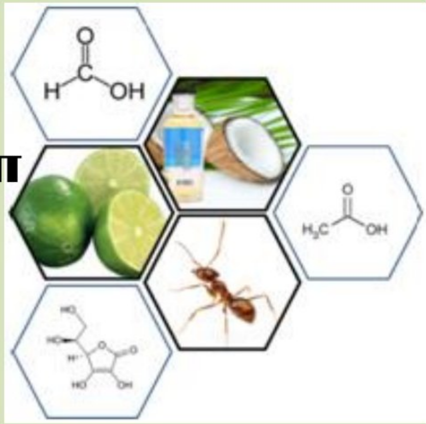
3. ஒட்சிசனைக் கொண்டுள்ள சேதனச் சேர்வைகள்



உள்ளடக்கம்

3.1 அற்ககோல்களின் கட்டமைப்புக்களும் இயல்புகளும் தாக்கங்களும்
3.1.1 ஓர் ஐதரிக் அற்ககோல்களைப் பாகுபடுத்துதல்
3.1.2 பௌதீக இயல்புகள்
3.1.3 அற்ககோல்களின் தாக்கங்கள்
3.1.3.1 O - H பிணைப்பு பிளவடைதலுடன் ஈடுபடும் தாக்கங்கள்
3.1.3.2 C- O பிணைப்புப் பிளவடைதலுடன் ஈடுபடும் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள்
3.1.3.3 நீக்கல் தாக்கம்
3.1.3.4 அற்ககோல்களின் ஒட்சியேற்றம்

3.2 பீனோல்களின் கட்டமைப்புக்களும் இயல்புகளும் தாக்கங்களும்
3.2.1 பீனோல்களின் அமிலத்தன்மை
3.2.2 O - H பிணைப்புப் பிளவு அடைதலுடன் ஈடுபடும் தாக்கங்கள்
3.2.3 C- O பிணைப்பு உடைதலினால் நிகழ முடியாத கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள்

3.3 பீனோல்களிலுள்ள பென்சீன் வளையத்தின் தாக்குதன்மை
3.3.1 புரோமீனுடன் பீனோலின் தாக்கம்
3.3.2 பீனோலின் நைத்திரேற்றம்

3.4 அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றின் கட்டமைப்புக்கள், இயல்புகள் மற்றும் தாக்கங்கள்
3.4.1 பௌதீக இயல்புகள்
3.4.2 அல்டிகைட்டுக்களினதும் கீற்றோன்களினதும் தாக்கங்கள்.
3.4.3 கருநாட்டக் கூட்டல் தாக்கங்கள்
3.4.3.1 அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றினுள் HCN ஐச் சேர்த்தல்.
3.4.3.2 கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருட்களுடன் தாக்கங்கள்.
3.4.3.3 2, 4- இருநைத்திரோ பீனைல் ஐதரசீனுடன் தாக்கம் (2, 4- DNP தாக்கம் அல்லது பிரடியின் (Brady) சோதனைப் பொருள்)
3.4.4 அல்டிகைட்டுக்களினதும் கீற்றோன்களினதும் நன்ஒடுக்கல் தாக்கங்கள்
3.4.5 இலித்தியம் அலுமீனியம் ஐதரைட்டு ($LiAlH_4$) அல்லது சோடியம் போரோ ஐதரைட்டு ($NaBH_4$) என்பவற்றினால் அல்டிகைட்டுக்களினதும் கீற்றோன்களினதும் தாழ்த்தல்.
3.4.6 Zn(Hg)/செறிHCl இனால் அல்டிகைட்டுக்கள் மற்றும் கீற்றோன்கள் Zn(Hg) / செறி HCl இனால் தாழ்த்தல் (கிமைன்சனின் தாழ்த்தல்)
3.4.7 அல்டிகைட்டுக்களின் ஒட்சியேற்றம்
3.4.7.1 தொலனின் (Tollen) சோதனைப் பொருளினால் ஒட்சியேற்றம்
3.4.7.2 பீலிங்கின் (Fehling) கரைசலால் ஒட்சியேற்றம்
3.4.7.3 அமிலமாக்கப்பட்ட பொற்றாசியம் இரு குரோமேற்று அல்லது அமிலமாக்கப்பட்ட பொற்றாசியம் பரமங்கனேற்று என்பனவற்றால் ஒட்சியேற்றம்.

3.5 காபொட்சிலிக் அமிலங்களின் கட்டமைப்புக்கள், இயல்புகள் மற்றும் தாக்கங்கள்
3.5.1 பௌதீக இயல்புகள்
3.5.2 -COOH கூட்டத்தின் தாக்குதிறன் வகைகளை/மாதிரிகளை அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றின் >C=O கூட்டத்துடனும் மற்றும் அற்ககோல்கள், பீனோல்கள் என்பனவற்றின் -OH கூட்டத்துடனும் ஒப்பிடுதல்.
3.5.2.1 O-H பிணைப்பு பிளவுபடுதலுடன் ஈடுபடும் தாக்கங்கள்
3.5.2.2 C-O பிணைப்பு பிளவுபடுதலுடன் ஈடுபடும் தாக்கங்கள்
3.5.2.3 $LiAlH_4$ உடன் காபொட்சிலிக் அமிலங்களின் தாழ்த்தல்.

3.6 காபொட்சிலிக் அமிலப் பெறுதிகளின் தாக்கங்கள்
3.6.1 அமில குளோரைட்டுக்களின் தாக்கங்கள்
3.6.1.1 சோடியம் ஐதரொட்சைட்டு நீர்க்கரைசலுடன் தாக்கம்
3.6.1.2 நீருடன் தாக்கம்
3.6.1.3 அற்ககோல்கள், பீனோல்கள் என்பனவற்றுடன் தாக்கம்
3.6.1.4 அமோனியா மற்றும் முதல் அமைன்கள் என்பவற்றுடன் தாக்கம்
3.6.2 எசுத்தர்களின் தாக்கங்கள்
3.6.2.1 ஐதான கனிப்பொருள் அமிலங்களுடன் தாக்கங்கள்
3.6.2.2 சோடியம் ஐதரொட்சைட்டு நீர்க்கரைசலுடன் தாக்கம்
3.6.2.3 கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருளுடன் தாக்கம்
3.6.2.4 $LiAlH_4$ ஆல் தாழ்த்தல்.
3.6.3 ஏமைட்டுக்களின் தாக்கங்கள்
3.6.3.1 சோடியம் ஐதரொட்சைட்டு நீர்க்கரைசலுடன் தாக்கம்
3.6.3.2 $LiAlH_4$ உடன் தாழ்த்தல்

அறிமுகம்

பொதுவான ஒட்சிசனைக் கொண்டுள்ள சேதனச் சேர்வைகள் அற்ககோல்கள், பீனோல்கள், ஈதர்கள், காபனைல் சேர்வைகள் (அல்டிகைட்டுக்களும், கீற்றோன்களும்), காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் மற்றும் காபொட்சிலிக் அமிலப் பெறுதிகள் (எசுத்தர்கள், ஏமைட்டுக்கள் மற்றும் அமில ஏலைட்டுக்கள்) என்பனவற்றை உள்ளடக்குகின்றன. அலிபற்றிக் காபன் அணுவிற்கு இணைக்கப்பட்ட -OH கூட்டத்தைக் கொண்டுள்ள சேர்வைகள் அற்ககோல்கள் எனினும் பீனோல்கள் அரோமற் சேர்வைகள் ஆகும். இதில் பென்சீன் கருவிற்கு -OH கூட்டம் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள், காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் மற்றும் காபொட்சிலிக் அமிலப் பெறுதிகள் எல்லாம் காபனைல் (C=O) கூட்டத்தைக் கொண்டுள்ளன. இச் சேர்வைகளின் வகைகள் காபனைல் காபனிற்கு இணைக்கப்படும் இரு கூட்டங்களின் தன்மையின் அடிப்படையில் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று வேறுபடும்.

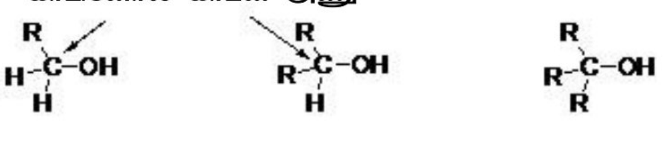
3.1 அற்ககோல்களின் கட்டமைப்புக்களும் இயல்புகளும் தாக்கங்களும்

sp^3 கலப்பு காபன் அணுவிற்கு இணைக்கப்பட்ட -OH கூட்டத்தைக் கொண்டுள்ள சேர்வைகள் அற்ககோல்களாகும். ஒரு -OH கூட்டத்தையுடைய அற்ககோல்கள் ஒரு ஐதிரிக் அற்ககோல்கள் என அழைக்கப்படும். எனினும் இரண்டு, மூன்று, நான்கு போன்ற மற்றையவை, -OH கூட்டங்களை உடையவை. இரு ஐதிரிக் அற்ககோல்கள், மூ ஐதிரிக் அற்ககோல்கள், நாஐதிரிக் அற்ககோல்கள் முதலியன என அழைக்கப்படும். அனேக -OH கூட்டங்களையுடைய அற்ககோல்கள் பொதுவாக பல்ஐதிரிக் (polyhydric) அற்ககோல்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன. எமது கலந்துரையாடல் பிரதானமாக ஒரு ஐதிரிக் அற்ககோல்களுடன் வரையறுக்கப்பட்டுள்ளது.

