றின் அமைப்பும் சிக்கலாக உள்ளது. D-மற்றும் L-குறியீடுகளின்மூலம், அவை ஒன்று மற்றொன்றாக மாறும் மாற்றங்களை விளக்குவதும் கடினம். எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ராக்சி ஆல்டிஹைடு அமைப்பின் அடிப்படையில் 2-அமினே 3-ஹைட்ராக்சி ப்யூட்ரிக் அமிலத்தை (V) D-வகையைச் சேர்ந்தது எனவும், அமினே அமில அமைப்பின் அடிப்படையில் L-வகையைச் சார்ந்தது எனவும் குறிப்பிடலாம்:



V

இவற்றுடன் g மற்றும் s என்னும் எழுத்துகளும் அச் சேர்மங்களுக்குச் சேர்க்கப்படுகின்றன. D_g மற்றும் L_g என்னும் குறியீடுகள் ஹைட்ராக்சி ஆல்டிஹைடுகளின் அமைப்பினை விளக்குவதற்காகப்:பயன்படுத்தப்பட்டன. (g-என்பது கிளிசரால்டிஹைடு அல்லது குளூக்கோசைக் குறிக்கிறது). D_s மற்றும் L_s ஆகியவை ஹைட்ராக்சி அமில வகையீட்டின் அடிப்படையில் அமைப்பினைக் குறிக்கப் பயன்படுகிறது. (s என்பது சீரினைக் குறிக்கிறது).

D-மற்றும் L-வகைகளை ஒவ்வொரு சேர்மங்களின் வகையிலும் விளக்குவதற்குப் புதிய அடிப்படைகள் தேவைப்பட்டன. இதனால்

ஓர் எளிய மூலக்கூறு, சேர்மங்கள் வளரும்போது மிகச் சிக்கலாக மாறுகிறது. இதனால் புதியதோர் அடிப்படைத் தோற்றுவிக்கப் பட்டது.

. இப் புத்தகத்தின் ஆசிரியர்களின் கருத்துப்படி இதற்கு ரோ-சிக்மா (rho-sigma) அடிப்படை எனப்பெயர்.

ஆல்கஹால்கள், ஹைட்ராக்சி அமிலங்கள், மற்றும் ஹைட் ராக்சி ஆல்டிஹைடுகள் ஆகியவற்றின் ஐசோமெர்களில் மூலக்கூறு களின் புறவெளி அமைப்பின் 'ρ-σ' குறியீடுகளின்மூலம் விளக் கலாம். இந்த முறை 'அடிப்படை'(key) முறையைவிடச் சிறந்தது. இவ்வாறு, மேற்கூறிய 2-அமினோ, 3-ஹைட்ராக்சி சக்சினிக் அமிலம் (IV) 2σ அமினோ-3σ ஹைட்ராக்சி சக்சினிக் அமிலம் என்றும் அல்லது ஜெனீவா முறைப்படி 3ρ-அமினோ ப்யூட்டனால்-2ρ டையாயிக்-1, 4 அமிலம் என வழங்கப்படுகிறது.

ρ-σ முறை ஒவ்வொரு சீர்மையற்ற மையத்தின் அமைப் பினையும் விளக்குவதால், அது மிகச்சிறந்ததாகும். எனவே, அதனை எல்லாவகைப் பொருள் ஆடி உருவ ஐசோமெரிசங்களை விளக்கப் பயன்படுத்தலாம். இம் முறையில் குறிப்பிடப்பட்ட சேர்மங்கள் 'ரோ-சிக்மா' முறையில் கீழ்க்கண்ட வகையீடுகளைப் பெற்றிருக் கின்றன:

I.—பென்டாடெட்ராஆல்-2σ (3, 4)ρ, 5-ஏல்-1 அல்லது 2σ, (3, 4)ρ, 5-டெட்ராஹைட்ராக்சி பென்டனேல்;

II—பென்டாடெட்ராஆல்-2σ, (3, 4)ρ, 5-ஆயிக்-1. அமிலம் அல்லது 2σ, (3, 4)ρ, 5-டெட்ரா ஹைட்ராக்சி பென்டனோயிக் அமிலம்;

III — பென்டேன்டிரையால்-2σ, (3, 4) ρ-டையாயிக் - 1,5 அமிலம் அல்லது 2σ (3,4) ρ-டிரைஹைட்ராக்சி குளூட்டாரிக் அமிலம்.

ரோ-சிக்மா முறை அமைப்புகளை திண்ம மாதிரிகள் (models) மூலமோ அல்லது நீட்டிய (projection) வாய்பாடுகள்மூலமோ குறிப்பிடுவதைச் சாத்தியமாக்கியது. சங்கிலித்தொடரின் கார்பன் அணுவின் வழியே நகரும்போது இடப்பக்கமுள்ளத் தொகுதி ρ என்றும், வலப்பக்கமுள்ள தொகுதி σ என்றும் குறிப்பிடப்படு கின்றன. வழக்கமாகப் பயன்படுத்தப்படும், ஹைட்ராக்சி அமிலங் கள், அமினோ அமிலங்கள், சர்க்கரைகள் ஆகியவற்றும் நெடுக்கை யான, நீட்டிய வாய்பாட்டின் அமைப்பு ρ, D-அமைப்பு எனவும், σ அமைப்பு L-அமைப்பு எனவும் குறிக்கப்படுகின்றன.

ரோ-சிக்மா அமைப்பு, அதன் பயன்கள் ஆகியவற்றைப் பற்றி விரிவாகச் சிறப்புத் தலைப்பில் காணலாம்.

அத்தியாயம் 15

புரோட்டீன்கள்

(Protein Substances)

188. இயற்கையிலுள்ள புரோட்டீன்கள் (Proteins in Nature)

புரோட்டீன்கள் எல்லா தாவர மற்றும் பிராணிகளின் உடற் கூறுகளில் உள்ளன. இவை புரோட்டோப்பிளாசத்தில் முக்கிய பகுதிப் பொருளாகவும், இரத்தம், பால், தசைகள், கோழிமுட்டை ஆகியவற்றிலும் உள்ளன. உரோமம், நகங்கள், கொம்புகள், தோல், சிறகுகள், கம்பளி மற்றும் பட்டு ஆகியவற்றிலும் புரோட்டீன்கள் உள்ளன. பிராணிகளின் உடற்கூறில் தாவரங்களில் உள்ளதைவிட அதிக அளவு புரோட்டீன்கள் உள்ளன. தாவரங்களில் புரோட்டோப்பிளாசம், செல்கரு, விதைகள் ஆகியவற்றில் புரோட்டீன்கள் உள்ளன. ஆனால், தாவரங்களில் பெருமளவு செல்லுலோஸ் இருக்கிறது.

மண்ணில் உள்ள உப்புகளிலிருந்தோ அல்லது வளிமண்டலத்திலிருந்தோ பெறப்படும் நைட்ரஜனுடன் தாவரங்களால் புரோட்டீன்கள் உருவாக்கப்படுகின்றன. ஆனால், பிராணிகள் இத் தொகுப்பு முறையில் புரோட்டீன்களைப் பெறுவதில்லை. அவை தாவரங்களையோ அல்லது மற்றப் பிராணிகளையோ புசித்துத் தங்களுக்குத் தேவையான புரோட்டீன்களைப் பெறுகின்றன. ஓர் உடற்கூறின் வாழ்நாள் முழுவதும் புரோட்டீன் சேர்மங்கள் இடையறு சிதைவு, ஆக்சிஜனேற்றம்போன்ற பல வினைகளுக்கு உள்படுகின்றன. எனவே, புரோட்டீன்கள் உணவுப் பொருளின் இன்றியமையாதப் பகுதிப் பொருளாகும்.

அநேகமாக எல்லா புரோட்டீன்களும் ஐந்து தனிமங்களைப் பெற்றிருக்கின்றன : அவை, கார்பன், ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன் மற்றும் சல்ஃபர் ஆகும் ; இவற்றுடன், சில முக்கியமான புரோட்டீன்கள் பாஸ்ஃபரசையும் பெற்றிருக்கின்றன.

புரோட்டீன்களில் இத் தனிமங்களின் அளவு கீழ்க்கண்டவாறு உள்ளன (சதவீதத்தில்) :

கார்பன் 50-55	ஆக்சிஜன் 19-24
ஹைட்ரஜன் ..... 6·6-7·3	சல்ஃபர் ..... 0·2-2·4
நைட்ரஜன் 15-18	

சல்ஃபரின் அளவு 5% ஆக உள்ள புரோட்டீன்களும் உள்ளன. மாறுக. மீன்களின் ஆண் விந்துவிலுள்ள புரோட்டீன்களில் சல்ஃபர் இல்லை ; அவை புரோட்டமின்கள் (protamines) என வழங்கப் படுகின்றன.

இரத்தத்திலுள்ள புரோட்டீன்களில் ஒன்றான ஹீமோ குளோபின் (haemoglobin) 0·3 – 0·5% அயர்னைப் பெற்றுள்ளது. அயோடின், மற்றும் ஹாலஜன்களைப் பெற்றிருக்கும் புரோட்டீன் களும் உள்ளன.

189. புரோட்டீன்களின் பண்புகள் (Properties of Proteins)

புரோட்டீன்கள் அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள ஆவியாகும் தன்மையற்ற சேர்மங்கள் ; இவை சாதாரண கரைப்பான்களில் கரைவதில்லை ; நீரில் கரையும் புரோட்டீன்கள் கூழ்மக் கரைசல் களைக் கொடுக்கின்றன. புரோட்டீன்களை எரித்தால் அவை கருகு கின்றன. அவை சுட்டக் கொம்பின் மணத்தை உண்டாக்கு கின்றன.

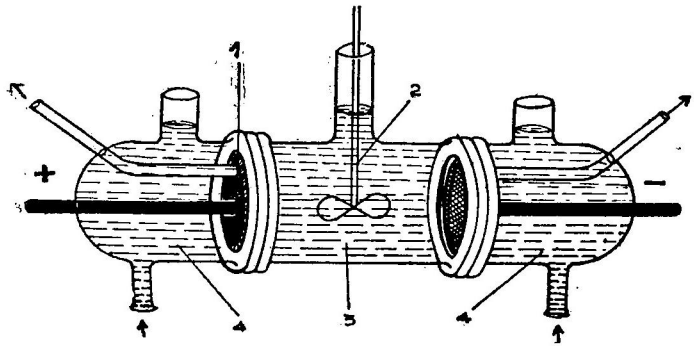
கீழ்க்கண்ட நிற வினைகள் புரோட்டீன்களைக் கண்டறிய உதவு கின்றன.

சாந்தோ புரோடீக் வினை (Xanthoproteic[1] Reaction): அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தை ஒரு புரோட்டினுடன் சேர்த்தால் ஒரு மஞ்சள் நிறம் உண்டாகிறது. அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தைக் கவனக் குறைவாகப் பயன்படுத்தும்போது ஒருவரின் தோலில் உண்டாகும் மஞ்சள் நிறம், புரோட்டீன்கள் தோலுடன் சாந்தோ புரோடீக் வினைக்கு உள்படுவதால் உண்டாகும் விளைவாகும்.

பையூரட் வினை (Biuret Reaction) : இவ் வினையில் புரோட்டீன் கரைசலை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைப்படுத்தி நீர்த்த குப்ரிக் சல்ஃபேட்டில் சிறிதளவு அதனுடன் சேர்த்தால் ஓர் ஊதா நிறம் உண்டாகிறது. இவ் வினை புரோட்டீன்களின் பண்பறி பகுப்பாய்வுக்குப் பெரிதும் உதவுகிறது.

[1] சாந்தாஸ் (xanthas) என்னும் கிரேக்க சொல்லிற்கு மஞ்சள் என்பது பொருள்.

சூடுபடுத்தினாலோ அல்லது பல்வேறு கரணிகளுடன் வினைப் படும்போதோ புரோட்டீன்கள் தன்வயமிழத்தல் (denaturation) என்னும் சிக்கலான மாற்றங்களுக்கு உள்படுகின்றன. புரோட்டீன் களின் இப் பண்பு அவற்றின் வேதிய அமைப்பினைப்பற்றி ஆய்வைப் பெரிதும் பாதிக்கிறது. இயற்கையில் புரோட்டீன்கள்



படம் 56

1. எண்ணெய்க் காகிதம் 2. கலக்கி
3. புரோட்டீன் கரைசல் 4. வாலி வடிநீர்

பல சிக்கலானக் கலவைகளாகக் கிடைக்கின்றன. அதனால் அவற்றைப் பிரித்தெடுத்துத் தூய்மைப்படுத்துவது கடினமாக உள்ளது. அத்தகையச் சேர்மங்களுக்கு, மற்ற கரிமச் சேர்மங் களுக்குப் பயன்படும் முறைகளல்லாமல் சில சிறப்பான முறைகள் உருவாக்கப்பட்டுள்ளன.

நீரில் கரையும் புரோட்டீன்கள், NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ போன்ற நடுநிலை உப்புக் கரைசல்களைப் பயன்படுத்தி, பின்னர் உப்பாக்கிப் பிரித்தல்முறையில் பிரிக்கப்படுகின்றன. இவ்வாறு பிரிக்கப்பட்ட புரோட்டீன் பகுதிகள் கூழ்ப்படிக வேருக்கல்முறையில் (dialysis) ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வின் (semi-permeable membrane) (பார்ச்மெண்ட், கொல்லாடியான், ஏடு, ஜெலாட்டின்) வழியே செலுத்துவதன்மூலம் வேருக்கப்படு கின்றன. இச் சவ்வு உப்புகள் மற்றும் குறைந்த மூலக்கூறு எடை யுள்ள சேர்மங்களை அதன்வழியே செல்லும்படிச் செய்கிறது. ஆனால், அதிக மூலக்கூறு எடையுள்ள புரோட்டீன்களை நிறுத்தி வைத்துக்கொள்கிறது. மின் கூழ்ப்படிக வேருக்கல்முறை (electro-dialysis) இவ்வாறு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

படம் 56 மின் கூழ்ப்படிக வேருக்கல்முறைக்குரிய உபகர ணத்தைக் காட்டுகிறது. உப்புகளுடன்கூடிய புரொட்டீனின் நீர்க்கரைசல் நடுவிலுள்ள பாத்திரத்தினுள் ஊற்றப்படுகிறது.

நடுவிலுள்ள பாத்திரத்திலிருந்து பார்ச்மெண்ட் சவ்வுகளின்மூலம் பிரிக்கப்பட்டுள்ள பக்கப்பாத்திரங்களின் வழியே வாலை வடிநீர் மெதுவாகச் செலுத்தப்படுகிறது. உப்பு அயனிகள் வேகமாக அதனதன் மின்முனைகளை நோக்கி சவ்வின் வழியே எடுத்துச் செல்லப்படுகின்றன. பிரிக்கப்பட்ட தூய்மையான புரொட்டீன்கள் படிக நிலையில் பெறப்படுகின்றன.

ஆவி அடர்த்தியில் உண்டாகும் மாற்றம், கொதிநிலை உயர்வு, உறைநிலைத் தாழ்வு ஆகிய அளவைகளின் அடிப்படையில் அமைந்த பழைய முறைகளின்மூலம் புரொட்டீன்களின் மூலக்கூறு எடைகளைக் கணக்கிடுவது கடினம். எனவே, அதிக மூலக்கூறு எடையுடைய சேர்மங்களை ஆய்வதற்குச் சில தனி முறைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன; அவை விரவுதல் வீதத்தை அளவிடுதல், கரைசலின் பாகுநிலையைக் கணக்கிடுதல், மிக நுண்ணிய வடிகட்டியினூல் வடிகட்டுதல் ஆகியவை ஆகும்.

வேதிய நுட்பங்களையும் சில வகைகளில் பயன்படுத்தலாம். பாலிலிருந்து பெறப்பட்ட புரோட்டீனை கேசினில் (casein) இது விளக்கப்படுகிறது. அது கீழ்க்கண்ட சதவீத இயைபைப் பெற்றிருக்கிறது :

கார்பன்..... 53·13	நைட்ரஜன்.....15·78
ஹைட்ரஜன்.....7·06	சல்ஃபர்.....0·80
ஆக்சிஜன்..... 22·37	பாஸ்பரஸ்.....0·86

எனவே, 100 பங்கு கேசினில் 0·80 பங்கு எடையுள்ள சல்ஃபர் உள்ளது. கேசினில் உள்ள சல்ஃபர், சிஸ்டைன் மூலக்கூறுக [—OC—CH (NH_2)—$CH_2S]_2$ இருக்கவேண்டுமென அறியப்பட்டுள்ளதால், புரொட்டீன் மூலக்கூறும் இரு சல்ஃபர் அணுக்களுக்குக் குறையாமல் அதாவது 64 பங்கு எடையைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். எனவே, கேசினின் மூலக்கூறு எடை கீழ்க்கண்டவாறு கணக்கிடப்படுகிறது :

0·80—100

$$x = \frac{100 \cdot 64}{0 \cdot 80} = 8{,}000$$

64—x

நாம் கேசின் மூலக்கூறில் இரு சிஸ்டைன் பகுதிகள் உள்ளதாக அனுமானம் செய்துகொண்டால், அதன் மூலக்கூறு எடை = 8,000 × 2 = 16,000. மூலக்கூறு எடையை பௌதிக முறைகளின்படி கணக்கிட்ட மதிப்பீனை இது ஒத்திருக்கிறது. எனவே, கேசினின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{708}H_{1130}O_{224}N_{180}S_4P_5$ ஆகும்.