3.1.1 ஓர் ஐதரிக் அற்ககோல்களைப் பாகுபடுத்துதல்

ஓர் ஐதிரிக் அற்ககோல்களும் அற்கைல் ஏலைட்டுக்கள் மாதிரி -OH கூட்டத்தைக் (காபினோல் காபன் - carbinol carbon atom) கொண்டுள்ள காபன் அணுவிற்கு இணைக்கப்படும் H அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப முதல் (2H அணுக்கள்), வழி (1H அணு) மற்றும் புடை (H அணுக்கள் இல்லை) எனப் பாகுபடுத்துவது தங்கியுள்ளது.

காபினோல் காபன் அணு



முதல் அற்ககோல்   வழி அற்ககோல்   புடை அற்ககோல்

3.1.2 பௌதீக இயல்புகள்

அற்ககோல்களில் -OH பிணைப்பானது $R-O^{\delta-}-H^{\delta+}$ ஆக முனைவாக்கமடைந்துள்ளது. எனவே அற்ககோல் மூலக்கூறுகளிற்கிடையே மூலக்கூற்றிடை ஐதரசன் பிணைப்புக்கள் உருவாக்கப் படுகின்றன. (உரு 3.1).

கீழாக -OH கூட்டத்திற்குச் சார்பாக முனைவாக்கமற்ற அற்கைல் தொகுதிகளின் பருமன் படிப்படியாக அதிகரித்துச் செல்கின்றன. இதன் விளைவாக அற்ககோல்களின் நீர்க் கரைதிறன் படிப்படியாகக் குறைவடையும் (அட்டவணை 3.2).

அட்டவணை 3.2 சில நேர்ச்சங்கிலி அற்ககோல்களின் கொதிநிலைகளும் கரைதிறனும் (நீரில்)

அற்ககோல்	கட்டமைப்புச் சூத்திரம்	கொதிநிலை /^{0}C	கரைதிறன் (g/100g H_2O)
மெதனோல்	CH_3OH	65	α
எதனோல்	CH_3CH_2OH	78	α
1-புரொப்பனோல்	$CH_3CH_2CH_2OH$	82	α
1-பியூற்றனோல்	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	118	7.9
1-பென்ரனோல்	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	138	2.3
1-எக்சனோல்	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	158	0.6
1-எப்ரனோல்	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	176	0.2
1-ஒக்கரனோல்	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	195	0.05

α - எந்த விகிதத்திலும் கரையக்கூடியன.

3.1.3 அற்கோல்களின் தாக்கங்கள்

-OH பிணைப்புப் பிளவடைதல், C - O பிணைப்பு பிளவடைதல் என்பன உள்ளடக்கியதாக மேற் கொள்ளப்படும் அற்ககோல்களின் தாக்கங்கள்.

3.1.3.1 O-H பிணைப்பு பிளவடைதலுடன் ஈடுபடும் தாக்கங்கள்

(அ) சோடியத்துடன் தாக்கம் (மற்றும் வேறு கார உலோகங்கள்)

O - H பிணைப்பின் முனைவாக்கம் காரணமாக அற்ககோல்கள் அமில நடத்தையைக் காட்டுவதுடன், சோடியத்துடன் தாக்க மடைந்து ஐதரசன் வாயுவை வெளியேற்றுவதுடன் சோடியம் அற்கொட்சைட்டுக்களையும் உண்டாக்குகின்றன. அற்கொட்சைட்டு அயன் ஒரு வன்கருநாடியும் அத்துடன் ஒரு வன்மூலமும் ஆகும்.

$$RO{-}H \ + \ Na \longrightarrow RO^- \ + \ H_2$$

எனினும் சோடியம் ஐதரொட்சைட்டுடன் கணிசமாக (............) தாக்கமடைந்து சோடியம் அற்கொட்சைட்டைக் கொடுப்பதற்கு அற்ககோல்களின் அமிலத்தன்மை போதியதாக இல்லை. கீழே காட்டப்பட்டுள்ள சமநிலை முக்கியமாக அற்ககோல் பக்கம் இருக்கும். எனவே அற்ககோல்கள் நீரிலும் அமிலத்தன்மை குறைவானவை.

$$ROH \ + \ NaOH \rightleftharpoons RO^-Na^+ \ + \ H_2O$$

(ஆ) காபொட்சிலிக் அமிலத்துடன் தாக்கம். (அற்ககோல்களின் ஏசைலேற்றத்தால் எசுத்தரைக் கொடுத்தல்.)

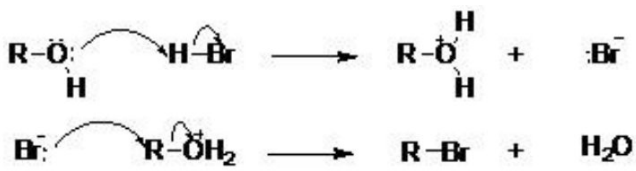
அற்ககோல்கள் காபொடசிலிக் அமிலங்களுடன் தாக்கமடைந்து எசுத்தர்களைக் கொடுக்கின்றன. (எசுத்தராக்கல் தாக்கம்). இவ் எசுத்தராக்கல் தாக்கத்தில் செறிந்த சல்பூரிக் அமிலம் ஊக்கியாகத் தொழிற்படுகின்றது.

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \xrightarrow{\text{செறிந்த } H_2SO_4 \text{ / வெப்பம்}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

3.1.3.2 C-O பிணைப்புப் பிளவடைதலுடன் ஈடுபடும் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள்

(அ) ஐதரசன் ஏலைட்டுக்க்ளுடன் தாக்கங்கள் (HBr அல்லது HI)

அற்ககோல்கள் HBr அல்லது HI உடன் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கத்தில் ஈடுபட்டு அதை ஒத்த அற்கைல் புரோமைட்டுக்களை அல்லது அற்கைல் அயடைட்டுக்களைக் கொடுக்கும். அமில முன்னிலையில் (HBr அல்லதுHI) O அணுவின் புரோத்திரனேற்றம், -OH கூட்டத்தை நல்ல வெளியேறும் கூட்டமாக (H_2O) மாற்றும்.



இது கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கமாகும். இத்தாக்கத்தில் Br^- கருநாடியாகத் தொழிற்படும். H_2O வெளியேறும் கூட்டமாகும்.

அற்ககோல்கள் HCl உடன் லூயி அமிலங்கள் அல்லது அமிலங்கள் முன்னிலையில் மாத்திரம் தாக்கமடையும்.

முதல் வழி, புடை அற்ககோல்களை லூக்காசின் சோதனையால் வேறுபடுத்தலாம் என்னும் செய்கையைப் பயன்படுத்தவும் இத் தாக்கத்தில் ROH, RCl ஆக மாற்றப்படும். லூயி அமிலமான $ZnCl_2$ ஊக்கியாக இத்தாக்கத்தில் தொழிற்படுகின்றது. அற்கைல் ஏலைட்டுக்கள் நீரில் கரையாத காரணத்தால், தாக்கம் தொடரும்போது தாக்கக் கலவை புகாராகவும் கலங்கலாகவும் மாறும். சோதனைப் பொருட்களைக் கலந்த பின்பு, கலங்கள் தோன்று வதற்கான நேரத்தை முதல், வழி, புடை அற்ககோல்களை வேறுபடுத்துவதற்கு பயன் படுத்தலாம். மேலேயுள்ள கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கம் தரப்பட்ட தாக்க நிபந்தனைகளின் கீழ் இரு படிகளில் நடைபெறுகின்றன. புடை அற்ககோல்கள் உறுதியான இடைநிலை காபோகற்றயனை உண்டாக்குவதால், புடை அற்ககோல்கள் மிகக் குறைந்த நேரத்தில் கலங்களை உண்டாக்கும். வழி அற்ககோல்கள் கலங்கலை உண்டாக்குவதற்கு நீண்ட நேரத்தை எடுக்கும். முதல் அற்ககோல்கள் மிக மெதுவாகத் தாக்கமடையும்.

(ஆ) பொசுபரசு மூஏலைட்டுக்களுடன் தாக்கம். (PCl_3அல்லது PBr_3)

அற்ககோல்கள் PCl_3 உடனும் PBr_3 உடனும் தாக்கமடைந்து முறையே அற்கைல் குளோரைட்டுக்களையும் அற்கைல் புரோமைட்டுக்களையும் கொடுக்கும்.

$$3ROH + PCl_3 \longrightarrow 3RCl + H_3PO_3$$
$$3ROH + PBr_3 \longrightarrow 3RBr + H_3PO_3$$

(இ) பொசுபரசு ஐங்குளோரைட்டுடன் தாக்கம்

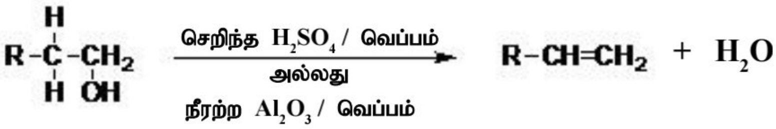
அற்ககோல்கள் PCl_5 உடன் தாக்கடைந்து அற்கைல் குளோரைட்டுக்களைக் கொடுக்கும்

$$ROH + PCl_5 \longrightarrow RCl + POCl_3 + HCl$$

மேலே (ஆ) இலும் (இ) இலும் விபரிக்கப்பட்ட அற்ககோலிற்கும் பொசுபரசு ஏலைட்டுக் களுக்குமான தாக்கங்களும் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களாகும். இதில் ஏலைட்டு அயன் கருநாடியாகத் தொழிற்படுகின்றது.

3.1.3.3 நீக்கல் தாக்கம்

அற்ககோல்களை செறிந்த H_2SO_4 உடன் வெப்பமேற்றும்போது அல்லது அலுமினாவுடன் உயர் வெப்பநிலைக்கு வெப்பமேற்றும்போது நீக்கல் தாக்கத்திற்குட்படும். அற்ககோலிலிருந்து ஒரு மூலக்கூறு நீரகற்றப்படும் போது, தாக்கமானது அற்ககோல்களின் நீரகற்றலாகும். இத் தாக்கத்தின் போது அற்கீன் விளைவாக உருவாக்கப்படும்.

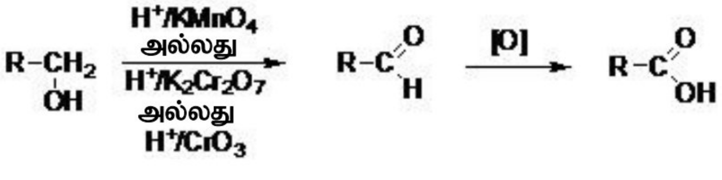


3.1.3.4 அற்ககோல்களின் ஒட்சியேற்றம்

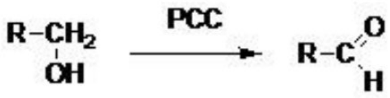
அற்ககோல்கள் சில ஒட்சியேற்றும் கருவிகளுடன் ஒட்சியேற்றத்திற்குட்படலாம். அற்ககோல் முதல், வழி அல்லது புடை என்பதில் ஒட்சியேற்றத்தின் விளைவு தங்கியுள்ளது. அற்ககோல்களின் ஒட்சியேற்றம் $H^+/KMnO_4$ அல்லது $H^+/K_2Cr_2O_7$ அல்லது H^+/CrO_3 உடன் மேற்கொள்ளப்படலாம்.

(அ) முதல் அற்ககோல்களின் ஒட்சியேற்றம்

முதல் அற்ககோல்கள் மேலே உள்ள ஒட்சியேற்றும் கருவிகளுடன் அதை ஒத்த அல்டிகைட்டினூடாக காபொட்சிலிக் அமிலமாக ஒட்சியேற்றப்படும்.

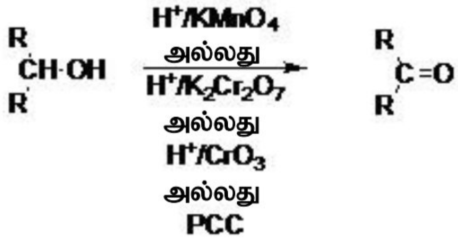


ஒட்சியேற்றத் தாக்கமானது பிரிடினியம் குளோரோகுரோமேற்று $[C_5H_5NH]^+[CrO_3Cl]$ (PCC) பயன்படுத்தும்போது அல்டிகைட் உருவாகும் நிலையில் நிறுத்தப்படும்.



(ஆ) வழி அற்ககோல்களின் ஒட்சியேற்றம்

வழி அற்ககோல்கள் மேலே உள்ள சோதனைப் பொருட்களுடன் ஒட்சியேற்றத்திற்குட்பட்டு கீற்றோன்களைக் கொடுக்கும்.



(இ) புடை அற்ககோல்களின் ஒட்சியேற்றம்

முதல், வழி அற்ககோல்கள் ஒட்சியேற்றமடையும் நிபந்தனைகளின் கீழ் பொதுவாக புடை அற்ககோல்கள் ஒட்சியேற்றத்திற்குட்படாது.

3.2 பீனோல்களின் கட்டமைப்புக்களும் இயல்புகளும் தாக்கங்களும்

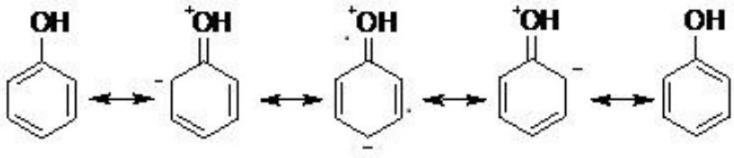
3.2.1 பீனோல்களின் அமிலத்தன்மை

அரோமற்றிக் சேர்வைகளில் பென்சீன் வளையத்திலுள்ள காபன் அணுவிற்கு OH கூட்டம் நேரடியாக இணைக்கப்படும்போது பீனோல்கள் என்று அழைக்கப்படும். நீர்க்கரைசலில் அற்க கோல்களும் பீனோல்களும் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளவாறு கூட்டற்பிரிகை அடைகின்றன.

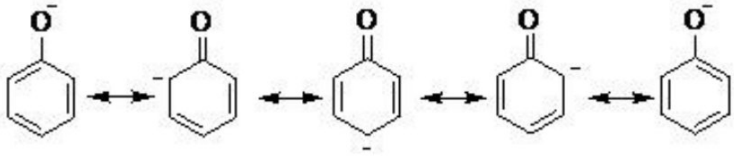
$$ROH + H_2O \rightleftharpoons RO^- + H_3O^+$$

$$C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+$$

பீனோல்கள் அற்ககோல்களிலும் அமிலத்தன்மை கூடியவை ஆகும். இது குறிப்பது, மேலே உள்ள சமநிலையில், சமநிலைப்புள்ளி ஆனது பீனோல்களிற்கு அற்ககோல்களிலும் பார்க்க வலது பக்கம் நோக்கிக் கூடவாகக் காணப்படும். இதற்கான காரணம் என்னவெனில், பீனோல் சார்பான பீனொக்சைட்டு அயனின் உறுதியானது அற்ககோல் சார்பான அற்கொட்சைட் அயனின் உறுதியிலும் கூடவாகும். இதனைப் பீனோலினதும் அதன் அனயனினதும் பரிவுக் கட்டமைப்புக் களைக் கருதுவதனால் விளங்கிக் கொள்ள முடியும்.



பீனோலின் பரிவுக் கட்டமைப்புக்கள்



பீனொக்சைட் அயனின் பரிவுக் கட்டமைப்புக்கள்

உரு 3.2 பீனோலினதும் பீனொக்சைட் அயனினதும் பரிவுக் கட்டமைப்புக்கள்

பீனோல் மாதிரி அல்லாது அனயனின் பரிவுக் கட்டமைப்புக்களில் ஏற்றப் பிரிவு இல்லை என்பதால் அனயன் பரிவால் உறுதியாக்கப்படுவது பீனோல் பரிவால் உறுதியாக்கப்படுவதிலும் கூடவாகும் (உரு 3.2). அற்ககோல் அல்லது அதன் அனயனிற்கு இவ்வாறான பரிவால் உறுதி யாக்கப்படும் தன்மை இல்லை என்பதாகும்.

3.2.2 O-H பிணைப்புப் பிளவு அடைதலுடன் ஈடுபடும் தாக்கங்கள்

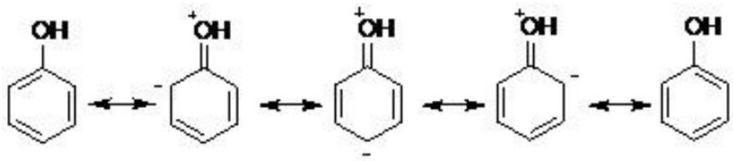
பின்வரும் உதாரணங்கள் மூலம் பீனோல்களின் உயர் அமிலத்தன்மையை உறுதிப்படுத்தலாம். அற்ககோல்கள் மாதிரி அல்லாது பீனோல்கள் NaOH உடன் தாக்கமடைந்து சோடியம் பீனொக் சைட்டைக் கொடுக்கும். எனினும் பீனோல்களினது அல்லது அற்ககோல்களினது அமிலத் தன்மை $NaHCO_3$ உடன் தாக்கமடைந்து CO_2 வாயுவை வெளியேற்றுவதற்கு போதுமானதாக இல்லை.

$$2\,C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow 2\,C_6H_5O^- Na^+ + H_2$$
$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5O^- Na^+ + H_2O$$

3.2.3 C-O பிணைப்பு உடைதலினால் நிகழமுடியாத கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள்

அற்ககோல்கள் மாதிரி அல்லாது பீனோல்கள் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களில் ஈடுபட மாட்டாதன. ஒரு படி அல்லது இரு படித் தாக்கப் பொறிமுறைகள் நடைபெற முடியாதன. காரணம்:

(அ) ஒட்சிசன் அணுவிலுள்ள தனிச்சோடி இலத்திரன்கள் ஓரிடப்பாடற்று பென்சீன் வளையத்தினுள் செல்வதால் C - O பிணைப்பு நீளம் (sp^2 கலப்பாக்க அணு) குறைக்கப்படுவதுடன் வன்மையாக்கவும் (இரட்டைப் பிணைப்புத் தன்மை) படும். இதைப் பரிவு மூலம் காட்டலாம்.