எக் ஆல்புமினின் (எக் வெள்ளை) (Egg Albumin) மூலக்கூறு எடை 34,000 எனத் தோராயமாகக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. இரத்தத்திலுள்ள ஹீமோகுளோபினின் மூலக்கூறு எடை 68,500 ஆகும். இன்னும் அதிகமான மூலக்கூறு எடையுள்ள புரோட்டீன்களும் உள்ளன.

இப் பெரிய மூலக்கூறுகளின் அமைப்புச் சிக்கலாக உள்ளதும், அவ் வமைப்பினைக் கண்டறிவது கடினமாக இருப்பதும் இதிலிருந்து தெளிவாகிறது. இவற்றுடன் புரோட்டீனப்போன்ற சேர்மங்களின் தொகுப்பும் சிக்கலை அதிகமாக்கியது.

புரோட்டீன்கள் இரு பெரும் பிரிவுகளாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன: 1. எளிய புரோட்டீன்கள் 2. கலப்புப் புரோட்டீன்கள் (conjugated proteins) கவனமாக நீராற்பகுத்தால் கலப்புப் புரோட்டீன்கள் எளிய புரோட்டீன் மூலக்கூறுகளாகவும் புரோட்டீனல்லாத மூலக் கூறுகளாகவும் சிதைவடைகின்றன.

190. எளிய புரொட்டீன்கள் (Simple Proteins)

அவற்றின் தனிப்பட்டப் பண்புகளுக்கு ஏற்ப எளிய புரொட்டீன்கள் பல கிளைப் பிரிவுகளாக வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

1. **ஆல்புமின்கள்** (Albumins): இவை நீரில் கரைகின்றன. வெப்பத்தினால் வீழ்ப்படிவாகின்றன. உப்புக் கரைசல்களினால் இவற்றை வீழ்ப்படிவாக்குவது கடினம். (உ-ம்.): ஓவால்புமின் (ovalbumin) (கோழிமுட்டையின் வெள்ளைப்பகுதியின் முக்கிய புரோட்டீன் பகுதிப்பொருள்), சீரம் ஆல்புமின் (serum albumin), தசை நாண்களின் ஆல்புமின், லாக்டால்புமின் (lactalbumin) ஆகியவையாகும். கேசீனைப்போல, லாக்டால்புமினும் பாலின் புரோட்டீன் பகுதிப் பொருளாகும். கொதிக்கும் பாலில்மிதக்கும் ஏடும் லாக்டால்புமினைப் பெற்றிருக்கிறது.

சீரம் ஆல்புமின் அச்சுக்காகிதம் தயாரிக்கவும், காலிக்கோ அச்சுத்தொழிலிலும் பயன்படுகிறது. ஃபிப்ரினோஜன் (fibrinogen) போல் பிராணிகளைக் கொல்லுமிடங்களில் பிராணிகளின் இரத்தத்திலிருந்து பெறப்படுகிறது. இரத்தக்குழாய்களிலிருந்து வெளியேறியவுடன் ஃபிப்ரினோஜன், ஃபிப்ரினை (fibrin) வீழ்ப்படிவாகிறது. இரத்தத்தை நன்குக்கடைந்து ஃபிப்ரின் பிரிக்கப்படுகிறது. இவ் வகையில் ஃபிப்ரின் வெண்மையான நூலிழைகளை உண்டாக்குகிறது; எஞ்சியுள்ள திரவம், இரத்தச் சிவப்பணுக்கள் அதில் உள்ளதால் சிவப்பாக இருக்கிறது. மையவிலக்கு வடிகட்டுமுறை (centrifuging) இவ் வணுக்களைநீக்கிச் சீரத்தைத் தோற்றுவிக்கிறது. சீரத்தைக் கவனமாக ஆவியாக்கினால் ஆல்புமினின் படிகங்கள் அதில் தோன்றுகின்றன.

2. **குளோபுலின்கள்** (Globulins): இவை மிக வலுவற்ற உப்புக் கரைசல்களில் கரைகின்றன; ஆனால், நீரில் கரைவதில்லை. அதிக அடர்வுள்ள உப்புக்கரைசல்கள் அவற்றைத் திரும்ப வீழ்ப்படிவாக்க முயலுகின்றன; ஆல்புமின்களை வீழ்ப்படிவாக்குவதற்குத் தேவையான அடர்வைவிடக் குறைந்த அடர்வில் வினைத் தொடங்குகிறது. குளோபுலின் புரோட்டீன்கள் மிக வலுவற்ற அமிலங்கள். (உ-ம்) ஃபிப்ரினோஜன், சீரம் குளோபுலின், தசைநாண் குளோபுலின், முட்டைவெள்ளை குளோபுலின், முட்டைவெள்ளை, இரத்தம், தசைகள் ஆகியவை குளோபுலின்களையும், ஆல்புமின்களையும் பெற்றிருக்கின்றன. மாருக, பாலில் குளோபுலின்களே இல்லை. பல தாவர புரோட்டீன்கள் குளோபுலின்களைப் பெற்றிருக்கின்றன.

3. **ஹிஸ்டோன்கள்** (Histones) : இவை காரப் பண்புள்ள புரோட்டீன்கள். அவை நியூக்ளியோ புரோட்டீன்களாக (nucleo proteins) லூகோசைட்டுகளிலும் (leucocytes), இரத்தத்தின், சிவப்பு அணுக்களிலும் உள்ளன.

4. **புரோட்டமின்கள்** (Protamines): இப் புரோட்டீன்கள் சல்ஃபரைப் பெற்றிருக்கவில்லை. அவை மிகுந்த காரப்பண்புகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. அவை படிகத்திண்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. அவை மீன்களின் ஆண்விந்துவில் நியூக்ளியோ புரோட்டீன்களாகக் கிடைக்கின்றன. சில அறிவியல் வல்லுநர்கள் இவற்றைப் புரோட்டீன்களிலேயே மிக எளிய புரோட்டீன்களாகக் கருதுகின்றனர்.

5. **புரோலமின்கள்** (Prolamines): இவ் வகைப் புரோட்டீன்கள் பல்வேறு பருப்புவகைகளின் விதைகளில் உள்ளன. அவற்றின் மிகச் சிறப்பான பண்பு 80% ஆல்கஹாலில் அவை கரையும் திறனுகும். இப் புரோட்டீன்களின் வகையில் கிளையடின் (gliadin) என்பது ஒரு சேர்மமாகும். இது குளுட்டனின் (gluteen) முக்கிய பகுதிப்பொருளாகும். குளுட்டன் கோதுமையிலிருந்து எளிதில் தயாரிக்கப்படுகிறது. ஒரு கையளவு கோதுமை மாவை மஸ்லின் துணியில் மடித்து ஓடும்நீரில் கழுவினால், நீளும் தன்மையுள்ள மஞ்சளான படிவு குளுட்டனாகும்.

கோதுமை குளுட்டன் பல்வேறு புரோட்டீன்களின் கலவை ஆகும். இதில் கிளையடின் சிறப்பாக உள்ளது. குளுட்டனில் உள்ள மற்ற புரோட்டீன்கள் ஆல்கஹாலில் கரைவதில்லை.

6. **செலரோபுரோட்டீன்கள்**-Celeroproteins (**முன்பு ஆல்புமினாய்டுகள் என்ற சேர்மங்கள்**): இவை பிராணிகளின் தசைகளில் உள்ளது. இவை கரையாத புரோட்டீன்கள். இவை இணைக்கும் தசைகளில் உள்ளன. கேரடின் (keratin), கொல்லேஜென்கள் (collagens)

இலாஸ்டின் (elastin) மற்றும் ஃபைப்ராயின் (fibroin) ஆகியவை இவற்றுக்கு உதாரணங்களாகும்.

கேரடின், ரோமம், கொம்புகள், நகங்கள், சிறகுகள், தோலின் மேற்பரப்பு ஆகியவற்றில் பகுதிப்பொருளாக உள்ளது. ஒரு கோழி முட்டையின் கூட்டில் கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடும், கேரடினும் உள்ளன. கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு அமிலத்தில் கரைக்கப் பட்டால், கேரடின் உள்ள மிருதுவான தோல் மிஞ்சுகிறது: முட்டையின் கூட்டில் அடிப்புறமுள்ள தோலில் கேரடின் உள்ளது. கேரடினில் அதிக அளவு சல்ஃபர் உள்ளது.

கொல்லேஜென்கள் பிராணிகளின் உடற்கூறில் பெருமளவு உள்ளன. அவை இணைக்கும் நரம்புகளில் உள்ளன. முதுகெலும்புள்ள (vertebrates) பிராணிகளின் எலும்புகள் கால்சியம் பாஸ்ஃபேட் மற்றும் கார்பனேட் போன்ற கனிமச் சேர்மங்களையும், கொழுப்பு, கொல்லேஜென்கள் ஆகியவற்றையும் பெற்றிருக்கின்றன.

நீர் அல்லது கொதிநீராவியுடன் கொதிக்கவைத்தால் கொல்லேஜென்கள் ஒரு பசைப் பொருளைக் கொடுக்கின்றன. கொழுப்புப் பொருள் எலும்புகளிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்பட்டு, அதிலுள்ள கால்சியம் பாஸ்ஃபேட்டைக் கரைப்பதற்கு அமிலத்துடன் வினைப் படுத்தப்பட்டால், ஒசீன் (ossein) என்னும் புரோட்டீன் எஞ்சி இருக்கிறது. கொதிநீராவியுடன் வினைப்படுத்தினால் ஒசீன் ஒரு பசைப்பொருளாக மாறுகிறது. தூய எலும்புப்பசை ஜெலாடின் என வழங்கப்படுகிறது. மீன் நீரில் கொதிக்கவைத்துத் தூய ஜெலாடின் பெறப்படுகிறது.

எலாஸ்டின் (elastin) தசைநாண்கள் மற்றும் நீளும்தன்மை யுள்ள இணைக்கும் தசைகள் ஆகியவற்றின் முக்கியப் பகுதிப் பொருளாகும்.

கச்சாப்பட்டின் இழைகள் ஃபைப்ராயின் (fibroin) என்னும் புரோட்டீனைப் பெற்றிருக்கிறது. அது சீரிசின் (sericine) என்னும் மற்றொரு புரோட்டீனால் மூடப்பட்டுள்ளது. இப் புரோட்டீன் பட்டுப்பசையினைப்போல் செயல்படுகிறது. நீருடன் கொதிக்க வைத்தால் பசைப் பொருளிலிருந்து பட்டு வேறுக்கப்பட்டுக் கரைசலில் கரைகிறது.

191. கலப்புப் புரோட்டீன்கள் (Conjugated Proteins)

1. **பாஸ்ஃபோ புரோட்டீன்கள்** (Phospho proteins) : இவை பாஸ்ஃபரசைப் பெற்றிருக்கின்றன. காரப் பண்புடைய புரோட்ட

மின்களைப் போலல்லாமல் பாஸ்ஃபோ புரோட்டீன்கள் சிறப்பாக அமிலத் தன்மைப் பெற்றுள்ளன.

பாஸ்ஃபோ புரோட்டீனுக்கு ஒரு முக்கியமான எடுத்துக் காட்டு பாலிலுள்ள கேசினுகும் (casein). கார்பனேட்டுகளிலிருந்து கார்பன்டைஆக்சைடை வெளியேற்றும் அளவுக்கு அமிலத் தன்மையுள்ளது. கேசின் வீரியமற்றக் காரக் கரைசல்களில் கரைந்து, அவற்றுடன் உப்புகளைக் கொடுக்கிறது. எடுத்துக் காட்டாக, பாலில் அது கால்சியம் உப்பாக உள்ளது. கேசின் உப்புகள் கேசினேட்டுகள் (caseinates) என்று வழங்கப்படுகின்றன.

சூடுபடுத்தினுல் கேசின் வீழ்ப்படிவாவதில்லை. கேசினேட்டுகள் அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு கேசினைத் தனித்த நிலையில் வீழ்ப்படிவாக்குகின்றன. இது பால் புளிப்பதைக் காட்டுகிறது. லாக்டிக் கொதித்தலை உண்டாக்கும் பாக்டீரியாக்கள் பாலிலுள்ள லாக்டோசை லாக்டிக் அமிலமாக மாற்றுகின்றன. அமிலம் கேசினை அதன் கால்சியம் உப்பிலிருந்து அமிலம் வீழ்ப்படிவாக்குகிறது. இது ஒரு ஜெல் போன்ற திண்மமாகக் கிடைக்கிறது. சிறிய பாலாடைக்கட்டி இத் திண்மத்தை 35–40°-க்குச் சூடுபடுத்தித் தயாரிக்கப்படுகிறது.

இனிப்பு ஆப்பிளின் (rennet) நொதிகள் பாலுடன் வினைப்பட்டு கேசினில் கணிசமான அளவு மாற்றத்தை உண்டாக்கி அதனைக் கரையாத பாராகேசினுக (paracasein) வீழ்ப்படிவாக்குகிறது. இவ் வீழ்ப்படிவை மேலும் வினைப்படுத்தினுல் பாராகேசினைச் சிறப்பாகப் பெற்றுள்ள பாலாடைக் கட்டி கிடைக்கிறது. புளித்த பாலிலிருந்து கிடைக்கும் பாலாடைக் கட்டியிலிருந்து வேறுபடும், இவற்றை உறையூட்டுவதற்குப் பயன்படும் (rennet) பாலாடைக் கட்டிகள் எனப் பெயரிடுகிறோம். ஒரு கன்றுக்குட்டியின் பால் உறைவிக்கும் (rennet) பையிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்படும் நொதியினைப் பயன்படுத்துவது வழக்கம்.

கேசின் மிகக் கடினமான கேலாலித் (galalith) என்னும் பிளாஸ்டிக்கைத் தயாரிக்கப்பயன்படுகிறது. கேசினை நீர், சாயங்கள், நிரப்பிகள் (fillers) ஆகியவற்றுடன் கலந்து அதிக அழுத்தத்திற்கு உள்படுத்தி, கிடைக்கும் தகடுகளை ஃபார்மலினுடன் வினைப்படுத்தி இது தயாரிக்கப்படுகிறது.

முட்டையிலிருந்து கிடைக்கும் வைடெலின் (vitellin) என்பது மற்றொரு பாஸ்ஃபோ புரோட்டீனுகும்.

2. **நியூக்ளியோ புரோட்டீன்கள்** (Nucleo proteins): இவை செல் கருக்களின் பகுதிப் பொருள்களாகும். கவனமாக நீராற் பகுத்தால் இவை ஓர் எளிய புரோட்டீனுகவும், ஒரு நியூக்ளிக் அமிலமாகவும் சிதைவடைகின்றன.

நியூக்ளிக் அமிலங்கள் மிகவும் சிக்கலான சேர்மங்கள். அவை நீராற்பகுப்பு அடைந்து பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம், கார்போ ஹைட்ரேட்டுகள், மற்றும் பிரிமிடீன், ப்யூரீன் வகையைச் சேர்ந்த கரிம நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் ஆகியவைகளாகச் சிதைவடை கின்றன.

3. **குரோமோ புரோட்டீன்கள்** (Chromo proteins): இவை புரோட் டீன்கள் மற்றும் நிறமுள்ள பல பொருள்களின் சேர்மங்களாகும். குரோமோ புரோட்டீன்களில் நன்கு ஆராயப்பட்டது, இரத்தச் சிவப்பணுக்களில் நிறத்தை உண்டாக்கும் ஹீமோகுளோபினுகும் (Haemoglobin). ஹீமோகுளோபின் மனிதர் மற்றும் பிராணி களின் வாழ்க்கையில் மிக முக்கிய பங்கைப் பெற்றுள்ளது. அவை நுரையீரலிலிருந்து ஆக்சிஜனைப் பல்வேறு உறுப்புகளுக்கு எடுத்துச் செல்கின்றன. நுரையீரலில் உண்டாகும் ஆக்சிஹீமோ குளோபின் உடல் முழுவதும் இரத்தத்தினுல் பகிர்ந்து செலுத்தப் பட்டு, உடலில் ஆக்சிஜனேற்ற வினைகள் நிகழ்வதற்கு தனது ஆக்சிஜனை அளிக்கிறது. இதைத் தவிர, இரத்த பிளாஸ்மாக் களுடன்கூட ஹீமோகுளோபின் இரத்தத்தின் pH-ஐயும், உடலில் கார்பன் டை ஆக்சைடின் சுழற்சியையும் சீராக்குகிறது.