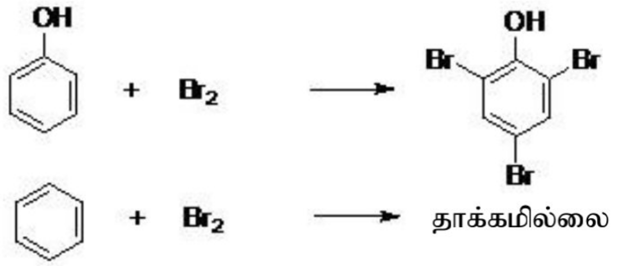
(ஆ) பீனைல் கற்றயன் உறுதியற்றது.

3.3 பீனோல்களிலுள்ள பென்சீன் வளையத்தின் தாக்குதன்மை

பீனோலிலுள்ள பென்சீன் வளையத்துடன் O அணுவினுள்ள தனிச்சோடி இலத்திரன்கள் ஓரிடப் பாடற்றுக் காணப்படுவதால் பீனோலிலுள்ள பென்சீன் வளையத்தின் இலத்திரன் செறிவானது பென்சீனிலும் கூடவாகும். எனவே பீனோலிலுள்ள பென்சீன் வளையமானது இலத்திரனாட்டச் சோதனைப் பொருட்களிற்குப் பென்சீனிலும் கூடிய தாக்குத் தன்மை உடையதாகும். பீனோலிலுள்ள O-H கூட்டமானது இலத்திரனாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களில் ஒதோ மற்றும் பரா நிலைகளை பீனோலிலுள்ள O-H கூட்டம் சார்பாகத் திசைப்படுத்தும். பீனோலின் இலத்திரனாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களை ஒத்த நிபந்தனைகளில் பென்சீனின் அதே தாக்கங்களுடன் ஒப்பிடும்போது இலத்தர னாடிகளிற்கு பீனோலின் பென்சீன் வளையமானது கூடிய தாக்குதன்மை உடையது என்பது தெளிவாகின்றது. பின்வரும் உதாரணங்களைக் கருதுக.

3.3.1 புரோமீனுடன் பீனோலின் தாக்கம்

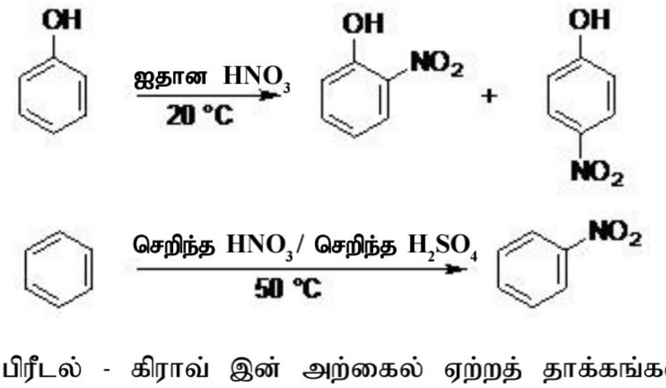
பீனோல் புரோமீன் நீருடன் விரைவாகத் தாக்கமடைந்து 2, 4, 6 - மூபுரோமோ பீனோலைக் கொடுக்கும். ஆனால் பென்சீன் புரோமீன் நீருடன் தாக்கமடையாது.



இத்தாக்கத்தை புரோமீன் நீருடன் நடைபெறச் செய்யும்போது 2, 4, 6 - மூபுரோமோ பீனோல் வெண்ணிற வீழ்படிவாகப் பெறப்படும்.

3.3.2 பீனோலின் நைத்திரேற்றம்

பீனோலின் நைத்திரேற்றம் $20\,^0C$ இல் ஐதான HNO_3 உடனேயே நடைபெறும். எனினும் பென்சீனின் நைத்திரேற்றத்திற்கு உயர் வெப்பநிலை, செறிந்த HNO_3/ செறிந்த H_2SO_4 கலவை தேவைப்படும்.



பீனோல்களுடன் பிரீடல் - கிராவ் இன் அற்கைல் ஏற்றத் தாக்கங்களை நடைபெறச் செய்ய முடியாது. ஏனெனில் பீனோல்களிற்கும் பிரீடல் - கிராவ் (Friedel-Crafts) இன் ஊக்கிக்குமிடையே சிக்கல் உருவாவதாலாகும் என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

3.4 அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றின் கட்டமைப்புக்கள், இயல்புகள் மற்றும் தாக்கங்கள்.

அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் இரண்டும் காபனைல் (>C=O) என்னும் தொழிற்படும் கூட்டத்தைக் கொண்டுள்ளன. அல்டிகைட்டுக்களில் காபனைல் காபன், H அணுவுடனும் அற்கைல் அல்லது ஏரைல் (அரோமற்றிக்) கூட்டத்துடனும் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. எனினும் எளிய அல்டிகைட்டான போமல்டிகைட்டில் (மெதனல்) உள்ள 2 H அணுக்களும் காபனைல் காபனிற்கு இணைக்கப் பட்டுள்ளன. கீற்றோன்களில் காபனைல் காபனிற்கு இணைக்கப்பட்ட கூட்டங்கள் ஒவ்வொன்றும் ஒன்றில் அற்கைல் அல்லது ஏரைல் கூட்டமாகும். காபனைல், காபன் அணுவானது sp^2 கலப்பாக்க மாகும். அத்துடன் இதற்கு இணைக்கப்பட்ட மூன்று அணுக்களும் ஒரு தளத்தில் இருக்கும் (தளமுக்கோணி) காபன் ஒட்சிசன் இரட்டைப் பிணைப்பானது ஒரு σ - பிணைப்பையும் ஒரு π - பிணைப்பையும் கொண்டுள்ளது.

3.4.1 பௌதீக இயல்புகள்

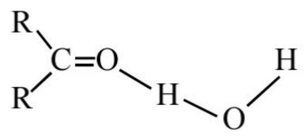
மூலக்கூறுகளுக்கிடையே இருமுனைவு - இருமுனைவு இடைத்தாக்கம் இருப்பதனால், அல்டிகைட்டுக்களினதும் கீற்றோன்களினதும் கொதிநிலைகள் அதை ஒத்த ஒப்பிடக்கூடிய சார் மூலக்கூற்றுத்திணிவுடைய அற்கேன்களிலும் கூடவாகும். எனினும் அவை மூலக்கூறுகளுக்கிடையே H - பிணைப்புக்களை உண்டாக்காமையினால், அவற்றின் கொதிநிலைகள் ஒப்பிடக்கூடிய சார் மூலக்கூற்றுத்திணிவுடைய அற்ககோல்களிலும் குறைவாகும் (அட்டவணை 3.3).

அட்டவணை 3.3 ஒப்பிடக்கூடிய சார் மூலக்கூற்றுத் திணிவுகளையுடைய அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள், அற்ககோல்கள் மற்றும் அற்கேன்கள் என்பனவற்றின் கொதிநிலைகளும் நீர்க் கரைதிறன்களும்

சேர்வை	கட்டமைப்புச் சூத்திரம்	சார்மூலக் கூற்றுத் திணிவு	கொதிநிலை /^{0}C	நீர்க்கரைதிறன் g/100 mL)*
எதனல்	CH_3CHO	44	21	α
எதனோல்	CH_3CH_2OH	46	78	α
புரொப்பேன்	$CH_3CH_2CH_3$	44	-42	இல்லை
புரொப்பனல்	CH_3CH_2CHO	58	49	16
புரொப்பனோன்	CH_3COCH_3	58	56	α
1-புரொப்பனோல்	$CH_3CH_2CH_2OH$	60	97	α
2-புரொப்பனோல்	$(CH_3)_2CHOH$	60	83	α
பியூற்றேன்	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	58	0	இல்லை
பியூற்றனல்	$CH_3CH_2CH_2CHO$	72	76	7
2-பியூற்றனோன்	$CH_3COCH_2CH_3$	72	80	26
1-பியூற்றனோல்	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	74	118	7.9
2-பியூற்றனோல்	$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	74	99	29
பென்ரேன்	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	72	36	இல்லை
பென்ரனல்	$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$	86	103	1
2-பென்ரனோன்	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	86	102	6
1-பென்ரனோல்	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	88	138	2.3
எக்சேன்	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	86	68	இல்லை

α - எந்த விகிதத்திலும் கலக்கும் தகவுடையன.

ஆயினும் அல்டிகைட்டுக்களும் கீற்றோன்களும் நீருடன் மூலக்கூற்றிடை H- பிணைப்பை ஏற்படுத்துவதில் பங்குபற்றக்கூடியன (உரு 3.3). எனவே குறைவான சார்மூலக்கூற்றுத் திணிவுடைய அல்டிகைட்டுக்களும் கீற்றோன்களும் நீரில் கரையக்கூடியன (அட்டவணை 3.3).



உரு 3.3 அல்டிகைட்டுக்களினதும் கீற்றோன்களினதும் நீருடனான மூலக்கூற்றிடை H- பிணைப்பு

3.4.2 அல்டிகைட்டுக்களினதும் கீற்றோன்களினதும் தாக்கங்கள்

உயர் மின்னெதிர்த்தன்மை உடைய O அணுவினால் காபனைல் கூட்டமானது முனைவாக்க முடைய கூட்டமாகும். எனவே C அணுவானது இலத்திரன் பற்றாக்குறை உடையதாக இருப்பதால் கருநாடியுடன் தாக்கமடையக் கூடியதாகும். எனவே C அணுவானது மூன்று அணுக்களுடன் மாத்திரம் இணைக்கப் பட்டுள்ளதால் நிரம்பாத் தன்மை உடையதாகும். எனவே இது கருநாடியுடன்

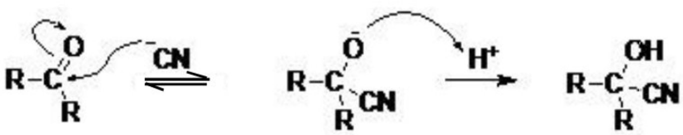
புதிய பிணைப்பை உண்டாக்கக் கூடியது. இச்செய்கையின்போது π- இலத்திரன்கள் O அணுவிற்கு இடமாற்றப்படுவதனால் எதிரேற்றத்தைப் பெறும். இவ் எதிரேற்றமானது, நேரேற்றமுள்ள துணிக்கைகள் இணைவதால் நடுநிலைப்படுத்தப்படும் (பெரும்பாலும் ஒரு புரோத்திரன்). எனவே அல்டிகைட்டுக் களினதும் கீற்றோன்களினதும் சிறப்பியல்பான தாக்கங்கள் கருநாட்டக் கூட்டல் தாக்கங்களாகும்.

3.4.3 கருநாட்டக் கூட்டல் தாக்கங்கள்

3.4.3.1 அல்டிகைட்டுக்கள் மற்றும் கீற்றோன்கள் என்பனவற்றுடன் HCN இன் தாக்கம்

அல்டிகைட்டுக்கள் மற்றும் கீற்றோன்கள் என்பனவற்றுடன் HCN ஐத் தாக்கமடையவிடல் கருநாட்டக் கூட்டல் தாக்கமாகும். இது காபனைல் சேர்வையையும் சோடியம் சயனைட்டு நீர்க்கரைசலையும் கொண்டுள்ள கலவைக்குள் ஐதான கனிப்பொருள் அமிலத்தைச் சேர்ப்பதன் மூலம் நடத்தப்படும். இத்தாக்கத்தில் CN^- அயன் கருநாடியாகத் தொழிற்படும்.

இத்தாக்கத்தின் பொறிமுறை பின்வருமாறு:



சயனோஐதரீன்

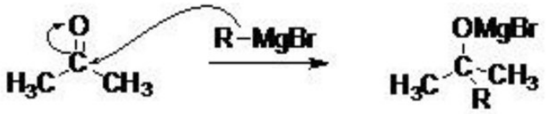
3.4.3.2 கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருட்களுடன் தாக்கங்கள்

கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருட்களில் C - Mg பிணைப்பானது பின்வருமாறு முனைவாக்கமடையும்.

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{Mg}X$$

எனவே கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருளிலுள்ள R^- தொகுதி, R - Mg பிணைப்பிலுள்ள இலத்திரன் சோடியுடன் சேர்ந்து கருநாடியாக காபனைல் காபனுடன் தாக்கமடையும். இது அற்கொட்சைட்டு மகனீசியம் ஏலைட்டு உருவாவதற்கு முன்னெடுத்துச் செல்லும்.

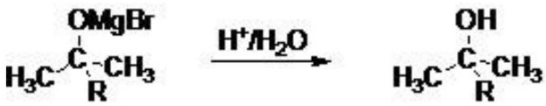
படி 1



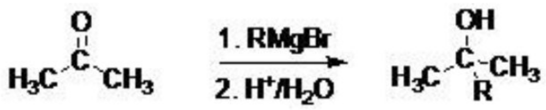
அற்கொட்சி மகனீசியம் புரோமைட்டு

அற்கொட்சி மகனீசியம் புரோமைட்டின் நீர்ப்பகுப்பு அதை ஒத்த அற்ககோலைக் கொடுக்கும். இது அமில நீர்க்கரைசலினால் நடத்தப்படும்.

படி 2



முழுத்தாக்கம் பின்வருமாறு:

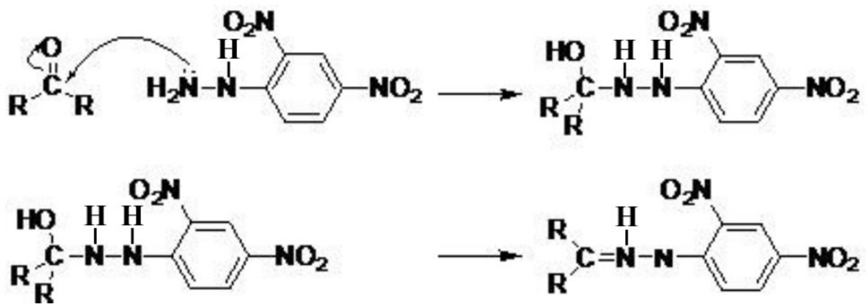


போமல்டிகைட் தவிர்ந்த மற்ற எல்லா அல்டிகைட்டுக்களும் வழி அற்ககோல்களைக் கொடுக்கும். எனினும் கீற்றோன்கள் கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருள்களுடன் புடை அற்ககோல்களைக் கொடுக்கும். போமல்டிகைட் முதல் அற்ககோலைக் கொடுக்கும்.

நீரற்ற நிபந்தனைகளின் கீழ் கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருளைத் தயாரித்து, அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றுடன் தாக்கமடைய விடப்படும். எனவே அற்கொட்சைட்டு மகனீசியம் ஏலைட்டு தயாரித்தலும் அதன் நீர்ப்பகுப்பும் இரு வெவ்வேறான படிகளாகும்.

3.4.3.3 2,4 - இரு நைத்திரோ பீனைல் ஐதரசீனுடன் தாக்கம் (2,4 - D.N.P அல்லது பிரடியின் சோதனைப் பொருள் - Brady's reagent)

இத்தாக்கத்தில் அல்டிகைட் அல்லது கீற்றோனுடன் 2,4 - இருநைத்திரோ பீனைல் ஐதரசீனின் கருநாட்டக் கூட்டல் முதலில் நடைபெறும். பின்பு இடைநிலை விளைவிலிருந்து நீர் மூலக்கூறு அகற்றப்பட்டு, இறுதி விளைவாக 2,4 - இருநைத்திரோ பீனைல் ஐதரசோன் உண்டாகும்.



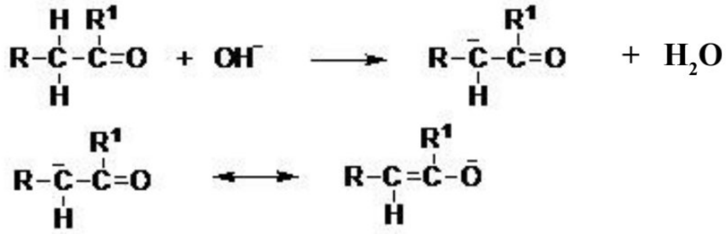
2,4 - இருநைத்திரோ பீனைல் ஐதரசோன்
(கடும் மஞ்சள் அல்லது செம்மஞ்சள் வீழ்படிவு)

இத்தாக்கம் மேலே காட்டப்பட்டுள்ளவாறு இருபடிகளில் நடைபெறும். கருநாட்டக் கூட்டலினால் முதலில் பெறப்படும் ஐதரொட்சி விளைவை தாக்க நிபந்தனைகளின் கீழ் வேறுபடுத்த முடியாது. மற்றும் நீரகற்றப்பட்டு இறுதி விளைவைக் கொடுக்கும். இத்தாக்கம் அல்டிகைட்டுக்கள் மற்றும் கீற்றோன்கள் என்பனவற்றை இனம் காணப் பயன்படுத்தப்படும்.

3.4.4 அல்டிகைட்டுக்களினதும் கீற்றோன்களினதும் தன்ஒடுக்கல் தாக்கம்

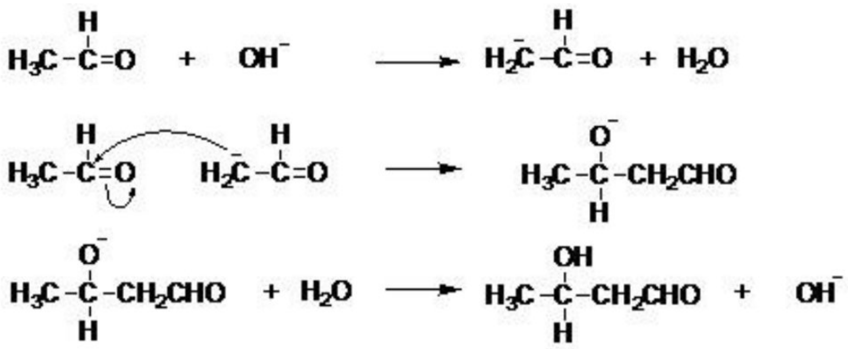
காபனைல் காபனிற்கு நேரடியாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ள காபனுக்கு இணைக்கப்பட்ட H அணுக்கள் $(\alpha - \mathrm{H})$ காபனைல் தொகுதியின் வன்மையான இலத்திரன் வழங்கும் தன்மையினால் அமிலத் தன்மையாக மாறும். இவ் $\alpha - \mathrm{H}$ ஆனது, புரோத்திரனாக இருப்பதால் காரத்தினால் அகற்றப்படும்.

இவ் $\alpha - H$ ஆனது காரத்தினால் புரோத்திரனாகச் சுருக்கப்பட்டிருக்கலாம். இவ்வாறு உருவாக்கப் படும் காபனனயன் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளவாறு பரிவினால் உறுதியாக்கப்படும்.