ஹீமோகுளோபினின் ஒரு தனிப்பட்டப் பண்பு அது கார்பன் மோனு ஆக்சைடுடன் இணையும் திறனுகும். இதனுல் அது ஆக்சிஜ னுடன் இணையும் தன்மையை இழக்கிறது. இவ் வினை கார்பன் மோனுக்சைடின் நச்சுத்தன்மையை விளக்குகிறது.

ஹீமோகுளோபின், குளோபின் (globin) என்னும் புரோட் டீனும், ஹீமோக்ரோமோஜென் என்னும் நிறமூட்டும் பொருளும் சேர்ந்தச் சேர்மமாகும். உடற்கூறின் வெளியே ஹீமோகுளோபின் காற்றுடன் வினைப்பட்டு மெத்தீமோகுளோபினுக மாறுகிறது. இதில் ஆக்சிஜனுடன் கூடிய பிணைப்பு ஆக்சிஹீமோகுளோபினில் உள்ளதைவிட வலுவானதாக உள்ளது. கிளேசியல் அசிட்டிக் அமிலம் மெத்தீமோகுளோபினைக் குளோபினுகவும், ஹேமாடினு கவும் (haematin) $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe(OH)$ சிதைகிறது. மெத்தீமோ குளோபின அதே கரணியுடன், NaCl-ன் முன்னிலையில் வினைப் படுத்தினுல் ஹேமாடின் ஹைட்ரோகுளோரைடு அல்லது ஹேமின் $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ கிடைக்கிறது. ஹேமின் செம்பழுப்பு நிற முள்ள தகடுகளைத் தோற்றுவிக்கிறது. இவ் வினை பல்வேறு வருடங்

களுக்குப் பிறகும் இரத்தக் கரையைக் கண்டறிவதைச் சாத்தியமாக்குகின்றது.

4. **கிளைக்கோ புரோட்டீன்கள்** (Glyco proteins): இவ் வகைப் புரோட்டீன்களில் சில, பிராணிகளின் மூக்கிலிருந்து வழியும் திரவத்தில் காணப்படுகின்றன. இத் திரவங்கள் மிக நீர்த்த நிலையிலும் நூல்போல் நீளும் தன்மையுடையன. இவ் வகைப் புரோட்டீன்கள் கீழ்த்தாடைச் சுரப்பியிலும் (submaxillary gland) (உமிழ் நீர் சுரப்பிகளில் ஒன்று), குடல், வயிற்றின் சுரப்பிகள், ஈரற்குலை ஆகியவற்றில் உள்ளன. மற்ற கிளைக்கோ புரோட்டீன்கள் குருத்தெலும்புகள் (cartilages), முட்டை வெள்ளை, கண்விழிக் குழியிலுள்ள பளிங்கியினுலான திண் நீர்மம் (vitreous humour of the eye) ஆகியவற்றில் உள்ளன. ஆராயப்பட்ட கிளைக்கோ புரோட்டீன்கள், புரோட்டீன்கள் மற்றும் கார்போஹைட்ரேட்டு, பெறுதிகள், சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் மற்றும் அசிட்டிக் அமில உறுப்புகள் ஆகியவற்றைப் பெற்றுள்ள பொருள்கள் இவை சேர்ந்த சேர்மங்களாகும்.

192. புரோட்டீன்களின் வேதியிய அமைப்பினைப்பற்றிய சில கருத்துகள் (Some Idea of the Chemical Structure of Proteins)

கரிம மூலக்கூறுகளில் உள்ள கார்பன்-கார்பன் பிணைப்புகள் வேதிக்கரணிகளுடன் வினைப்படுவதில்லை. இச் சேர்மங்களை அமிலங்கள் அல்லது காரங்களின் நீர்க்கரைசல்களுடன் சூடுபடுத்தினுல் இப் பிணைப்புகள் பிளக்கப்படுவதில்லை. நீராற்பகுப்புவினை பிணைப்புகளை ஆக்சிஜன் அல்லது நைட்ரஜன் அணுவில் பிளக்கின்றன. இதற்குச் சான்றுக, எஸ்ட்டர்கள் (கொழுப்புப் பொருள்களைப்போல) அல்லது அமைடுகளின் நீராற்பகுப்புப் பிளவினைக் குறிப்பிடலாம். இறுதியாக, புரோட்டீன்கள் நீராற்பகுக்கப்பட்டு α-அமினே அமிலங்களாகச் சிதைவடைகின்றன. ஒரு புரோட்டீன் α-அமினே அமிலங்களைமட்டும் பெற்றிருந்தால் அது ஓர் எளிய புரோட்டீனுகும். ஆனுல், கலப்புப் புரோட்டீன்களும் உள்ளன. இவற்றில் கரிம மற்றும் கனிமச் சேர்மங்களின் உறுப்புகள் காணப்படுகின்றன.

சிக்கலான புரோட்டீன் மூலக்கூறில் அமினே அமிலங்களுக்கு இடையேயுள்ள அடிப்படை பிணைப்புகளின் வகைகள் யாவை? 1891-ல் A. டேனிலெஃப்ஸ்கி (A. Danilevsky) என்பவர் இந்த அமைடு பிணைப்புகள் ஓர் அமினே அமிலத்தின் கார்பாக்சில் தொகுதியும் மற்றேர் அமினே அமில மூலக்கூறின் அமினே

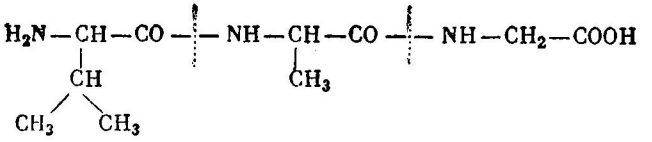
தொகுதியும் இணைந்து உண்டாகின்றன என்ற கருத்தை வெளியிட்டார்:

$$H_2N-CH_2-C(=O)-OH + HNH-CH_2-COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$$

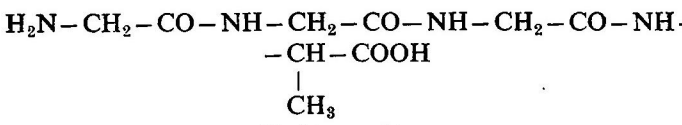
இவ் வகைப் பிணைப்புகள் பெப்டைடு பிணைப்புகள் (peptide linkages) என்று வழங்கப்படுகின்றன. அவை 2,3,4..... போன்ற ஒத்த அல்லது வேறுபட்ட α-அமினோ அமில உறுப்புகளை இணைத்து டைபெப்டைடுகள், டிரைபெப்டைடுகள், டெட்ராபெப்டைடுகள் முதலிய சேர்மங்களைத் தோற்றுவிக்கின்றன. அச் சேர்மங்கள் பாலிபெப்டைடுகள் (polypeptides) என வழங்கப்படுகின்றன.

இக் கருத்தைப் பிறகு (1902-ல்) ஹாஃப்மீஸ்டர் (Hofmeister) மற்றும் ஃபிஷர் (Fischer) இருவரின் ஆய்வுகளும் உறுதிப்படுத்தின.

பெப்டைடு பிணைப்புகளுடன் கூடிய சில சேர்மங்களுக்கு எடுத்துக்காட்டுகள்:



வேலில் அலனில் கிளைசின்

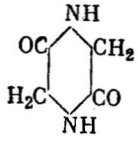


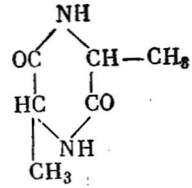
டிரைகிளைசில் அலனின்

பாலிபெப்டைடு சங்கிலித்தொடரின் ஒரு கேலடியில் ஓர் அமினோ தொகுதியும் மற்றொரு முனையில் ஒரு கார்பாக்சில் தொகுதியும் உள்ளன.

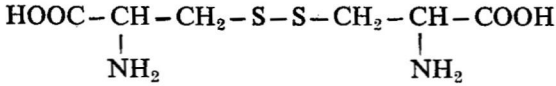
சமீப காலத்தில் வேதியியல் வல்லுநர்கள் உயிரியல்துறையில் மிக முக்கியத்துவம்வாய்ந்த பல மிகச் சிக்கலான இயற்கைப் பாலிபெப்டைடுகளை முழுதும் தொகுத்துத் தயாரிக்கும் முறையினை நிறுவினர். அவை, 51 அமினோ அமிலக் கூறுகளைக் கொண்ட இன்சுலின் (insulin) மற்றும் ஆக்சிடோசின் (oxytocin) ஆகியவைகளாகும்.

நீண்ட அமினே அமிலங்களின் சங்கலித்தொடர்களிலிருந்து வேறுபட்டு, சில இயற்கையில் கிடைக்கும் சேர்மங்கள் வளைய அன் ஹைட்ரைடுகளைக் கொடுக்கும் சங்கிலித் தொடர்களைப் பெற்றி ருக்கின்றன. இந்த சைக்ளோ பெப்டைடுகளில் மிக எளிய சேர்மங்கள் டைகீட்டோபிப்பெரிசீன்கள் ஆகும். N. செலின்ஸ்கி (N. Zenlinsky) மற்றும் E. அப்டர்ஹால்டென் (E. Abderhalden) இவர்களின் கருத்துப்படி அவை புரோட்டீன்களில் இருப்பது உறுதிப்படுத்தப்படவில்லை. எனினும், பல்வேறு அமினே அமிலக் கூறுகளை உடைய வளைய சைக்ளோ பெப்டைடுகள் இயற்கையில் உள்ளன. உயிர்எதிரியான (antibiotic) கிரெமிசிடின் (gramicidin) மற்றும் ஆக்சிடோசின் (oxytocin) என்னும் ஹார்மோனும் இவ் வகையைச் சேர்ந்தவை.

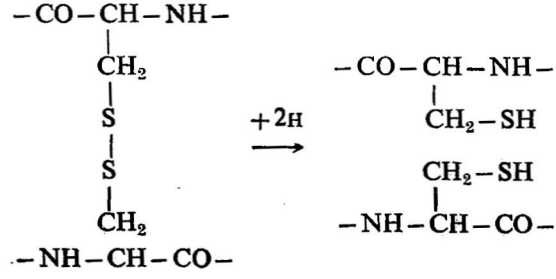




டைசல்ஃபைடு பிணைப்பு மிக முக்கியமான பங்கேற்கிறது. இப் பிணைப்பு சிஸ்டைன் கூறுகளைச் சல்ஃபர் வழியாக இணைத்து உண்டாக்கப்படுகிறது :



இவ்வாறு பெப்டைடு சங்கிலித்தொடர்களை டைசல்ஃபைடு இணைப்புகள் கொண்டு பிணைக்கலாம். பெப்டைடு பிணைப்பு நீராற் பகுப்பின்போது பிளக்கப்படுகிறது ; டைசல்ஃபைடு ஆக்ஸிஜன் ஒடுக்கத்தினால் பிளக்கப்படுகிறது :



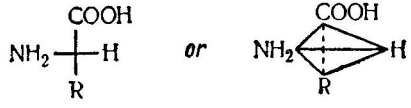
α-அமினே β-ஹைட்ராக்சி அமிலங்களின் [HO—CH_2—CH (NH_2)—COOH—சீரின்) ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளும் எஸ்ட்டர் வகை சங்கிலித்தொடர்களோத் தோற்றுவிப்பதில் பங்கேற்கின்றன. ஆனால், இது இன்னமும் முழுவதும் உறுதிப்படுத்தப்படுவதில்லை.

இத்தகைய சம வலுப்பிணைப்புகளுடன்கூட, சில கூடுதல் அல்லது இணக்க விசைகளும்[1] பாலிபெப்டைடு சங்கிலித் தொடர்கள் மற்றும் வளையங்களுக்கிடையே செயல்படுகின்றன. இயற்கையிலுள்ள புரொட்டீன்களின் அமினே அமிலக் கூறுகள் மோனே அமில டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் மற்றும் டைஅமினே மோனே கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களையும் குறிப்பிடுகின்றன என்பதை நாம் மறந்துவிடக்கூடாது.

மோனே அமில டைகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் அதிக அளவு புரோட்டீனின் அமிலத்தன்மையை அதிகரிக்கிறது. காரத்தன்மையுள்ள புரோட்டீன்கள் அதிக அளவு டை அமினே அமிலங்களைப் பெற்றிருக்கின்றன.

புரோட்டீன்களின் பல தனிப்பட்ட வினைகள் அவற்றிலுள்ள ஃபினைல் அமினே அமிலங்கள் (டிரோசின்) மற்றும் டிரிப்டோஃபேன் (tryptophane) போன்ற ஹெட்ரோசைக்ளிக் அமைப்புடன் கூடிய அமினே அமிலங்கள் மற்றும் ப்ரோலின் (proline) ஆகிய வற்றால் உண்டாகின்றன.

கிளைக்கோலைத் தவிர மற்ற எல்லா α-அமினே அமிலங்களும் ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன்அணுவைப் பெற்றிருக்கின்றன; மேலும், இயற்கையிலுள்ள புரோட்டீன்களில் இருக்கும் அமினே அமிலங்கள் L-வகையைச் சேர்ந்தவை :



ஒத்த இயைபு மற்றும் அமைப்பு ஆகியவற்றை உடைய பொருள்களின் கலவையைப் பிரிப்பது கடினமாகையால் புரோட்டீன்களின் அமினே அமிலக் கலவையினை ஆய்ந்தறிவது மிகக் கடினமாகும். ஆனால், ரஷ்ய விஞ்ஞானி தாவர இயல் வல்லுநர் M. ஸ்வெட் (M. Tsvet) என்பவர் பரப்புக் கவர்ச்சி வண்ணப் படிவுப்பிரிகை (chromatographic absorptions) முறையின்மூலம் இப் பிரச்சனைக்குத் தீர்வு கண்டார்.

[1] ஆல்கஹால்களில் உள்ளதுபோன்ற இணக்க விசைகள்.

இம் முறைப் பிறகு விரிவாக விளக்கப்பட்டுள்ளது. புரோட்டீன்களின் நீராற்பகுப்பு வினையின் விளைபொருள்களை ஆய்ந்தறிவதற்குப் பெரிதும் பயன்படும் நுட்பம் வடிதாளின்மூலம் வண்ணப் படிவுப்பிரிகை நிகழ்த்தும் முறையாகும்.

புரோட்டீன்கள் பல்வேறு வேதிவினைகளின்மூலம் வேறுபடுத்தப்படுகின்றன. அவை புரோட்டீனல்லாத சேர்மங்களுடன் பல்வேறு சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. இயற்கையான சூழ்நிலைகளில் அவை எளிதில் சிதைவு மற்றும் கூடுதல் வினைகளுக்கு உள்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, புரோட்டீனின் நீராற்பகுப்பு வினை, ஓர் உயர்வெப்பநிலையில் கனிம அமிலங்களின் செயலினாலேயே நிகழ்த்தப்படுகின்றன. ஆனால், கரிம வேகமாற்றிகள் அல்லது நொதிகள் அத்தகைய சிதைவினை 20-40° யில் ஒரு குறுகிய காலத்திற்குச் சாத்தியமாக்குகின்றன. கரிம வேக மாற்றிகளின் செயலுக்கு எடுத்துக்காட்டாக, ஜீரண என்சைம்களின் செயலினால் ஜீரணிக்கும் வினை நிகழ்வதையும், பல்வேறு வினைகள் உடலில் நிகழ்வதையும் குறிப்பிடலாம்.

193. புரோட்டீன்களைத் தொகுத்தல் (Synthesis of Proteins)

மேற்கூறியவாறு, புரோட்டீன்கள், பல α-அமினோ அமிலக் கூறுகளை, அமைடு, டைசல்ஃபைடு, மற்றும் பலவகைப் பிணைப்புகளால் பிணைக்கப்பட்டுப் பெற்றிருக்கின்றன. நவீன கரிம வேதியியலில் பல தொகுப்பு முறைகள் அறியப்பட்டுள்ளன. அமைப்பு அறியப்பட்ட பாலிபெப்டைடுகளைத் தயாரிக்கப் பல நவீனமுறைகள் கண்டறியப்பட்டுள்ளன. இது புரோட்டீன்களின் அமைப்பினை ஒத்த சேர்மங்களைச் செயற்கைமுறையில் தயாரிக்க உதவியது.