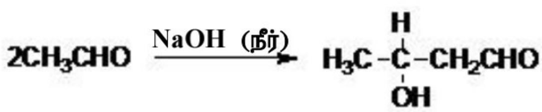


இக் காபனனயன் கருநாடியாகத் தொழிற்படக்கூடியது. மற்றும் இது அயனாக்கமடையாத கீற்றோன் மூலக்கூறின் காபனைல் தொகுதியின் காபன் அணுவைத் தாக்கும். ஆகையால் $\alpha - H$ ஐக் கொண்டுள்ள அல்டிகைட்டுக்களும் கீற்றோன்களும் கார ஊக்கிக்குரிய தன்ஒடுக்கல் தாக்கங்களில் ஈடுபடக்கூடியன.

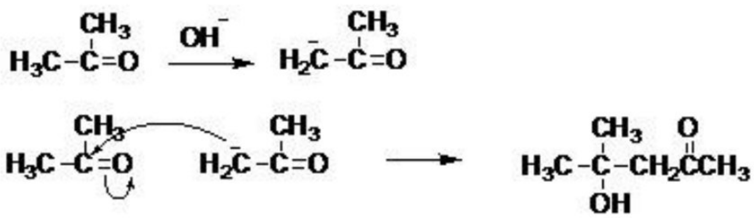
சில உதாரணங்களைப் பார்ப்போம்.



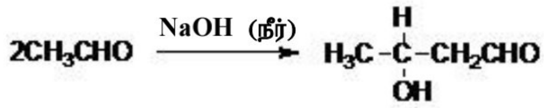
முழுத்தாக்கம் ஆனது,



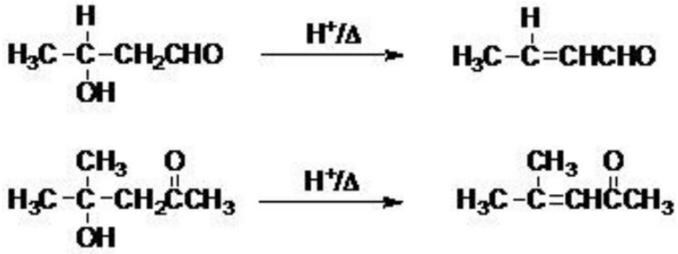
NaOH நீர்க்கரைசல் முன்னிலையில் அசற்றோனின் ஒடுங்கல் தாக்கம்



முழுத்தாக்கம் ஆனது,

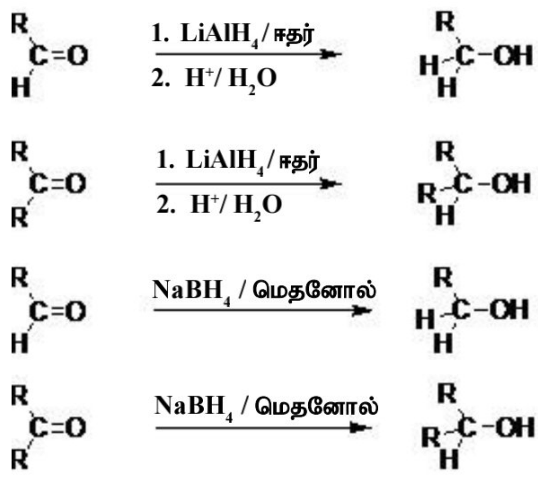


மேலே பெறப்பட்ட கூட்டல் விளைவுகளானது அமிலங்களுடன் வெப்பமேற்றும்போது இலகுவாக நீரகற்றலுக்குட்படும்.



3.4.5 இலித்தியம், அலுமினியம் ஐதரைட்டு ($LiAlH_4$) அல்லது சோடியம் போரோஐதரைட்டு($NaBH_4$) என்பனவற்றினால் அல்டிகைட்டுக்களையும் கீற்றோன்களையும் தாழ்த்தல்.

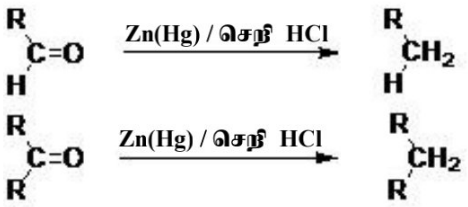
அல்டிகைட்டுக்கள் $LiAlH_4$ உடன் அல்லது $NaBH_4$ உடன் முதல் அற்ககோல்களாகத் தாழ்த்தப் படும். எனினும் கீற்றோன்கள் வழி அற்ககோல்களாகத் தாழ்த்தப்படும். இத் தாழ்த்தல் தாக்கங் களில் $LiAlH_4$ மற்றும் $NaBH_4$ இரண்டும் ஐதரைட்டு (H^-) அயனைக் கொடுக்கும். இவ் ஐதரைட்டு அயன் கருநாடியாகக் காபனைல் காபனுடன் தாக்கமடையும். எனவே இத் தாழ்த்தல் தாக்கங்கள், கருநாட்டக்கூட்டல் தாக்கங்களாகக் கருதப்படும்.



$LiAlH_4$ஐ நீர் அல்லது மெதனோல் முன்னிலையில் பயன்படுத்தும்போது தாக்குதன்மை கூடியது என்பதைக் குறிப்பிடவும்.

3.4.6 அல்டிகைட்டுக்கள் மற்றும் கீற்றோன்கள் என்பனவற்றை Zn(Hg) / செறி HCl இனால் தாழ்த்தல். (கிளமன்சனின் தாழ்த்தல் - Clemmenson)

இத்தாழ்த்தல் தாக்கத்தில் C=O கூட்டமானது மெதலீன் கூட்டமாகத் தாழ்த்தப்படும். இவ்வாறாக அல்டிகைட்டுக்கள் மற்றும் கீற்றோன்கள் இரண்டும் ஐதரோகாபன்களாக மாற்றப்படும்.

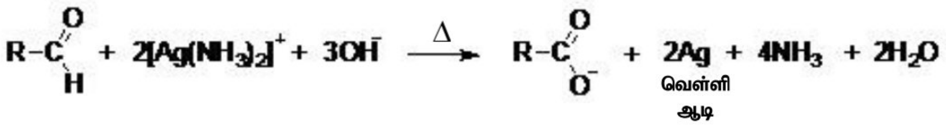


3.4.7 அல்டிகைட்டுக்களின் ஒட்சியேற்றம்

அல்டிகைட்டுக்கள், ஒட்சியேற்றும் கருவிகளான அமிலமாக்கப்பட்ட பொற்றாசியம் இருகுரோமேற்று, அல்லது அமிலமாக்கப்பட்ட குரோமிக் ஒட்சைட்டு அல்லது அமிலமாக்கப்பட்ட பொற்றாசியம் பரமங்கனேற்று மற்றும் மென் ஒட்சியேற்றும் கருவிகளான தொலனின் சோதனைப் பொருள் (Tollen's reagent), பீலிங்கின் கசைல் (Fehling solution) போன்றவற்றினால் காபொட்சிலிக் அமிலங்களாக ஒட்சியேற்றப்படும். அமில ஊடகத்தில் அல்டிகைட்டுக்கள் காபொட்சிலிக் அமிலங்களாக ஒட்சியேற்றப்படும். எனினும் தொலனினதும், பிலிங்கினதும் கரைசல்கள் காரமாதலால், விளைவு காபொட்சிலிக் அமிலத்தின் உப்பு ஆகும். இச்சோதனைப் பொருட்களுடன் கீற்றோன்கள் ஒட்சியேற்றத்திற்கு உட்படமாட்டாதன.

3.4.7.1 தொலனின் (Tollen) சோதனைப் பொருளினால் ஒட்சியேற்றல்.

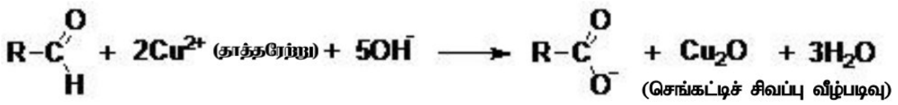
தொலனின் சோதனைப் பொருளானது, Ag^+ஐ $[Ag(NH_3)_2]^+$ என்ற அமைப்பில் கொண்டுள்ள கரைசலாகும். அல்டிகைட்டுக்களைக் காபொட்சிலிக் அமிலங்களாக ஒட்சியேற்றும்போது, Ag^+ அயன்கள் உலோக வெள்ளியாகத் தாழ்த்தப்பட்டுச் சோதனைக் குழாயில் வெள்ளி ஆடியைக் கொடுக்கும்.



தொலனின் சோதனைப் பொருளினால் அல்டிகைட்டுக்களை ஒட்சியேற்றல் அல்லது வெள்ளி ஆடிப் பரிசோதனை அல்டிகைட்டுக்களையும் கீற்றோன்களையும் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று வேறுபடுத்து வதற்குப் பயன்படுத்தப்படும்.

3.4.7.2 பீலிங்கின் (Fehling) கரைசலினால் ஒட்சியேற்றல்.