ஆனால், பல ஆய்வாளர்களின் முயற்சிகள் இருந்தும்கூட, இயற்கைப் புரோட்டீன்களை ஒத்த எவ்வித சேர்மங்களும் இன்னமும் தயாரிக்கப்படவில்லை. இதற்குக் காரணம், புரோட்டீன்களைத் தூய நிலையில் தயாரிப்பதைத் தடுக்கும் புரோட்டீன்களின் பௌதிக-வேதிப்பண்புகளல்ல. ஆனால், அவற்றின் மிக அதிகமாக சாத்தியமாயுள்ள ஐசோமெர்களே இதற்குக் காரணமாகும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு புரோட்டீனின் இருபது நீராற்பகுப்பு விளைபொருள்களில் ஒவ்வொன்றும் ஒரு மூலக்கூறினால் குறிப்பிடப்பட்டாலும், அவற்றில் உண்டாகும் மாற்றங்கள் $2 \cdot 3 - 10^{18}$ எண்ணிக்கையுள்ள பல்வேறு ஐசோமெர்களைத் தோற்றுவிக்கின்றன. இதனுடன், ஒரு புரொட்டீன் மூலக்கூறு பல ஒரே அமினோ அமிலத்தின் மூலக்கூறுகளைப் பெற்றிருப்பதாகவும், புரோட்டீன்கள் அமைப்பில் மட்டுமல்லாமல், அணுக்களின் புற வெளி அமைப்பிலும் வேறுபடுவதாகவும் அநுமானம் செய்து

கொண்டால் மேற்கூறிய மதிப்பு பல மடங்கு அதிகரிக்கிறது. எனவே, கணக்கிலடங்கா புரோட்டீன்கள் இருக்கவேண்டும் என்பது அறியப்படுகிறது. எனினும், புரோட்டீன்களின் நீராற் பகுப்பு வினையின் விளைபொருள்களைப் பற்றிய ஆய்வு புரோட்டின் மூலக்கூறின் அமைப்பினை நன்கு அறிந்துகொள்வதற்கும், புரோட்டீன்களைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கவும் உதவியது.

194. செயற்கை இழைகள் (Synthetic Fibre)

பாலி அமைடு ரெசின்கள் (Polyamide resins): மிருகங்களிலிருந்து பெறப்படும் பட்டு, கம்பளி போன்ற இழைகள் யாவும் புரோட்டீன்களாகும்; அவற்றின் மூலக்கூறுகள் அமைடோ பிணைப்பினால் இணைக்கப்பட்டுள்ள நீண்ட அமினே அமில சங்கிலிகளைப் பெற்றிருக்கின்றன. கேசின் போன்ற புரோட்டீன்களின் கரைசல்களை அதிக அழுத்தத்தில் நெசவாலைகளில் நெய்து செயற்கை இழைகள் தயாரிப்பதற்கு கரையும் புரோட்டீன்கள் தகுந்த சேர்மங்களாகும். இவ் விழைகளை மேலும், ஃபார்மால்டிஹைடுடன் வினைப்படுத்தினால் அவை நீரில் கரையும் தன்மையற்றவையாகின்றன.

ஒரு புரோட்டின் மூலக்கூறில் (கம்பளி) அமினே அமிலங்கள் இணைக்கப்பட்டிருப்பதுபோலவே, பாலிமர் கூறுகள் இணைந்துள்ள பாலி அமைடு ரெசின்களின் வலிய செயற்கை இழைகள் மிகவும் முக்கியமானவை. இவ் வகைப் பாலிமர்களில் தொழில்துறையில் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது நைலான் (nylon) ஆகும். இது அடிபிக் அமிலம் மற்றும் ஹெக்ஸா மெத்திலீன் டைஅமீன் ஆகியவற்றின் அதிக அளவு மூலக்கூறுகள் இணைந்து (polycondensation) உண்டாகும் சேர்மமாகும்.

$$HOOC-(CH_2)_4-CO\,|\,OH+H\,|\,NH-(CH_2)_6-NH\,|\,H+\ldots$$

$$\ldots+HO\,|\,OC-(CH_2)_4-CO\,|\,OH+H\,|\,NH-(CH_2)_6-NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOC-(CH_2)_4-CO-[NH(CH_2)_6NHOC(CH_2)_4CO]_n-NH-(CH_2)_6-NH_2$$

ε-அமினே கேப்ராயிக் அமிலத்தின்[1] பலபடி சுறுக்க விளைபொருளான கேப்ரான் (capron) (perlon) என்னும் சேர்மமும் இவ் வகையைச் சேர்ந்தது:

$$H_2N-(CH_2)_5-CO\,|\,OH+H\,|\,NH-(CH_2)_5-CO\,|\,OH+H\,|\,NH-(CH_2)_5-CO\,|\,OH+\ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NH_2(CH_2)_5-CO-[NH-(CH_2)_5-CO]_n-NH(CH_2)_5-COOH$$

[1] I. துன்யான்ட்ஸ் (I. Knunyants) என்பவர் விளக்கியபடி, பாலிமராகி கேப்ராஅைக் கொடுக்கும் ε-அமினே கேப்ராயிக் அமிலத்தின் (6-அமினே ஹெக்சனோயிக் அமிலம்) லாக்டாமை உயர்த்த வெப்பநிலையில் சூடுபடுத்திக் கேப்ரான் தயாரிக்கப்படுகிறது.

அதிக அழுத்தத்தில் 0·25μ விட்டமுள்ள நெசவு இயந்திரங்களின் துளைகளின் வழியே உருகிய நிலையிலுள்ள நைலானை அல்லது கேப்ரானைச் செலுத்தினால், இயற்கை அல்லது செயற்கை இழைகளை விட வலுமிக்க இழையினைப் பெறுவது சாத்தியமாகிறது. பாலி அமைடு ரெசின் இழைகள், கார் மற்றும் ஏரோப்ளேன் டயர்கள் மற்றும் வலுமிக்க வீணாகாத மீன் பிடிக்கும் வலைகள் ஆகிய வற்றைப் பெருமளவு தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

கேப்ரான் மற்றும் நைலான் இழைகள், இழை ஆடைகளைத் (knitwear) தயாரிக்கப் பெருமளவு பயன்படுகிறது. இத்தகையச் செயற்கை ரெசின்களிலிருந்து தயாரிக்கப்பட்ட இழைகள், மிகச் சூடான அயர்னுடன் அழுத்தப்படக்கூடாது. ஏனெனில், அவற்றைச் சூடுபடுத்தினால் அவை உருகிவிடுகின்றன.

சோவியத் வேதியியல் வல்லுநர்கள் எனன்ட் (enant) என்னும் புதியதோர் இழையைத் தயாரித்துள்ளனர். இது ஒளியினால் பாதிக்கப்படாதது. கேப்ரானை விட நீளும் தன்மை அதிகம் உள்ளது. எனன்டைத் தயாரிக்கப் பயன்படும் கச்சாப் பொருள்கள் எத்திலீனும், கார்பன் டெட்ரா குளோரைடும் ஆகும்.

பாலி அமைடு ரெசின்கள் நல்ல காப்பான்களாக, மின்பொறியியல்துறையில் பெரிதும் பயனாகின்றன.

195. முத்திரையிடப்பட்ட அணுநுட்பங்கள் தடம்அறி அணுக்கள் (Tagged Atom Techniques)

பல தனிமங்களின் நிலையான, கதிரியக்க ஐசோடோப்புகளைப் பற்றி பௌதிகவியல் மற்றும் வேதியியல் ஆகியவற்றில் உண்டான பெருமளவு முன்னேற்றங்கள், கரிமவேதியியல், உயிர்வேதியியல் மற்றும் மருத்துவம்போன்ற பல்வேறுதுறைகளில் பல பிரச்சினைகள் ஆராய்ந்தறிவதைச் சாத்தியமாக்கின. தெரிந்த பல வேதியியல் முறைகளினால் தீர்க்கப்படாத பிரச்சினைகளான, ஐசோடோப்புகளைக் கண்டறிதல் மற்றும் அவற்றை அளவிடுதல் போன்ற பலநுட்பங்களை இம் முன்னேற்றங்கள் சாத்தியமுள்ளவையாக்கின. இவ் வகை ஆய்வுகளுக்கு, கதிரியக்க மற்றும் சாதாரண ஐசோடோப்புகளைப் பெற்றிருக்கும் கரிமச் சேர்மங்கள் தேவைப்பட்டன. ட்யுட்டீரியம் (D), டிரைட்டியம் H^3 (கதிரியக்க ஐசோடோப்பு), கன ஆக்சிஜன் O^{18}, சல்ஃபர் S^{34} அல்லது S^{35}, C^{14}, P^{31} ஆகியவை இத்தகைய ஐசோடோப்புகளுக்கு எடுத்துக் காட்டுகளாகும். முத்திரையிடப்பட்ட அணுக்களைப்பெற்றச் சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதும், அவற்றை வினைப்படுத்துவதும் அதிக செலவுள்ளதாகவும், கடினமாகவும் உள்ளது. எனவே, வேதியியல் நிபுணர்கள் மிகக் குறைந்த அளவு பொருள்களை எடுத்துக்கொண்டு, சில தனிப்பட்டச் சூழ்நிலைகளில் இவற்றைத் தயாரிக்கும் திறமை பெற்றிருக்க வேண்டும்.

அத்தகைய தடம்அறி தனிமங்கள் சிலவற்றின் பயன்களை இங்கு காணலாம்.

அசிட்டிக் நீரிலீ, எத்தில் ஆல்கஹால் இரண்டும் வினைப்பட்டு எத்தில் அசிட்டேட்டும், அசிட்டிக் அமிலமும் உண்டாகும் வினையினை இருவிதமாத விளக்கலாம்:

$$CH_3CO-O\vdots COCH_3 + C_2H_5-\overset{*}{O}\vdots H \rightarrow CH_3COOH + CH_3CO\overset{*}{O}C_2H_5$$

அல்லது

$$CH_3CO-O\vdots COCH_3 + C_2H_5\vdots \overset{*}{O}-H \rightarrow CH_3CO\overset{*}{O}H + CH_3COOC_2H_5$$

கதிரியக்க ஆக்சிஜன் O^{18}-ஐப் பயன்படுத்தி, A. பிராட்ஸ்கி (A. Brodsky) மற்றும் N. டெடுசென்கோ ஆகியவர்கள் 1940-ல் முதல் வினைவழிமுறை சரியானது என்று நிரூபித்தனர்.

ஓர் அமிலம் மற்றும் ஓர் ஆல்கஹால் இவை வினைப்பட்டு எஸ்ட்டர் உண்டாகும் வினைவழிமுறையும் இவ்வாறே நிறுவப் பட்டுள்ளது.

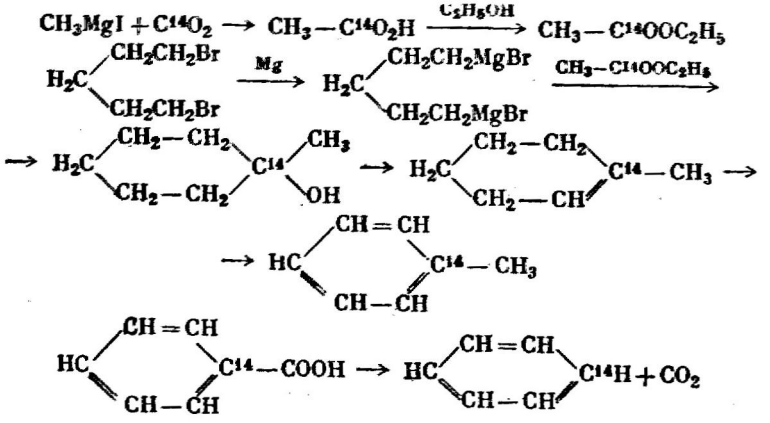
பட்டின்தன்மை அதன்மீதுள்ள மிகவும் மெல்லியசோடியம் ஒலியேட்டின் ஏட்டினைப்பெரிதும் பொருத்துள்ளது. பட்டைத் தயாரிக்கும்போது இச் சேர்மம் பயன்படுத்தப்பட்டது. இந்த ஏடு சீராக இல்லாமல் அமைந்தால், சாயமேற்றுவதும் சீராக இல்லாமல் நெய்தலைப்பெரிதும் பாதிக்கிறது. சோடியம் ஒலியேட்டின் ஏட்டை சீராக்குவதற்கு, இவ் வுப்புடன் கதிரியக்க சோடியத்தைச்சேர்க்க வேண்டும். சோடியம் ஒலியேட்டு ஏடு, மிகவும் மெல்லியதாக இருந்தால் கதிரியக்கம் குறிப்பிட்ட மதிப்பைவிட மிகவும் குறைந்து விடுகிறது. ஆனால், கனமான ஏடு, கதிரியக்கத்தை அதிகரிக்கச் செய்கிறது. இது உண்டாகும் பட்டின் தரத்தை உயர்த்துகிறது.

1940-ல் A. வினோக்ரடாஃப் (A. Vinogradov) என்பவரும் R. இஸ் (R. Teis) என்பவரும், ஒளிச்சேர்க்கையின்போது தாவரங் களினால் வேளியேற்றப்படும் ஆக்சிஜன் நீரிலிருந்து வருவது என்றும் அது கார்பன்டைஆக்சைடைச் சேர்ந்ததல்ல என்றும் நிரூபித்தனர். A. குர்சனாஃப் என்பவர் தாவரங்கள் அவற்றின் வேர்களின் மூலமும் கார்பன்டைஆக்சைடை கிரிகித்துக்கொள்ள முடியும் என்பதைக் கண்டறிந்தார்.

முத்திரையிடப்பட்ட அசிட்டிக் அமிலத்தை $CD_3—C^{14}O_2H$-ஐப் பயன்படுத்தி பல அரிய உயிர்வேதியிய ஆய்வுகள் நிகழ்த்தப் பட்டுள்ளன. கதிரியக்கப் பாஸ்ஃபரஸ் P^{31}-ஐப் பெற்றுள்ள

சேர்மங்களைப் பயன்படுத்தி)த் தாவரங்களின் அமைப்புகள் ஆராயப் பட்டுள்ளன. யூரியா, அமினே அமிலங்கள் போன்ற, நிலையான நைட்ரஜன் ஐசோடோப்பினை N^{15} உடைய செயற்கை நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் பலவிதங்களில் பயன்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

மெத்தியோனின் (Methionine) $CH_3—S^{34}—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ போன்ற சில சல்ஃபர் உள்ள அமினே அமிலங்கள் தொகுத்துத் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. கதிரியக்க கார்பன் ஐசோடோப்பு C^{14}-ஐப் பெற்றுள்ள பல்வேறு சேர்மங்கள் வேதியியல், உயிர்வேதியியல் ஆகியவற்றில் பெருமளவு பயன் படுகின்றன. இத்தகைய தொகுப்பு வினைகளுக்கு ஆரம்பப்பொருள் $C^{14}O_2$ (Ba $C^{14}O_3$-யில் இருந்து கிடைப்பது) ஆகும். பல தொகுப்பு முறைகள். கிரிக்னர்டு வினையின்மூலம் நிகழ்த்தப்படுகின்றன: அமிலங்கள், எஸ்ட்டர்கள், கீட்டோன்கள், ஆல்கஹால்கள் ஆகியவை இம்முறையில் பெறப்படுகின்றன. இத்தொகுப்பு வினைகள் செய்முறைப் பயனுள்ளவையாக இல்லாவிடினும், அதிக முக்கியத்துவம் பெற்றிருக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, டாலுவின் மற்றும் பென்சீன் ஆகியவை கீழ்க்கண்ட முறைப்படித் தயாரிக்கப் படுகின்றன:



மருத்துவம் முதலிய துறைகளில் நிகழும் ஆராய்ச்சிகளுக்கும், பிராணிகளின் உடற்கூறில் இச் சேர்மங்களின் வினைவினை ஆராய் வதற்கும் தேவையான பல சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதற்கு இவ் வினைகளில் உண்டாகும் வினைபொருள்களே ஆரம்பச் சேர்மங் களாகப் பயன்படுகின்றன. ஏனெனில், கதிரியக்கத் தனிமம் (C^{14}, P^{31} முதலியன) இருப்பதைப் பல பௌதிக முறைகளின்மூலம் துல்லியமாகக் கண்டறிதல் சாத்தியமாகிறது.

அத்தியாயம் 16

சயனே சேர்மங்கள்

(Cyan Compounds)

196. சயனே சேர்மங்களும் அவை கிடைக்கும் விதங்களும் (Cyan Compounds and their Sources)

சயனேச் சேர்மங்கள் சயனே தொகுதி CN-ஐப் பெற்றிருக்கின்றன : அவை இரண்டு அமைப்புகளில் ஒன்றைப் பெற்றிருக்கலாம் :

$-C\equiv N$ சயனே $C=N-$ ஐசோசயன்

சயனேஜன் $(CN)_2$ மற்றும் ஹைட்ரோசயனிக் அல்லது புரூசிக் அமிலம் HCN ஆகியவை மிக எளிய சயனேச் சேர்மங்களாகும்.