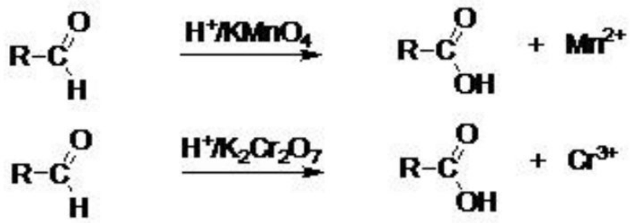
NaOH நீர்க்கரைசலிலுள்ள கொப்பர் (II) தாத்தரேற்று கரைசலானது பீலிங்கின் கரைசல் என்று அறியப்படும். இது கடும் நீலக்கரைசலாகும். இச் சோதனைப் பொருளினுள் சில துளிகள் அல்டிகைட்டைச் சேர்த்து வெப்பமேற்றும்போது, கரைசலின் நீலநிறம் படிப்படியாக அகற்றப்பட்டு, செங்கட்டிச் சிவப்பு நிற குப்பிரஸ் ஒட்சைட்டு வீழ்படிவு உண்டாகும்.



அல்டிகைட்டுக்கள் மற்றும் கீற்றோன்கள் என்பனவற்றை பீலிங்கின் கரைசலுடன் தாக்கமடைய விடுதனால் ஒன்றிலிருந்து ஒன்றை வேறுபடுத்தலாம்.

3.4.7.3 அமிலமாக்கப்பட்ட பொற்றாசியம் இருகுரோமேற்று அல்லது அமிலமாக்கப்பட்ட குரோமிக் ஒட்சைட்டு அல்லது அமிலமாக்கப்பட்ட பொற்றாசியம் பரமங்கனேற்று இனால் ஒட்சியேற்றல்.

அல்டிகைட்டுக்களை ஒட்சியேற்றும் கருவிகளான அமில பொற்றாசியம் இருகுரோமேற்று அல்லது அமில குரோமிக் ஒட்சைட்டு அல்லது அமில பொற்றாசியம் பரமங்கனேற்று உடன் தாக்கமடைய விடுவதால், அவை அதே காபன் எண்ணிக்கையுடைய காபொட்சிலிக் அமிலங்களாக ஒட்சியேற்றப் படும்.



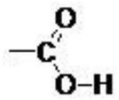
அல்டிகைட்டு முன்னிலையில் $H^+/KMnO_4$ இன் மென்சிவப்பு நிறம் நிறமற்றதாக மாறும். ஆயினும் $H^+/Cr_2O_7^{2-}$ இன் செம்மஞ்சள் நிறம் பச்சை நிறமாக மாறும். இச் சோதனைப் பொருட்களைப் பயன்படுத்தி அல்டிகைட்டுக்களையும் கீற்றோன்களையும் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று வேறுபடுத்தலாம்.

கீற்றோன்கள், C=O கூட்டத்திற்கு இணைக்கப்பட்ட H அணுவைப் கொண்டிருக்காதபடியால், அவை இவ் ஒட்சியேற்றும் கருவிகளுடன் ஒட்சியேற்றத்திற்கு உட்படமாட்டாதன.

ஆயினும் கீற்றோன்களை வன் ஒட்சியேற்றும் கருவிகள் போன்ற பொற்றாசியம் பரமங்கனேற்றுடன் வெப்பமேற்றும்போது ஒட்சியேற்றப்படலாம். இவ் ஒட்சியேற்றத்தின்போது காபன் - காபன் பிணைப்பு உடைவதன் விளைவாக கீற்றோன் பிளவு அடையும்.

3.5 காபொட்சிலிக் அமிலங்களின் கட்டமைப்புக்கள், இயல்புகள், தாக்கங்கள்

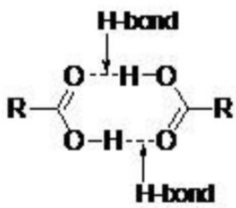
C=O மற்றும் OH கூட்டங்களைக் கொண்டிருக்கின்ற காபொட்சில் (COOH) கூட்டத்தை உடைய சேர்வைகள் காபொட்சிலிக் அமிலங்களாகும் (உரு 3.4). OH கூட்டங்களையுடைய வேறு சேதனச் சேர்வைகளிலும் பார்க்கக் காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் பொதுவாக அமிலத்தன்மை கூடியவையாகும். ஆனால் சாதாரண கனிப்பொருள் அமிலங்களிலும் மென்மையானவை.



உரு 3.4 காபொட்சில் கூட்டத்தின் கட்டமைப்பு

3.5.1 பௌதீக இயல்புகள்

காபொட்சில் கூட்டமானது முனைவுத் தன்மையுடைய தொழிற்படும் கூட்டமாகும். C=O மற்றும் OH கூட்டங்களின் முனைவாக்கத்தினால், இவை மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஐதரசன் பிணைப்புக் களை உருவாக்குகின்றன. காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் இரு பகுதிய கட்டமைப்புக்களை உருவாக்கக் கூடியன. இதில் காபொட்சிலிக் அமில மூலக்கூறுகள் ஐதரசன் பிணைப்புக்களால் சோடிகளாக இணைக்கப்பட்டுள்ளது (உரு 3.5).



உரு 3.5 H - பிணைப்பால் காபொட்சிலிக் அமிலங்களின் இரு பகுதியக் கட்டமைப்பு

இக் காரணங்களினால் காபொட்சிலிக் அமிலங்கள், அவற்றை ஒத்த சார் மூலக்கூற்றுத்திணிவுடைய அற்ககோல்கள், அல்டிகைட்டுக்கள் மற்றும் கீற்றோன்கள் என்பவற்றிலும் பார்க்க உயர் கொதிநிலை களைக் காட்டக்கூடியன (அட்டவணை 3.4).

அட்டவணை 3.4 ஒத்த சார் மூலக்கூற்றுத் திணிவுகளையுடைய சில காபொட்சிலிக் அமிலங்கள், அற்ககோல்கள், அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பன வற்றின் கொதிநிலைகள்.

சேர்வை	கட்டமைப்புச் சூத்திரம்	சார்மூலக்கூற்றுத் திணிவு	கொதிநிலை /^0C
மெதனொயிக் அமிலம்	HCO_2H	46	100
எதனோல்	CH_3CH_2OH	46	78
எதனல்	CH_3CHO	44	20
எதனொயிக் அமிலம்	CH_3COOH	60	118
1-புரொப்பனோல்	$CH_3CH_2CH_2OH$	60	97
2-புரொப்பனோல்	$(CH_3)_2CHOH$	60	83
புரொப்பனல்	CH_3CH_2CHO	58	49
புரொப்பனோன்	$(CH_3)_2C=O$	58	56
புரொப்பனொயிக் அமிலம்	$CH_3CH_2CO_2H$	74	141
1-பியூற்றனோல்	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	74	118
2-பியூற்றனோல்	$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	74	99
பியூற்றனல்	$CH_3CH_2CH_2CHO$	72	75
பியூற்றனோன்	$CH_3COCH_2CH_3$	72	80

காபொட்சில் கூட்டமானது நீருடன் H - பிணைப்புக்களை ஏற்படுத்தக்கூடியது. எனவே C_1 தொடக்கம் C_4 வரையிலான காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் நீரில் நன்றாகக் கரைவன. காபன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும்போது காபொட்சிலிக் அமிலங்களின் கரைதிறன் குறைகின்றன. அரோமற்றிக் காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் நீரில் கரையாதன. மற்றும் திண்மப் பளிங்குப் பதார்த்தங்களாக உள்ளன. அனேகமாக எல்லா காபொட்சிலிக் அமிலங்களும் சேதன கரைப்பான்களில் கரைகின்றன.

3.5.2 - COOH கூட்டத்தின் தாக்குதிறன் வகைகளை / மாதிரிகளை அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றின் >C=O கூட்டத்துடனும் மற்றும் அற்ககோல்கள், பீனோல்கள் என்பனவற்றின் - OH கூட்டத்துடனும் ஒப்பிடுதல்.

காபொட்சிலிக் அமிலத்தின் -OH கூட்டமும் அற்ககோல்கள், மாதிரி C - O பிணைப்பு மற்றும் O - H பிணைப்பு இரண்டும் பிளவுபடுதலுடன் சம்பந்தப்படும் தாக்கங்களில் ஈடுபடக்கூடியது.

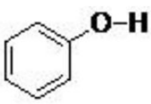
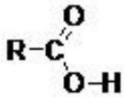
3.5.2.1 O-H பிணைப்பு பிளவுபடுதலுடன் ஈடுபடும் தாக்கங்கள்

காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் அமிலத்தன்மையானவை. எனவே அவை கார உலோகங்களான சோடியம், பொற்றாசியம், காரங்களான NaOH, KOH மற்றும் மூலங்களான Na_2CO_3, $NaHCO_3$ என்பனவற்றுடன் தாக்கமடையும்.

$$2\,RCOOH + 2\,Na \longrightarrow 2\,RCOO^-Na^+ + H_2$$
$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOO^-Na^+ + H_2O$$
$$2\,RCOOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,RCOO^-Na^+ + CO_2 + H_2O$$
$$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOO^-Na^+ + CO_2 + H_2O$$

அற்ககோல்கள், பீனோல்கள், காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் என்பனவற்றுடன் சோடியம், சோடியம் ஐதரொட்சைட்டு, சோடியம் காபனேற்று, சோடியம் இருகாபனேற்று என்பனவற்றின் தாக்கங்களை ஒப்பிடுதல். அட்டவணை 3.5 இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

அட்டவணை 3.5 அற்ககோல்கள், பீனோல்கள், காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் என்பனவற்றுடன் சோடியம், சோடியம் ஐதரொட்சைட்டு, சோடியம் காபனேற்று, சோடியம் இருகாபனேற்று இனது தாக்கங்கள்.