சயன் என்னும் வார்த்தை நீலச்சாயம் (azure) என்னும் பொருளுள்ள (kyanos) என்னும் கிரேக்க வார்த்தையிலிருந்து பெறப்பட்டுள்ளது. புரூசியன் நீலம், மற்றும் டர்ன்புல் நீலம் (prussian blue and turnbull's blue) ஆகியவற்றில் சயனேத் தொகுதி உள்ளதால் இவ் வுறுப்பு இப் பெயர் பெறுகிறது.

மூன்று நீர் மூலக்கூறுகளுடன் படிகமாகும் பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோ சயனைடில் $K_4[Fe(CN)_6]3H_2O$ இருந்து சயன் சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. இப் படிகங்கள் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக் சைடின் மஞ்சள் புரூசியேட் என்றும் அறியப்பட்டுள்ளன. முன்பு கொலிக்களங்களின் கழிவுப் பொருள்களான கொம்புகள், குளம்புகள், இரத்தம் ஆகியவற்றை அயர்ன் துருவல்களின் முன்னிலையில் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் சூடுபடுத்தி பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோ சயனைடு தயாரிக்கப்பட்டது. தற்போது, இச் சேர்மத்தில் பெருமளவு ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக் சைடைப் பெற்றிருக்கும் வாயுவைத் தூய்மையாக்கும் பொருளி

லிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. இப் பொருள் ஒளியூட்டும் வாயுவைத் தூய்மையாக்கப் பயன்படுகிறது.

பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோ சயனைடை உலோகச் சோடியத்துடன் சூடுபடுத்தினால் பொட்டாசியம் சயனேடும், சோடியம் சயனேடும் உண்டாகின்றன:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2Na \longrightarrow 2NaCN + 4KCN + Fe$$

சோடியம் சயனேடு வேறு பல முறைகளிலும் தயாரிக்கப்படுகிறது. சான்றாக, சோடியம் கார்பனேட், கரி இவற்றை நைட்ரஜனின் சூழ்நிலையில் சூடுபடுத்தினால் சோடியம் சயனேடு உண்டாகிறது:

$$Na_2CO_3 + 4C + N_2 \longrightarrow 2NaCN + 3CO$$

சோடியம் மற்றும் பொட்டாசியம் சயனேடுகள் வெண்மையான, படிகவடிவுள்ள நச்சுப் பொருள்கள், வளிமண்டல ஆக்சிஜனின் முன்னிலையில் அவற்றின் நீர்க் கரைசல்கள் கோல்டைக் கரைக்கும் தன்மையுள்ளவை; இதனால், அவை தாதுக்களிலிருந்து கோல்டைப் பிரித்தெடுப்பதற்குப் (சயனேடுமுறை). பெருமளவு பயன்படுகிறது:

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 2K[Au(CN)_2] + 2KOH + H_2O_2$$

உண்டாகும் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு கோல்டு உப்பின் அணைவுச் சேர்மத்தை உண்டாக்குகிறது:

$$2Au + 4KCN + H_2O_2 \longrightarrow 2K[Au(CN)_2] + 2KOH$$

இவ் அணைவுச் சேர்மத்திலிருந்து உலோகச் சிங்கைப் பயன்படுத்திக் கோல்டு பிரிக்கப்படுகிறது.

கோல்டு, சில்வர் மற்றும் நிக்கல் மின்முலாம் பூசும்முறைகளில் உலோகச் சயனேடுகளும் பயன்படுகின்றன. கரிம வேதியியலில் பொட்டாசியம் சயனேடு பல தொகுப்புப் பயன்களைப் பெற்றிருக்கிறது. மோனோ மற்றும் பாலிகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களையும், ஹைட்ராக்சி மற்றும் அமினோ அமிலங்களையும் நைட்ரைல்களின் வழியாகத் தயாரிப்பதையும் பிறகு அவற்றை நீராற்பகுப்பதையும் இங்கு நினைவு கூறவேண்டும்.

பொட்டாசியம் அல்லது சோடியம் சயனேடுடன் அமிலங்கள் வினைப்பட்டு ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்தைத் (HCN) தோற்றுவிக்கின்றன:

$$NaCN + HCl \longrightarrow NaCl + HCN$$

197. நைட்ரைல்கள் அவற்றைத் தயாரிக்கும் முறைகளும், அவற்றின் பண்புகளும் (Nitriles: Their Preparation and Properties)

CN தொகுதியின் கார்பனுடன் ஒரு கரிம உறுப்புப் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும் சேர்மங்கள் நைட்ரைல்களாகும் :

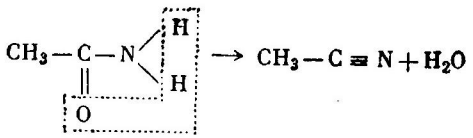
$CH_3—CN$	$C_2H_5—CN$
அசிட்டோ நைட்ரைல் (அல்லது) மெத்தில் சயனைடு	புரொப்பியோ நைட்ரைல் (அல்லது) எத்தில் சயனைடு

ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் பொட்டாசியம் சயனைடை வினைப்படுத்தி நைட்ரைல்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன:

$$C_2H_5I + KCN \longrightarrow C_2H_5-C\equiv N + KI$$

இதில் கார்பன் சங்கிலித்தொடர் ஒரு பிணைப்பின்மூலம் நீட்டப் பட்டுள்ளது.

பாஸ்ஃபாரிக் அன்ஹைட்ரைடு போன்ற நீர்நீக்கிகளுடன் சூடுபடுத்தி அமில அமைடுகளிலிருந்து நீரைநீக்கி நைட்ரைல்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன :



பதினான்கு கார்பன் அணுக்களுக்கும் குறைவாகப் பெற்றுள்ள நைட்ரைல்கள் நீர்மங்கள்; உயர்நைட்ரைல்கள் திண்மங்களாகும். நைட்ரைல்கள் கசப்பு வாதாம் கொட்டையின் மணத்தைப் பெற்றுள்ளன. அவை நச்சுத்தன்மையுடையவை; ஆனால், இது ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்தைவிட குறைந்த நச்சுத்தன்மை யுடையது.

நைட்ரைல்களின் மிக முக்கியமான இரண்டு பண்புகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன:

1. நைட்ரைல்களை ஒடுக்கினால், சயனே உறுப்பு ஹைட்ரஜ னுடன் கூடி அமினே தொகுதியாகிறது:

$$CH_3-C \equiv N + 2H_2 \longrightarrow \underset{\text{எத்தில் அம்மீன்}}{C_2H_5—NH_2}$$

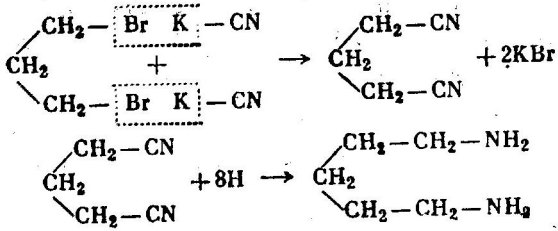
ஒடுக்கவினை ஆல்கஹால் கரைசலில் உலோகச் சோடியத்தினால் நிகழ்த்தப்படுகிறது. ஆல்கஹாலிலிருந்து வெளிப்படும் ஹைட்ரஜன்

கார்பனுக்கும் நைட்ரஜன் அணுவுக்கும் இடையே உள்ள இரண்டாவது மற்றும் மூன்றுவது பிணைப்பினைப் பிளக்கிறது. இவை ஒவ்வொன்றுடனும் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இணைகின்றன. இத்தகைய முக்கியமான ஆக்சிஜன் ஒடுக்கவினை 1880-ல் பட்லராஃபின் மாணவர்களில் ஒருவரான A. வைஷ்ணக்ராட்ஸ்கி (A. Vyshnegradsky) என்பவரால் கூறப்பட்டது.

நைட்ரைலின் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கவினை டைஅம்மீன்களின் அமைப்பினை நிறுவியது. எடுத்துக்காட்டாக, பென்டா மெத்திலீன் டை அம்மீனின் அமைப்பு,

$$NH_2-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH_2$$

அது டிரைமெத்திலீன் புரோமைடிலிருந்து (1, 3-டைபுரோமோ புரோப்பேன்) கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கப்படுகிறது என்னும் வினையின்மூலம் நிறுவப்பட்டுள்ளது :



2. அமில மற்றும் காரக்கரைசல்கள் நைட்ரைல்களை அமிலங்களாக நீராற்பகுக்கின்றன.

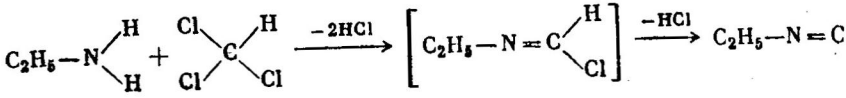
198. ஐசோநைட்ரைல்கள் (Isonitriles)

ஐசோநைட்ரைல்கள் அல்லது ஐசோசயனைடுகள் அல்லது கார்பில் அமீன்கள் ஆகியவை, CN தொகுதியின் நைட்ரஜனுடன் கரிம உறுப்புப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் சேர்மங்களாகும். மெத்தில் கார்பில் அமீன் இவ் வகையைச் சார்ந்த ஒரு சேர்மமாகும் ($CH_3-N=C$).

ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளை சயனைடுகளுடன் வினைப்படுத்தும் போது நைட்ரைல்களுடன் ஐசோநைட்ரைல்கள் உண்டாகின்றன. பொட்டாசியம் சயனைடைப் பயன்படுத்தினால், நைட்ரைல்கள் சிறப்பாக உண்டாகின்றன. ஆனால், சில்வர் சயனைடைப் பயன் படுத்தினால் ஐசோநைட்ரைல்கள் உண்டாகின்றன :

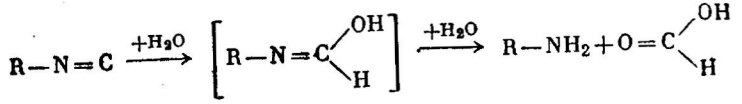
$$CH_3I+AgCN \longrightarrow CH_3-N=C+AgI$$

ஓரிணைய அம்மீன்களை, குளோரோஃபார்ம் மற்றும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைப்படுத்தியும் ஐசோநைட்ரைல்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன :



சிறிதளவு ஐசோநைட்ரைல்களும் பெரிதும் வெறுக்கத்தக்க மணமுடையதால் இவ் வினை ஓரிணைய அம்மீன்களைக் கண்டறிய உதவுகிறது.

ஐசோநைட்ரைல்கள் அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு, நீருடன் கூடி ஓரிணைய அம்மீன்கள் மற்றும் ஃபார்மிக் அமிலமாகச் சிதைவடைகின்றன :

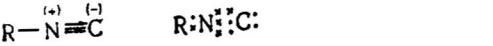


இவ் வினை ஐசோநைட்ரைல்களில் உள்ள ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பு நைட்ரஜனுடன் பிணைக்கப்பட்டிருப்பதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

கார்பன் அணுவில் மட்டுமே கூடுதல் நிகழ்கிறது என்பது ஐசோநைட்ரைல்களில் உள்ள கார்பன் அணுவில் தனிப்பட்டப் பண்பினைக் காட்டுகிறது:

$$R-N=C+S \longrightarrow \underset{\text{ஐசோதயோசயனேட்}}{R-N=C=S}$$

ஐசோநைட்ரைல்களின் அமைப்பு 'ஈரிணைய திறனுள்ள' கார்பன் அணுவுடன் கூடிய வாய்பாட்டினால் குறிப்பிடப்படுகிறது. எனினும், தற்காலத்தில் ஐசோநைட்ரைல் தொகுதியிலுள்ள கார்பன் மற்றும் நைட்ரஜன் ஒரு முப்பிணைப்பின் மூலம் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன : இணைதிறன்களில் இரண்டு இரு பகிர்ந்து கொள்ளப்பட்ட எலெக்ட்ரான் இணைகளைச் சார்ந்துள்ளது. மூன்றாவது இணைதிறன் நைட்ரஜன் அணுவிலிருந்தே பெறப்படுகிறது. எனவே, கார்பன் அணு தனித்த எலெக்ட்ரான் இணையையும் ஓர் எதிர்மின்னேற்றத்தையும் பெற்றுள்ளது. நைட்ரஜன் அணு நேர்மின்னேற்றத்தைப் பெற்றுள்ளது.



ஐசோநைட்ரைல்கள் குறைந்த கொதிநிலை உடைய திரவங்கள். இவற்றின் கொதிநிலை இவற்றின் ஐசோமெர்களான நைட்ரைல்களின் கொதிநிலைகளைவிடக் குறைவு. நைட்ரைல்களை விட அவை அதிக நச்சுத்தன்மை வாய்ந்தவை; வெறுக்கத்தக்க மணமுடையவை.

199. புரூசிக் அமிலம் (Prussic Acid)

புரூசிக் அல்லது ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலம் (HCN) கசப்பு வாதுமையின் மணமுடைய நிறமற்ற நீர்மம் (கொதிநிலை 25°). அவை நீர்க்கரைசல்களில் மிகக் குறைந்த அளவே அயனியாகின்றன. அதிக நச்சுத்தன்மை வாய்ந்தவை.

புரூசிக் அமிலம் தனித்த நிலையிலும், இணைந்த நிலையிலும் தாவரங்களில் உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, செர்ரி இலைகள், கசப்பு வாதுமைப்பருப்பு, திராட்க்ஷைப் பழங்கள் ஆகியவை குளூக்கோசைடு அமைகடலின் (amygdalin) $C_{20}H_{27}NO_{11}\cdot 3H_2O$-ஐப் பெற்றிருக்கின்றன. அதன் மூலக்கூறு நீராற்பகுப்பு அடைந்து இரு மூலக்கூறுகள் குளூக்கோஸ், ஒரு மூலக்கூறு பென்சால்டிஹைடு, மற்றும் ஒரு மூலக்கூறு புரூசிக் அமிலம் ஆகியவையாகச் சிதைவடைகிறது :

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_5-CHO + HCN$$

புரூசிக் அமிலம் ஃபார்மிக் அமிலத்தின் நைட்ரைலாகும். அதனை அதிக நேரம் வைத்திருந்தால் அதன் நீர்க் கரைசல் அம்மோனியம் ஃபார்மேட்டைக் கொடுக்கிறது:

$$H-C\equiv N + 2H_2O \longrightarrow \left[H-C(=O)-OH + NH_3\right] \longrightarrow H-C(=O)-ONH_4$$

முன்கூறியபடி, சயனைடுகள் ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் வினைப்பட்டு நைட்ரைல்களையும் $R-C\equiv N$, ஐசோநைட்ரைல்களையும் $R-N=C$ சேர்ந்தே கொடுக்கின்றன. இதனால் புரூசிக் அமிலம் இரு டாட்டாமர்களைக் (tautomoers) கொண்ட இயங்குச் சமநிலையில் உள்ளதாகக் கருதப்படுகிறது:

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

புரூசிக் அமிலத்தில் ஐசோநைட்ரைல் சிறிதளவு உள்ளது.

தனித்த நிலையிலும், புரூசிக் அமிலத்தின் உப்புகளாகவும், இவ் வமிலம் ஒரு நாட்டின் பொருளாதாரத்தில் பெரும்பங்கேற்கிறது. வேறு பல பொருள்களுடன் கலந்து (ஆர்சனிக் குளோரைடு,

டின்குளோரைடு, குளோரோஃபாரம்) அது 1914–18-ல் உலகப் போரின்போது வேதியிய போர்க் கரணியாகப் பயன்படுத்தப் பட்டது.

200. சயனோஜன் (Cyanogen) $(CN)_2$

இதற்கு டைசயன் என்ற மற்றொரு பெயரும் உள்ளது. இது 1815-ல் கே-லூசாக்கினால் மெர்க்குயூரிக் சயனைடைச் சூடுபடுத்தி முதலில் தயாரிக்கப்பட்டது :

$$Hg\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} \longrightarrow Hg + N \equiv C - C \equiv N$$

க்யுப்ரிக் சல்ஃபேட் மற்றும் பொட்டாசியம் சயனைடுக் கரைசல் களைக் கலந்தும் அது தயாரிக்கப்படுகிறது:

$$2CuSO_4 + 4KCN \longrightarrow 2K_2SO_4 + 2CuCN + (CN)_2$$

முதலில் உண்டாகும் $Cu(CN)_2$ உடனே சிதைவடைந்து CuCN ஆகவும் தனித்த சயனோஜனாகவும் மாறுகிறது. நைட்ரஜனை சூடு படுத்தப்பட்டகரியின் வழியாகச் செலுத்தும்போது சிறிதளவு சயனோஜன் உண்டாகிறது. நிறநிரல் ஆய்வுகள் கிரகங்கள் வால்களில் (வால் நக்ஷத்திரங்களில்) சயனோஜன் உள்ளதை நிரூபிக் கின்றன.

சயனோஜன் நிறமற்ற நச்சுத்தன்மையுள்ள வாயு $-20\cdot7°$-ல் சுருங்கி திரவமாகிறது. $-34\cdot2°$-ல் உறைகிறது.

அம்மோனியம் ஆக்சலேட்டை நீர்நீக்கிகளுடன் சூடுபடுத்தியும் இது பெறப்படுகிறது:

$$NH_4OOC - COONH_4 \longrightarrow N \equiv C - C \equiv N + 4H_2O$$

நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் சயனோஜனை ஆக்சாலிக் அமிலமாகவும், அம்மோனியாவாகவும் நீராற்பகுக்கிறது. (இவற்றிற்குப் பதிலாக நாம் அம்மோனியம் குளோரைடையும், அம்மோனியம் ஆக்சலேட்டையும் பெறுகிறோம்):

$$N \equiv C - C \equiv N + 4H_2O \longrightarrow HOOC - COOH + 2NH_3$$

எனவே, சயனோஜன் ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் நைட்ரைலாகும்.

சயனோஜன் சிலவிதங்களில் ஹாலஜன்களை ஒத்திருக்கிறது: பொட்டாசியம் குளோரினுடன் எரிந்து பொட்டாசியம் குளோ ரைடு KCl உண்டாகிறது. சயனோஜன் பொட்டாசியத்துடன் எரிந்து KCN, பொட்டாசியம் சயனேடு உண்டாகிறது. குளோரின்

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் வினைப்பட்டு KCl மற்றும் KClO-ஐக் கொடுக்கிறது. சயனோஜன் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக் சைடுடன் வினைப்பட்டு KCN பொட்டாசியம் சயனேடு மற்றும் பொட்டாசியம் சயனேட்டு KCNO ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது. சில்வர் சயனேடு AgCN, சில்வர் குளோரைடைப்போல, நீரில் கரையாதத் தயிர்க்கட்டி போன்ற, அம்மோனியாவில் கரையும் வெண்ணிற வீழ்ப்படிவாகும்.

201. சயனமைடு (Cyanamide)

குளோரின் புரூசிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டுச் சயன் குளோரைடு $Cl-C\equiv N$ (கொதிநிலை 15·5°) உண்டாகிறது:

$$Cl-\boxed{Cl+H}-C\equiv N \longrightarrow Cl-C\equiv N+HCl$$

சயன்குளோரைடின் ஈத்தர் கரைசலை அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்தி சயனமைடு $NH_2-C\equiv N$: பெறப்படுகிறது:

$$NH_2-\boxed{H+Cl}-C\equiv H \longrightarrow NH_2-C\equiv N+HCl$$

சயனமைடு நிறமற்றப் படிகவடிவுடைய, நீர்க்கும் தன்மை யுள்ளச் சேர்மம், அது 41–42°-ல் உருகுகிறது. அதிலுள்ள ஹைட்ரஜன் ஓர் உலோகத்தால் எளிதில் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப் படுகிறது.

மிக முக்கியமான சேர்மம் சயனமைடின் கால்சியம் உப்பாகும். இதற்குக் கால்சியம் சயனமைடு $CaN-C\equiv N$ எனப் பெயர். இதன் வாய்பாடு $CaCN_2$ ஆகும். சூடுபடுத்தப்பட்டக் கால்சியம் கார்பைடை நைட்ரஜனுடன் வினைப்படுத்திக் கால்சியம் சயனமைடு தயாரிக்கப்படுகிறது :

$$CaC_2+N_2 = CaCN_2+C$$

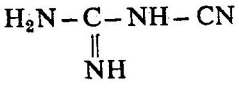
நீர் கால்சியம் சயனமைடைச் சிதைக்கிறது :

$$CaCN_2+3H_2O \longrightarrow CaCO_3+2NH_3$$

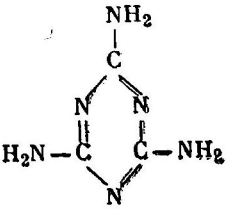
கால்சியம் சயனமைடை நீர் ஆவியுடன் அதிக அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தி அம்மோனியா தயாரிக்கப்படுகிறது. கால்சியம் சயனமைடைத் தயாரிக்கும்முறை வளிமண்டல நைட்ரஜனை நிலைப்படுத்தும்முறைகளில் ஒன்றாகும்.

இதனால் கால்சியம் சயனமைடு முதலில் உரமாகப் பயன் படுத்தப்பட்டது. ஆனால் பிறகு, தாவரங்களால் எளிதில் கிரகிக் கப்படும் யூரியா மற்றும் அம்மோனியம் நைட்ரேட் ஆகியவை

சிறந்த உரங்களாகப் பயன்படுத்தப்பட்டன. எனினும் பருத்திச் செடியின் இலைகளை உதிரச்செய்யும் (defoliant) பொருளாகவும், நைட்ரஜனைப் பெற்றுள்ள சேர்மங்களைத் தயாரிக்கவும் அது பெருமளவு பயன்படுகிறது. இச் சேர்மங்களில் சில



டைசயன் டைஅமைடு



மெலாமின்

ஆகியவைகளாகும்.

இவ் விரு சேர்மங்களும் சில புறப்பரப்பு வீரியமுள்ள கரணிகளையும், பிளாஸ்டிக்குகளையும் தயாரிக்கப் பயன்பட்டன.

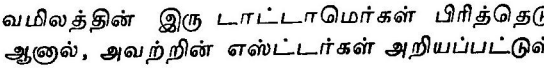
202. சயனிக் அமிலம் (Cyanic Acid)

பொட்டாசியம் சயனைடை லெட் ஆக்சைடுடன் சூடுபடுத்திச் சயனிக் அமிலத்தின் உப்பாகிய பொட்டாசியம் சயனேட்டுப் பெறப்படுகிறது. (இதில் லெட் ஆக்சைடு ஆக்சிஜனேற்றியாகச் செயல்படுகிறது). சயனிக் அமிலம் எளிதில் ஆவியாகும் ஒரு நீர்மம். திண்மப் பாலிமர்களாக எளிதில் மாற்றப்படுகிறது.

சயனிக் அமிலத்தை நாம் புரூசிக் அமிலத்தின் ஆக்சிஜனேற்ற வினைபொருளாகக் கருதினால், புரூசிக் அமிலத்தின் டாட்டாமெர் வகைகளையொத்த இரு டாட்டாமெர் அமைப்புகள் சயனிக் அமிலத்திற்கும் இருக்கவேண்டும் :

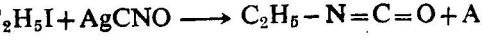
புரூசிக் அமிலம் சயனிக் அமிலம் ஐசோசயனிக் அமிலம்

இவ் வமிலத்தின் இரு டாட்டாமெர்கள் பிரித்தெடுக்கப்படவில்லை. ஆனால், அவற்றின் எஸ்ட்டர்கள் அறியப்பட்டுள்ளன :



சயனேட்டு ஐசோசயனேட்டு

ஐசோசயனேட்டுகள் வெறுக்கத்தக்க மணமுடைய நீர்மங்கள். சயனிக் அமில உப்புகளை ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் வினைப்படுத்தி அவை தயாரிக்கப்படுகின்றன :



ஐசோசயனேட்டுகளில் உள்ள ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பு நைட்ரஜனுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. காரக் கரைசல்களுடன் அவற்றை வினைப்படுத்தும்போது. ஓர் ஓரிணைய அம்மீனும், கார்பன்டை ஆக்சைடும் உண்டாகும் வினை இதனை உறுதிப்படுத்து கிறது :

$$C_2H_5-N=\boxed{C=O}+H_2\boxed{O}\longrightarrow C_2H_5NH_2+CO_2$$

ஆல்கஹாலேட்டுகளை சயன் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்திச் சயனேட்டுகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன :

$$C_2H_5-O-\boxed{Na+Cl}-C\equiv N\longrightarrow C_2H_5-O-C\equiv N+NaCl$$

அவை உடனே $(C_2H_5OCN)_3$ போன்ற டிரைமெர்களாகப் பாலி மெராகிவிடுகின்றன. இப் பாலிமெர்களில் உள்ள உறுப்புகள் ஆக்சிஜனுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன : அவற்றின் நீராற்பகுப்பு வினை ஆல்கஹால்களைக் கொடுக்கின்ற மோனோமர் சயனேட்டுகள் பெறப்படுவதில்லை.

203. தயோசயனிக் அமிலம் (Thiocyanic Acid)

பொட்டாசியம் சயனைடைச் சல்ஃபருடன் கொதிக்கவைத்துப் பொட்டாசியம் தயோசயனேட்டுப் KCNS பெறப்படுகிறது. இது தயோசயனிக் அமிலத்தின் உப்பாகும். வெங்காயத்தின் சாற்றில் கணிசமான அளவு உள்ள இவ் வமிலம் ஒரு நீர்மமாகும்.

சயனிக் அமிலத்தைப்போல, தயோசயனிக் அமிலமும் இரு டாட்டாமெர் அமைப்புகளைப் பெற்றுள்ளது :

$H-O-C\equiv N$	$H-S-C\equiv N$
சயனிக் அமிலம்	தயோசயனிக் அமிலம்
$H-N=C=O$	$H-N=C=S$
ஐசோசயனிக் அமிலம்	ஐசோதயோசயனிக் அமிலம்

இரு ஐசோமெர்களின் எஸ்ட்டர்களும் அறியப்பட்டுள்ளன:

$R-S-C\equiv N$	$R-N=C=S$
தயோசயனேட்டு	ஐசோதயோசயனேட்டு

தயோசயனேட்டுகள் வெங்காயத்தின் மணமுடைய நீர்மங் கள். தயோசயனிக் அமில உப்புகளை ஆல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடன் வினைப்படுத்தி அவை தயாரிக்கப்படுகின்றன :

$$C_2H_5I+KCNS\longrightarrow C_2H_5-S-C\equiv N+KI$$

தயோசயனேட்டுகளில் உள்ள ஹைட்ரோகார்பன் உறுப்பு சல்ஃபர் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. இந்த எஸ்ட்டர்களை ஒடுக்கினால் மெர்காப்டன்களும், மெத்தில் அம்மீனும் உண்டாவது இதனை உறுதிப்படுத்துகிறது :

$$C_2H_5-S-C\equiv N+3H_2 \longrightarrow C_2H_5SH+CH_3NH_2$$

ஐசோதயோசயனேட்டுகள் மஸ்டர்டு எண்ணெய்கள் (mustard oils) என்று வழங்கப்படுகின்றன. அவை கூரிய மணமுள்ள நீர்மங்கள். தயோசயனேட்டுகளைச் சூடுபடுத்தி மஸ்டர்டு எண்ணெய்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன :

$$R-S-C\equiv N \longrightarrow R-N=C=S$$

ஐசோதயோசயனேட்டுகளில் உள்ள உறுப்பு நைட்ரஜனுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இவற்றைச் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால் இவ் எஸ்ட்டர்கள் நீருடன்கூடி ஓரிணைய அம்மீன்களையும், கார்பன் ஆக்சிசல்ஃபைடையும் COS கொடுத்துச் சிதையும் வினையினாலும் இது அறியப்படுகிறது:

$$R-N=\boxed{C=S + H_2O} \longrightarrow RNH_2+COS$$

மஸ்டர்டு எண்ணெய்கள் சில தாவரங்களின் விதைகளிலும், வேர்களிலும் குளுக்கோசைடுகளாக உள்ளன. இக் குளுக்கோசைடுகளை நீராற்பகுக்கும் என்சைம்களும் இத் தாவரங்களில் உள்ளன. இவ் விதைகளை நீருடன் அரைத்து அந் நிலையில் வைத்திருந்தால் மஸ்டர்டு எண்ணெய்கள் தனித்த நிலையில் சிறிது நேரம் கழித்துத் தோன்றுகின்றன. கறுப்பு இந்திய மஸ்டர்டு[1] (கடுகு) சினிக்ரின் (sinigrin) என்னும் குளுக்கோசைடைப் பெற்றிருக்கிறது. இது நொதியினால் சிதைக்கப்பட்டுக் குளுக்கோஸ், அல்லில் ஐசோதயோசயனேட்டு மற்றும் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட் ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது:

$$\underset{\text{சினிக்ரின்}}{C_{10}H_{16}O_9NS_2K}+H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{அல்லில் ஐசோதயோசயனேட்டு}}{CH_2=CH-CH_2-N=C=S}+C_6H_{12}O_6+KHSO_4$$

அல்லில் ஐசோதயோசயனேட்டு தனிப்பட்ட மணமுடையது. அது தோலை எரிக்கும் தன்மையும், புண்களை ஏற்படுத்தும் தன்மையும் உடையது.

[1] கறுப்பு மஸ்டர்டு என்பதற்கு இலத்தீன் மொழியில் 'sinapis nigra' எனப் பெயர்.

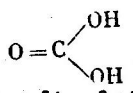
அத்தியாயம் 17

கார்பானிக் அமிலப் பெறுதிகள்

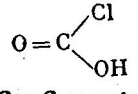
(Carbonic Acid Derivatives)

204. கார்பானிக் அமிலக் குளோரைடுகள் (Carbonic Acid Chlorides)

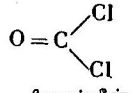
ஒரு டைகார்பாக்சிலிக் அமிலமாதலால் கார்பானிக் அமிலம் இரு குளோரைடுகளைப் பெற்றிருக்கிறது. அவை டைகுளோரைடான ஃபாஸ்ஜீனும், மோனோகுளோரைடான குளோரோ கார்பானிக் அமிலமும் ஆகும். குளோரோ கார்பானிக் அமிலம் குளோரோ ஃபார்மிக் அமிலம் என்றும் வழங்கப்படுகிறது :



கார்பானிக் அமிலம்

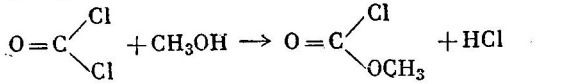


குளோரோ கார்பானிக் அமிலம் (குளோரோ ஃபார்மிக் அமிலம்)



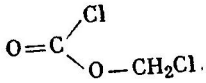
ஃபாஸ்ஜீன்

குளோரோ கார்பானிக் அமிலமும் அதன் எஸ்ட்டர்களும் : குளோரோ கார்பானிக் அமிலம் (குளோரோஃபார்மிக் அமிலம்) கார்பானிக் அமிலப் பெறுதியாகவோ (இதன் மூலக்கூறில் ஒரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதி ஒரு குளோரின் அணுவால் பதிலிடப்படுகிறது) அல்லது ஃபார்மிக் அமிலப் $H-CO-OH$ பெறுதியாகவோ (இதன் மூலக்கூறில் கார்பன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணு குளோரினால் பதிலிடப்பட்டுள்ளது) குளோரோ கார்பானிக் அமிலம் தனித்த நிலையில் பெறப்படுவதில்லை. ஆனால், ஃபாஸ்ஜீன் ஆல்கஹால்களுடன் வினைப்படுத்தி அதன் எஸ்ட்டர்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன :

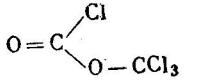


மெத்தில் குளோரோ கார்பனேட்

குளோரோ கார்பனேட்டுகள் (குளோரோ ஃபார்மேட்டுகள்) ஃபாஸ்ஜீனின் மணத்தையொத்த கார நெடியுடைய திரவங்கள். மெத்தில் குளோரோ கார்பனேட்டைக் குளோரினேற்றம் செய்தால் மோனோ குளோரோ மெத்தில் குளோரோ கார்பனேட்டு உண்டாகிறது (கொதிநிலை 106°).



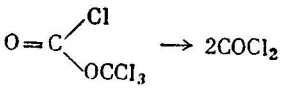
இதனுடன் டிரைகுளோரோ மெத்தில் குளோரா கார்பனேட் அல்லது டைஃபாஸ்ஜீனும் (கொதிநிலை 127°) கிடைக்கிறது:



டைஃபாஸ்ஜீன்

இவ் விரு சேர்மங்களும் 1914–18-ல் நிகழ்ந்தபோரில் வேதியிய போர்க் கரணிகளாகப் பயன்படுத்தப்பட்டன.

சூடுபடுத்தப்பட்டால் டைஃபாஸ்ஜீன் சிதைந்து இரு மூலக் கூறுகள் ஃபாஸ்ஜீனைக் கொடுக்கிறது:



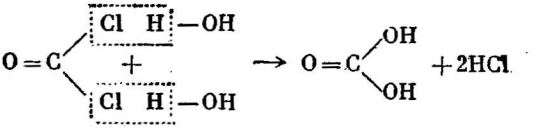
∴பாஸ்ஜீன் (Phosgene)-$COCl_2$: 1811-ல் டேவி என்பவரால் கார்பன் மோனாக்சைடும், குளோரினும் சூரியஒளியில் விணைப் படுத்தப்பட்டு ஃபாஸ்ஜீன் தயாரிக்கப்பட்டது. (ஒளி என்னும் பொருளுள்ள phos, பிறந்தது என்னும் பொருளுள்ள genes என்ற இரு கிரேக்கச் சொற்களிலிருந்து அதன் பெயர் பெறப் பட்டுள்ளது. எனவே, அதனை ஒளியிலிருந்து பிறந்தது என்று கருதுகிறோம்):

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

தொழில்துறையில் கார்பன் மோனாக்சைடையும் குளோரினையும் கிளர்வுற்ற கரியின்மீது உயர்வெப்பநிலையில் செலுத்தி ஃபாஸ்ஜீன் தயாரிக்கப்படுகிறது. ஃபாஸ்ஜீன் ஒரு வாயு. அதிக அழுத்தத்தில் அல்லது குளிரச்செய்தால் அது ஒரு திரவமாக மாறுகிறது (கொதிநிலை 8·2°). அது மிகுந்த கார நெடியுடையது.

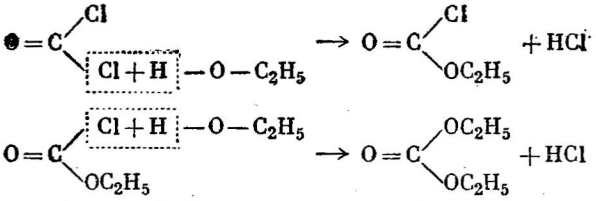
ஃபாஸ்ஜீன் மூச்சைத் திணறவைக்கும் திறனுடைய வேதியியற் பொருள் (asphyxiant) உடலில் நுரையீரல் தசைகளை அது பெரிதும் பாதிக்கிறது.

ஃபாஸ்ஜீனின் வினைகள் அமிலக் குளோரைடுகளின் வினை களாகும். நீருடன் அது கார்பானிக் அமிலத்தையும் ஹைடிரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது :



சாதாரண வெப்பநிலையில் இவ் வினை மிக மெதுவாக நிகழ்கிறது.

ஆல்கஹால்கள் ஃபாஸ்ஜீனுடன் வினைபட்டுக் குளோரோ கார்பனேட்டுகளையும், கொடுக்கின்றன :

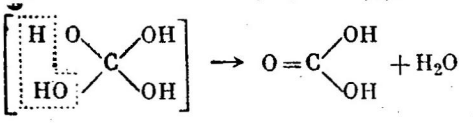


ஃபாஸ்ஜீன் அனிலீன் சாயத் தொழிலில் பயன்படுகிறது. 1914–18-ம் வருடங்களில் நிகழ்ந்த போரின்போது அது வேதியியற் போர்க்கரணியாகப் பயன்படுத்தப்பட்டது.

205. கார்பானிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் (Carbonic Acid Esters)

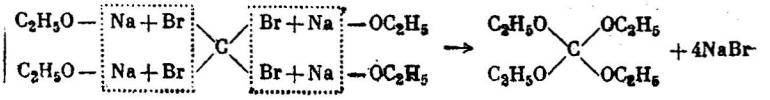
ஃபாஸ்ஜீன ஆல்கஹால்களுடன் வினைப்படுத்திக் கார்பானிக் அமில எஸ்ட்டர்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. அவை இனிய மண முடைய நிறமற்ற நீர்மங்கள். நீரில் குறைந்த அளவே கரைகின்றன.

வேதியியல் வல்லுநர்கள் கற்பனையில் உள்ள ஆர்த்தோ கார் பானிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர்களையும் தயாரித்தனர் :



ஆர்த்தோ கார்பானிக் அமிலம்

ஆல்கஹலேட்டுகளைக் கார்பன் டெட்ராபுரோமைடுடன் வினைப் படுத்தி இவ் வமிலத்தின் எஸ்ட்டர்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன:

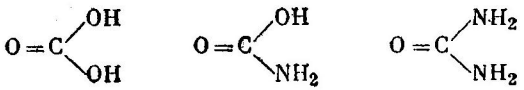


எத்தில் ஆர்த்தோ கார்பனேட்

எத்தில் ஆர்த்தோ கார்பனேட் ஒரு திரவம்; அது நீரினால் சிதைக்கப்பட்டு ஆல்கஹாலாகவும், எத்தில் கார்பனேட்டாகவும் மாறுகிறது.

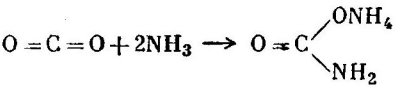
206. நைட்ரஜனைப் பெற்றுள்ள கார்பானிக் அமிலப் பெறுதிகள் (Nitrogen-containing Carbonic Acid Derivatives)

கார்பானிக் அமிலத்தை ஒத்த இரு அமைடுகள் உள்ளன: அவை யூரியா அல்லது கார்பமைடு, என்னும் டை அமைடும், கார்பாலிக் அமிலம் என்னும் மோனே அமைடும் ஆகும்:

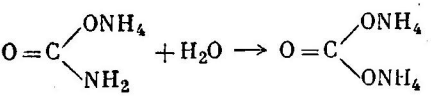


கார்பானிக் அமிலம் கார்பாமிக் அமிலம் யூரியா

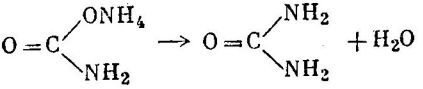
கார்பானிக் அமிலம்: தனித்த நிலையில் இருப்பதில்லை. ஆனால், கார்பன்டைஆக்சைடை அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்தி அதன் அம்மோனியம் உப்பான அம்மோனியம் கார்பமேட்டுத் தயாரிக்கப்படுகிறது:



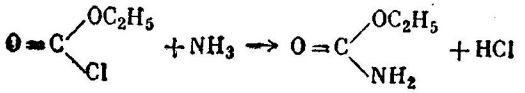
நீர் அம்மோனியம் கார்பமேட்டுடன் வினைபட்டு அம்மோனியம் கார்பனேட்டைக் கொடுக்கிறது:



அம்மோனியம் கார்பமேட் நீரை இழந்து யூரியாவாக மாறுகிறது:



கார்பாமிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர்கள் யூரித்தன்கள் என வழங்கப்படுகின்றன. அம்மோனியாவைக் குளோரோ கார்பனேட்டுகளுடன் வினைப்படுத்தி அவை தயாரிக்கப்படுகின்றன:



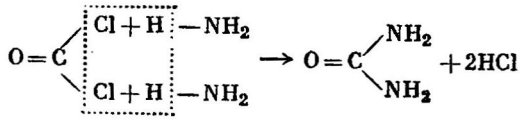
யூரித்தன்கள் படிகத் திண்மங்கள். அவற்றில் சில மருத்துவத்தில் மயக்க மருந்தாகப் பயன்படுகின்றன.

பாலூட்டிகளின் (mammals) உடற்கூறுகளில் புரோட்டீன்கள் உண்டாகும்போது யூரியா $CO(NH_2)_2$ முடிவுப் பொருளாகக் கிடைக்கிறது. எனவே, அதன் பெருமளவு மனிதனின் சிறுநீரிலும், மற்றப் பாலூட்டிகளின் சிறுநீரிலும் உள்ளது (2% மனிதனின் சிறுநீரில் யூரியா உள்ளது). மனிதன் ஒரு நாளைக்கு 20–30 கிராம் யூரியாவை வெளியேற்றுகிறான்.

1828-ல் வோலர் (Wholer)[1] என்பவரால் யூரியா முதலில் தொகுத்துத் தயாரிக்கப்பட்டது. அவர் அம்மோனியம் சயனேட்டின் நீர்க்கரைசலை ஆவியாக்கி அதனைத் தயாரித்தார். இவ் வினையில் அம்மோனியம் சயனேட்டு யூரியாவாக ஐசோமெராகிறது. இவ் வினை மீள்தன்மையுள்ளது.

$$NH_4OCN \rightleftharpoons CO(NH_2)_2$$

ஃபாஸ்ஜீன் மற்றும் அம்மோனியா இவை வினைபட்டு யூரியா கிடைக்கும் வினையிலிருந்து அதன் அமைப்புத் தெளிவாக்கப்படுகிறது:



பெருமளவு உரமாகப் பயன்படும் யூரியா, அம்மோனியா மற்றும் கார்பன்டைஆக்ஸைடுக் கலவையை அதிக அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்திப் பெறப்படுகிறது:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

யூரியா பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டை ஒத்த தட்டையான படிகங்களை உண்டாக்குகிறது. அது 133°-ல் உருகுகிறது. நீரில் நன்கு கரையும்.

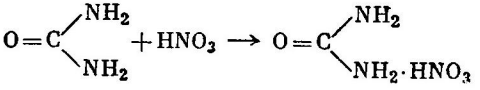
யூரியாவின் ஒரு சிறப்புப் பண்பு சமீபத்தில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. சிறிதளவு மெத்தில் ஆல்கஹாலின் முன்னிலையில் யூரியாவின் படிகங்கள் பாரஃபின் ஹைட்ரோகார்பன்கள், ஆல்கஹால்கள், கிளையற்ற ஹைட்ரோகார்பன் சங்கிலித்தொடருடைய

---

[1] ஃப்ரீட்ரிச்வோலர் (Friedrich Wholer, 1800-82) என்னும் ஜெர்மானிய வேதியியல் வல்லுநர் J. பெர்சிலியஸின் மாணவராவார். யூரியாவின் தொகுப்பு (1828) மற்றும் பென்சாயில் பெறுதிகள் மற்றும் யூரிக் அமிலத்தைப்பற்றிய ஆய்வு (1832-ல் J. லீபிகுடன் நிகழ்த்தியது) ஆகிய பல கரிம வேதியியல் ஆராய்ச்சிகளை அவர் மேற்கொண்டார்.

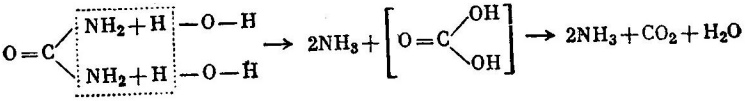
ஹாலஜன் பெறுதிகள் ஆகியவற்றைத் தன் புறப்பரப்பில் கவரும் தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது. மாறுக, கிளேச்சங்கிலித் தொடருடைய சேர்மங்கள் யூரியாவினுல் கவரப்படுவதில்லே. கிளேச்சங்கிலித்தொடருடைய ஹைட்ரோகார்பன்கள் ஊடுருவிச் செல்லமுடியாத மிகக் குறுகிய 'படிகத்துளேகளே' உடைய யூரியா படிகங்களின் அமைப்புத்தான் இதற்குக் காரணம். நார்மல் பாரஃபின்களே எண்ணெய் சேர்மங்களிலிருந்து பிரித்தெடுப்பதற்குத் தற்போது இது பயன்படுத்தப்படுகிறது: பாரஃபின்களுள்ள நீர்ம நிலேமையை அழுத்தியவுடன், படிகங்கள் நீருடன் வினேப்படுத்தப்பட்டு, யூரியா நீர்க்கரைசலுக்கு மாற்றப்பட்டு, ஹைட்ரோகார்பன் பிரிக்கப்படுகிறது.

ஓர் அமைடைப்போல யூரியா அமிலங்களுடன் வினேபட்டு உப்புகளேக் கொடுக்கிறது. ஆனுல், உப்பு உண்டாகும் வினேயில் ஒரே ஓர் அமினே தொகுதி மட்டுமே பங்கு பெறுகிறது:



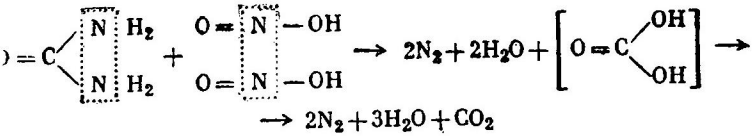
யூரியா நைட்ரேட் நீரில் மிகக் குறைந்த அளவே கரைகிறது.

காரங்கள் அல்லது அமிலங்களின் கரைசல்களுடன் சூடுபடுத்தினுல் மற்ற எல்லா அமைடுகளேப் போலவும், யூரியா ஓர் அமிலமாகவும், அம்மோனியாவாகவும் சிதைவடைகிறது:



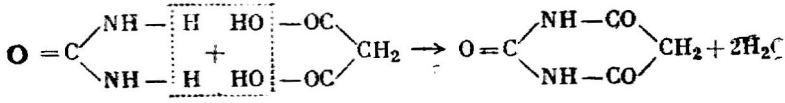
மக்காச்சோளம் போன்ற சில தாவர விதைகளிலும், பாலூட்டிப் பிராணிகளின் சிறுநீரகங்களில் காணப்படும் யூரியேஸ் (urease) என்னும் நொதியின்மூலம் இச் சிதைவுவினே நிகழ்த்தப்படுகிறது.

நைட்ரஸ் அமிலத்துடன், மற்ற அமைடுகளேப்போல யூரியா நைட்ரஜனேயும் ஓர் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது:

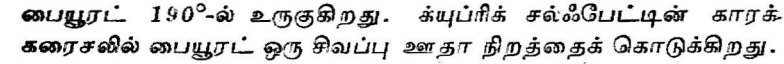


யூரியா, அமிலங்கள், அமிலக் குளோரைடுகள், அன்ஹைட்ரைடுகள் மற்றும் எஸ்ட்டர்களுடன் வினேபடுகிறது. யூரியாவை அசிட்டைல் குளோரைடுடன் வினேப்படுத்தினுல் அதிலுள்ள

அம்மீன் தொகுதிகளில் ஒன்றின் ஹைட்ரஜன் அணு அசிட்டைல் தொகுதியினால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டு அசிட்டைல் யூரியா (உருகுநிலை 217°) உண்டாகிறது. யூரியாவை மெலானிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் பார்பிடூரிக் அமிலம் (barbituric acid) படிகமாகிறது :

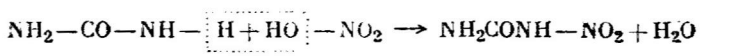


அதன் உருகு நிலைக்குமேல் உயர்ந்த வெப்பநிலையில் சூடுபடுத்தினால் யூரியா அம்மோனியாவைக் கொடுத்து பையூரட்டாக (biuret) மாறுகிறது :



பையூரட் 190°-ல் உருகுகிறது. க்யுப்ரிக் சல்ஃபேட்டின் காரக் கரைசலில் பையூரட் ஒரு சிவப்பு ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

செமிகார்பசைடு (Semicarbazide): யூரியா அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபடும்போது நைட்ரோ யூரியா உண்டாகிறது :

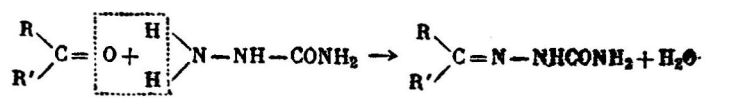


நைட்ரோ யூரியா 150°-ல் உருகும் ஒரு படிகத் திண்மம். அது உருகும்போது சிதைவடைகிறது.

நைட்ரோ யூரியா மின்பகுப்பு ஒடுக்கத்தினால் செமிகார்பசைடாக மாற்றப்படுகிறது :

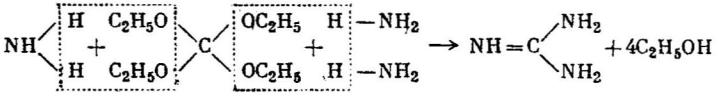
செமிகார்பசைடு ஒரு படிகத் திண்மம். 96°-ல் அது உருகுகிறது. அது ஒரு மோனோ அமிலக் காரத்தைப்போல் வினைபட்டு உப்புகளைக் கொடுக்கிறது.

ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களுடன் வினைபட்டு செமிகார்பசைடு செமிகார்பசோன்களைக் கொடுக்கின்றது :

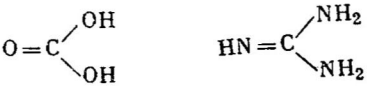


செமிகார்பசோன்கள் எளிதில் படிகமாகின்றன; ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களைக் கண்டறிவதற்கும், மற்றச் சேர்மங்களிலிருந்து அவற்றைப் பிரிப்பதற்கும் அவை பயன்படுகின்றன.

குவானிடின் (Guanidine) : ஆர்த்தோ கார்பானிக் அமிலத்தின் எஸ்ட்டர்களுடன் அம்மோனியா வினைபட்டுக் குவானிடின் உண்டாகிறது :



மூலக்கூறிலுள்ள இரு ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளை அமினே தொகுதிகளாலும், கார்பனில் ஆக்சிஜனை ஒரு NH தொகுதியினாலும் இடப்பெயர்ச்சி செய்து பெறப்பட்ட கார்பானிக் அமிலப் பெறுதியாக அது கருதப்படுகிறது :

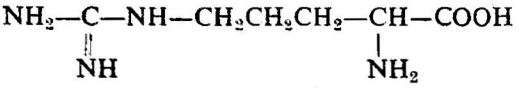


கார்பானிக் அமிலம் குவானிடின்

குவானிடின் நிறமற்ற படிகத்திண்மம். நீர்க்கும் தன்மையுடையது. காற்றிலிருந்து கார்பன்டைஆக்சைடை உறிஞ்சிக் கொள்கிறது. ஒரு மோனே அமிலக் காரத்தைப்போல் அது உப்புகளைக் கொடுக்கிறது. மிகுந்த காரப்பண்புகளைக் காட்டுகிறது.

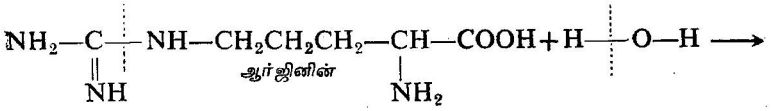
குவானிடினின் பெறுதிகளுள் மிக முக்கியமானவை ஆர்ஜினின் (arginine) மற்றும் கிரியேடின் (creatine) ஆகும்.

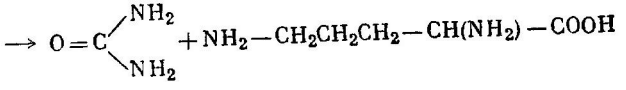
ஆர்ஜினின் (Arginine)



இது α-அமினே வேலெரிக் அமிலத்தின் பெறுதியாகக் கருதப்படுகிறது. இவ் அமிலத்தின் மூலக்கூறில் δ-கார்பன் அணுவிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு குவானிடின் தொகுதியினால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படுகிறது. ஆர்ஜினின் α-அமினே-δ-குவானிடின் வேலெரிக் அமிலமாகும். இது பல புரோட்டீன்களின் நீராற்பகுப்பு விளைபொருள்களில் மிக முக்கியமானதாகும்.

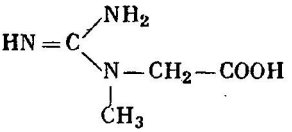
காரங்களுடன் சூடுபடுத்தினால் ஆர்ஜினின் யூரியாவாகவும், ஆர்னித்தினாகவும் (arnithine) சிதைவடைகிறது:



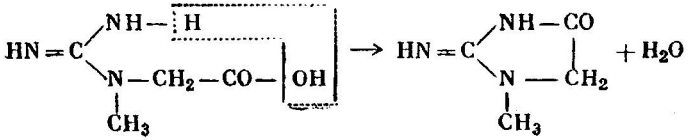


இச் சிதைவினை குடலிலுள்ள ஆர்ஜினேஸ் என்னும் நொதியினாலும் நிகழ்த்தப்படுகிறது.

கிரியேடின் (Creatine)



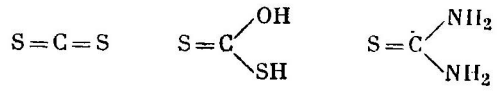
இது அசிட்டிக் அமிலத்தின் பெறுதியாகக் கருதப்படுகிறது. இதன் மூலக்கூறிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு, ஒரு நைட்ரஜன் அணுவில் மெத்தில் தொகுதி ஏற்றமடைந்த குவானிடின் தொகுதியினால் பதிலிடப்படுகிறது. கிரியேடின் N-மெத்தில் குவானிடினே அசிட்டிக் அமிலமாகும். அது முதுகெலும்புள்ள பிராணிகளின் தசைத் திரவங்களில் உள்ளது: அது 100°-ல் உருகுகிறது. கசப்பு ருசியுடையது. நீர்த்த அமிலங்களுடன் சூடுபடுத்தினால், கிரியேடின் நீரை இழந்து கிரியேடினின் (creatinine) ஆக மாறுகிறது:



கிரியேடினின் பிராணிகளின் தசைத் திரவத்திலும், அவற்றின் சிறுநீரிலும், தாவரங்களிலும் உள்ளது.

207. கார்பானிக் அமிலப் பெறுதிகளையொத்த சல்ஃபர் சேர்மங்கள் (Sulphur-containing Analogues to Carbonic Acid Derivatives)

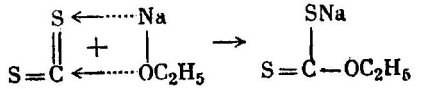
கார்பானிக் அமிலம் அல்லது அதன் பெறுதிகளின் மூலக் கூறிலுள்ள ஆக்சிஜன் அணுக்களை சல்ஃபர் அணுக்களால் பதிலீடு செய்தால், சல்ஃபர் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. இவற்றில் முக்கியமானவை:



கார்பன்டை சல்ஃபைடு — டைதயோ கார்பானிக் அமிலம் (சாந்திக் அல்லது சாந்தோஜெனிக் அமிலம்) — தயோ யூரியா

கார்பன்டைசல்ஃபைடில் கரைந்துள்ள சல்ஃபர் கரைசல்கள், ரப்பரில் சல்ஃபர் ஏற்றிப் பதப்படுத்துவதற்குப் (vulcanization) பயன்படுகின்றன.

சாந்திக் அல்லது சாந்தோஜெனிக் அமிலம் (Xanthic or Xanthogenic Acid): கடுங் காரங்களின் முன்னிலையில் கார்பன்டை சல்ஃபைடு ஆல்கஹால்கள் அல்லது ஆல்கஹலேட்டுகளுடன் வினை பட்டு சாந்திக் அமிலத்தின் உப்புகளான சாந்தேட்டுகளை உண்டாக்குகிறது:

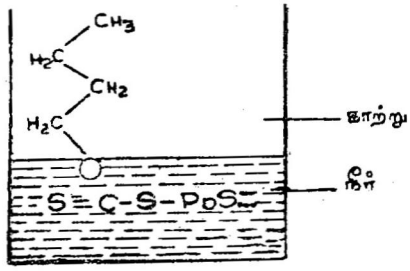


சாந்திக் அமிலப்பெறுதிகள் மஞ்சள் நிறமுடையவை. தனித்த அமிலம் நிலையற்றது; எளிதில் சிதைவடைகிறது.

முன்கூறியபடி, செல்லுலோசின் சாந்தேட் எஸ்ட்டர்கள் விஸ்கோஸ் ரேயானைத் தயாரிப்பதற்கு ரேயான் தொழிற்சாலையில் பயன்படுகிறது. கனமான உலோக உப்புகளுடன் சாந்தேட்டுகள் குறைந்த கரைதிறனுடைய வீழ்படிவுகளைக் கொடுக்கிறது.

கார உலோகங்களின் எத்தில் மற்றும் ப்யூட்டைல் சாந்தேட்டுகள் மிதக்கும் நுரைமுறையில் Cu, Ni, Pb, Zn போன்ற உலோகங்களின் தாதுக்களை அடர்ப்பிக்கப் பயன்படுகின்றன. உலோகங்களின் சல்ஃபைடு தாதுக்கள் சிலிக்கேட் பாறைகளையும் (சோடியம், கால்சியம், மக்னீசியம் மற்றும் பல சிலிக்கேட்டுகள்) கனமான உலோகங்களின் சல்ஃபைடுகளையும் (லெட்கிளான்சு Pbs, காப்பர்

பைரைட் CuS, ஸ்ஃபாலெரைட் Zns முதலியன) பெற்றிருக்கின்றன. மாசுகளிலிருந்து சல்ஃபைடுகளைப் பிரிப்பதற்குத் தாது முதலில் நீருடன் நன்கு கலக்கப்படுகிறது. இப்போது சிறிதளவு சாந்தேட்டு களை இக் கலக்கப்பட்ட கூழுடன் சேர்த்தால், அவற்றின் மூலக் கூறுகள் தாதுப்படிகளின் புறப்பரப்பில் கவரப்படுகின்றன. (இது சாந்திக் தொகுதியினால் உண்டாகிறது). சாந்தேட்டுடன் கவரப் பட்ட தாதுத்துகள் நீர்-எண்ணெய் இவற்றின் இடைப்பட்ட பகுதியில் செறிவடைகின்றன (படம் 57).



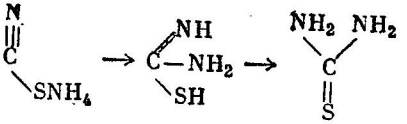
படம் 57. நீர்-காற்று இடைத்தளத்தில் சாந்தேட் மூலக்கூறுகளின் பங்கீடு

மிதக்கும்முறை நிகழும் இயந்திரத்தில் பைன் எண்ணெய், டர்பென்டைன் எண்ணெய் முதலியன நீருடன் கலக்கப்பட்ட கூழுடன் சேர்க்கப்படுகின்றன. பிறகு இது நன்கு குலுக்கப்பட்டுக் காற்று அதன் வழியே செலுத்தப்படுகிறது. காற்றுக்குமிழிகள் தாதுத் துகள்களினால் மூடப்பட்டு நீரின் பரப்புக்கு உயரு கின்றன. தொடர்ந்து சுழன்று கொண்டிருக்கும் மரத்தண்டுகள் உண்டாகும் தாதுவுடன் கூடிய நுரையை மிதக்கும் மாசுகளிலிருந்து வேறுக்குகின்றன. ஏனெனில், சிலிக்கேட்டுகள் சாந்தேட்டுகளிடம் நாட்டம் உள்ளவை அல்ல. இதனால் அவை நுரையுடன் கலப்ப தில்லை. மிதக்கவைக்கும் கரணிகள் ஒரு புதிய விளைவைத் தோற்று விக்கின்றன: கனமான கனிமங்கள் மிதக்கின்றன. இலேசான சிலிக்கேட்டுகள் அடியில் தங்கிவிடுகின்றன.

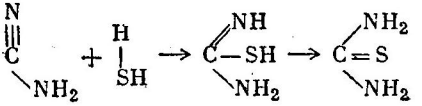
இம் முறையில் சிறிய அளவு மிதக்கவைக்கும் கரணிகள் தூய தாதுக்களையும் அதிக அளவு அடர்ப்பிக்கின்றன. பல்வேறு கரணி களைப் பயன்படுத்தியும், பல வேதியியல் வினைகளின்மூலமும், காப்பர்-அயர்ன், லெட்-சிங்கு போன்ற தாதுக் கலவைகளை ஓரளவு பிரிப்பது சாத்தியமாகிறது.

தயோ யூரியா (Thio Urea) NH_2CSNH_2: இச் சேர்மம் அதன் பல பண்புகளில் யூரியாவை ஒத்திருக்கிறது. அது முதலில் அம்மோனியம் தயோசயனேட்டைச் சூடுபடுத்திப் பெறப்படுகிறது

(இம் முறை அம்மோனியம் சயனேட்டிலிருந்து யூரியாவை பெறும் முறையினை ஒத்திருக்கிறது).



தற்போது ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் சயனமைடுடன் வினை படுத்தித் தயோ யூரியா தயாரிக்கப்படுகிறது:



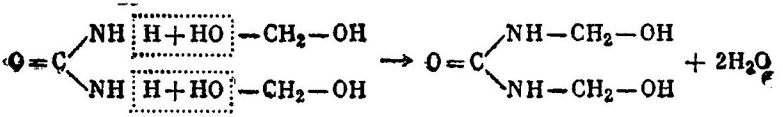
தயோ யூரியா நீரில் கரையும் தன்மையுள்ள ஒரு படிகத்திண்மம் (உருகுநிலை 180°). அது புகைப்படத்தொழிலில் அச்சிடுவதற்குப் பயன்படுகிறது. பல மருந்துகளைத் தொகுத்துத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. உருளைக்கிழங்குத் தண்டுகள் தயோ யூரியாவுடன் சேர்ந்து வளர்ந்தால் வாடாமல், துவளாமல் வளருகின்றன.

208. யூரியா-ஃபார்மால்டிஹைடு (கார்பமைடு) ரெசின்களைச் சார்ந்த பிளாஸ்டிக்குகள். அமினே பிளாஸ்டிக்குகள் [Plastics Based on Urea. Formaldehyde (Carbamide) Resins. The Amino Plastics]

யூரியாவும், அதன் பெறுதிகளான தயோ யூரியா மற்றும் டைசயன் டைஅமிடினும் ஃபார்மால்டிஹைடுடன் இணைந்து ரெசின்களைப்போன்ற சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன; இவை அமினே பிளாஸ்டிக்குகளை உண்டாக்கும் கார்பமைடு ரெசின் களாகும்.

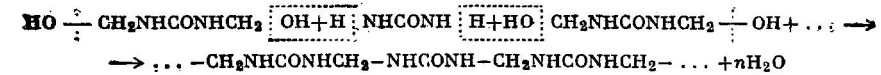
இத்தகைய பிளாஸ்டிக்குகளின் சிக்கலான மூலக்கூறுகளின் அமைப்பினைப்பற்றி அறிவதற்கு யூரியா - ஃபார்மால்டிஹைடின் சுருக்க வினைபொருள்களைப்பற்றித் தெரிந்துகொள்வது அவசிய மாகிறது.

இவ் வினையின் முதல்படிகளில் ஒன்று டைமெத்திலால் யூரியா (dimethylol urea) உண்டாகும் வினையாகும்:

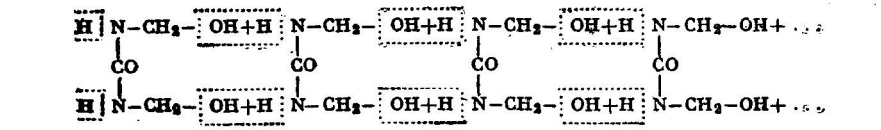


(CH_2O-ன் நீரேறிய அமைப்பு) டைமெத்திலால் யூரியா

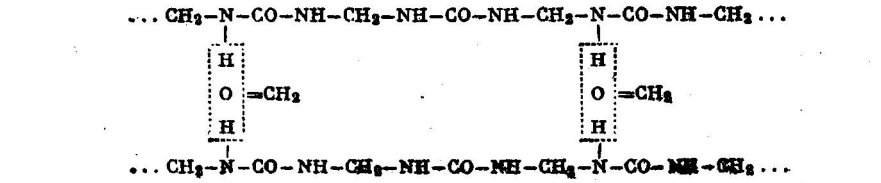
ஆக்சாலிக் அமிலம்போன்ற அமிலங்களின் முன்னிலையில் டைமெத்தில் யூரியாவை யூரியாவுடன் சூடுபடுத்தினால் பல்சுருக்க வினை (polycondensation) ஒன்று நிகழ்ந்து நீர் நீக்கப்படுகிறது:



இதனுடன், டைமெத்தில் யூரியாவின் மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று இணைந்து பல்சுருக்கவினை விளைபொருள்களைக் கொடுக்கின்றன:



கலவையிலுள்ள ஃபார்மால்டிஹைடு மூலக்கூறுகள் 'நீண்ட மூலக்கூறுகளைக்' குறுக்காக இணைக்கலாம்:



இதனால் நீண்ட மற்றும் புறவெளி அமைப்புடைய, அதிக எடையுள்ள மூலக்கூறுகள் உண்டாகின்றன.

இவ் வினை நிகழ்த்தப்படும் சூழ்நிலைகளுக்கேற்பப் பல்வகை ரெசின்கள் உண்டாகின்றன; அவை பல்வேறு தொழில்துறைகளிலும் பயன்படுகின்றன.

கார்பமைடு ரெசின்கள் நிறமற்றவை. எந்த நிறத்தையும் அவற்றுக்குச் சேர்க்கலாம். அவை அலங்காரப் பொருள்கள், பல்வேறு மரங்களுக்கு வண்ணமூட்ட விளக்குகள், தொலைபேசிகள், தட்டுகள், அரக்கு ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகின்றன. இலேசான, நுண்துளையுள்ள மைப்போரா (mipora) என்னும் பொருளும் யூரியா ரெசின்களிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. அது வெப்பம் மற்றும் ஒலிக்காப்பான்களில் பயன்படுகிறது.

தயோ யூரியா, யூரியாவுக்குப் பதிலாகவும், மற்ற ஆல்டிஹைடுகள் ஃபார்மால்டிஹைடுக்குப் பதிலாகவும் பயன்படுகின்றன.