சேர்வை	தாக்கங்கள்		
	உலோக Na	NaOH (*aq*)	Na_2CO_3 (*aq*) அல்லது $NaHCO_3$(*aq*)
R-O-H	H_2 வாயு வெளியேறும். RO^- Na^+ உருவாகும்.	தாக்கமில்லை	தாக்கமில்லை
	H_2 வாயு வெளியேறும். $C_6H_5O^-$ Na^+ உருவாகும்.	NaOH (*aq*) இல் கரையும். $C_6H_5O^-$ Na^+ நீர்க்கரைசல் உருவாகும்.	தாக்கமில்லை
	H_2 வாயு வெளியேறும். $RCOO^-$ Na^+ நீர்க்கரைசல் உருவாகும்.	NaOH (*aq*) இல் கரையும். $RCOO^-$ Na^+ நீர்க்கரைசல் உருவாகும்.	CO_2 வாயு வெளியேறும். Na_2CO_3 (*aq*) அல்லது $NaHCO_3$(*aq*) இல் கரைந்து $RCOO^-$ Na^+ நீர்க்கரைசல் உருவாகும்.

இதிலிருந்து அற்ககோல்கள், பீனோல்கள் மற்றும் காபொட்சிலிக் அமிலங்களினது அமில வலிமைகளின் வேறுபாடு பின்வருமாறு:

அற்ககோல்கள் < பீனோல்கள் < காபொட்சிலிக் அமிலங்கள்

காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் நீர் ஊடகத்தில் பின்வருமாறு சமநிலையில் உள்ளன.

மேலே உள்ள சமநிலையின் சமநிலைப் புள்ளியானது பீனோல்களினால் அடையப்படும் ஒத்த சமநிலை சார்பாகக் கூடுதலாக வலது பக்கம் நோக்கி நகர்த்தப்படும். காபொட்சிலேற் அயன் காபொட்சிலிக் அமிலம் சார்பாக உறுதியாக்கப்படுவது பீனேற் அயன் பீனோல் சார்பாக உறுதி யாக்கப்படுவதிலும் கூடவாகும். பீனொக்சைட் அயன், பீனோல்கள் (உரு 3.2) மாதிரி காபொட்சிலேற் அயன், காபொட்சிலிக் அமிலம் இரண்டும் பரிவால் உறுதியாக்கப்படுகின்றன (உரு 3.6).

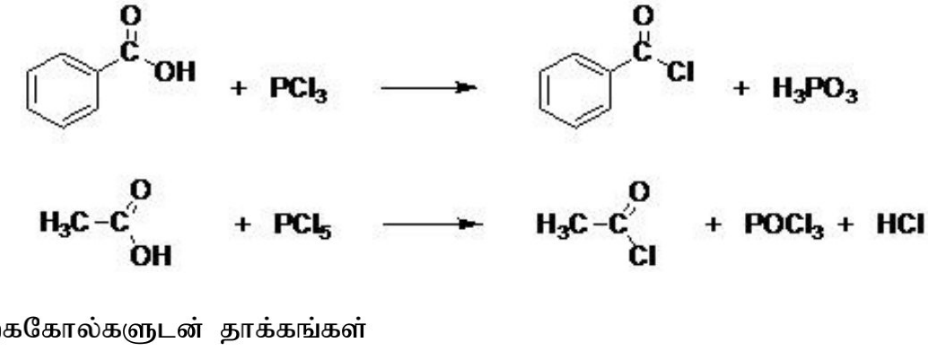
உரு 3.6 காபொட்சிலிக் அமிலம் காபொட்சிலேற் அனயன் என்பனவற்றின் பரிவுக் கட்டமைப்புக்கள்

காபொட்சிலேற் அனயன் பரிவால் உறுதியாக்கப்படுவது காபொட்சிலிக் அமிலம் பரிவால் உறுதி யாக்கப்படுவதிலும் கூடவாகும். ஏனெனில் அமிலம் மாதிரி அல்லாமல் அனயனின் பரிவுக் கட்டமைப்புக்களில் ஏற்றப்பிரிவு இல்லை என்பதாலாகும் (உரு 3.6).

பீனெக்சைட் அயனில் ஒட்சிசன் மற்றும் காபன் அணுக்களின் எதிரேற்றம் ஓரிடப்பாடற்றுக் காணப்படுவது போலல்லாது, இரு சமமான மின்னெதிர்த்தன்மை உடைய ஒட்சிசன் அணுக்களுக் கிடையே எதிரேற்றம் ஓரிடப்பாடற்றுக் காபொட்சிலேற் அயன் உறுதியாக்கப்படுவதால் காபொட்சிலிக் அமிலம் உயர் அமிலத்தன்மை உடையது என்னும் உண்மையை விளக்கலாம்.

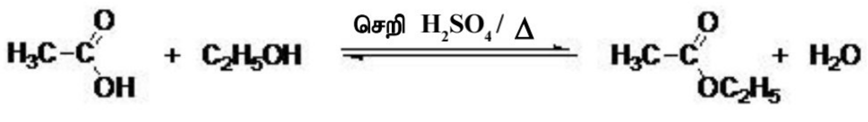
3.5.2.2 C-O பிணைப்பு பிளவுபடுதலுடன் ஈடுபடும் தாக்கங்கள்

(அ) காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் PCl_3 அல்லது PCl_5 உடன் தாக்கமடைந்து அதே காபன் எண்ணிக்கையுடைய காபொட்சிலிக் அமில குளோரைட்டுக்களைக் கொடுக்கின்றன.

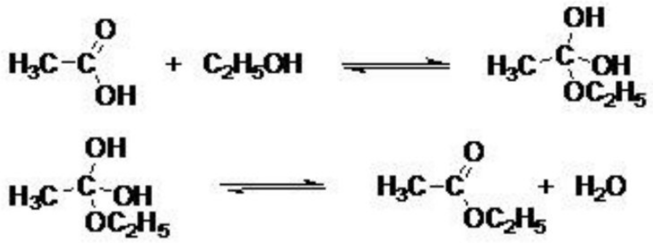


(ஆ) அற்ககோல்களுடன் தாக்கங்கள்

காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் அற்ககோல்களுடன் அமில ஊக்கி முன்னிலையில் தாக்கமடைந்து எசுத்தர்களைக் கொடுக்கின்றன.



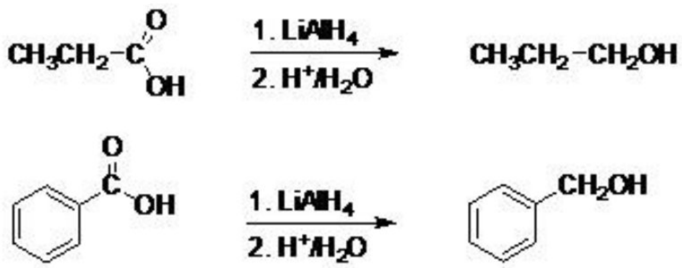
ஆயினும் மேலே உள்ள தாக்கமானது எளிய கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கம் போல் தோன்றினாலும் (OH, OC_2H_5 இனால் பிரதியீடு செய்யப்படல்) உண்மையாக முதலில் C_2H_5OH மூலக்கூறானது C=O இற்கு குறுக்கே கருநாட்டக் கூட்டலில் ஈடுபட்டு நான்முகிக்குரிய இடைநிலையைக் கொடுக்கும். தாக்கத்தின் அமில நிபந்தனைகளின் கீழ் இவ் இடைநிலை மூலக்கூறு இழந்து எசுத்தரைக் கொடுக்கும்.



குறிப்பு: தயவுசெய்து பகுதி 3.6 இலுள்ள கலந்துரையாடலைப் பார்க்கவும்.

3.5.2.3 $LiAlH_4$ உடன் காபொட்சிலிக் அமிலங்களின் தாழ்த்தல்

காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் வன் / சக்திவாய்ந்த தாழ்த்தும் கருவியான $LiAlH_4$ உடன் தாக்கமடைந்து அற்ககோல்களைக் கொடுக்கும். காபொட்சிலிக் அமிலங்களும் மற்றும் அவற்றின் அமிலப் பெறுதிகளும் $LiAlH_4$ இலும் வன்மை குறைந்த தாழ்த்தும் கருவியான $NaBH_4$ இனால் தாழ்த்தலுக்குட்படாது என்பதைக் குறிக்கவும்.

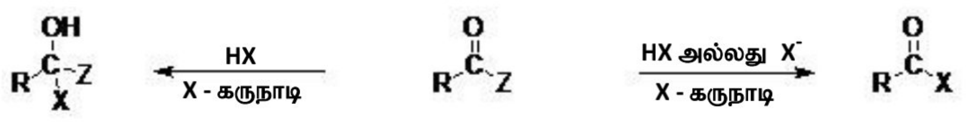


3.6 காபொட்சிலிக் அமிலப் பெறுதிகளின் தாக்கங்கள்

காபொட்சிலிக் அமிலப் பெறுதிகளினதும் மற்றும் காபொட்சிலிக் அமிலங்களினதும் தாக்கங்களை அதை ஒத்த அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றின் தாக்கங்களுடன் ஒப்பிடுமாறு அறிவுறுத்தப்பட்டுள்ளது.

அல்டிகைட்டுக்களினதும் கீற்றோன்களினதும் கருநாட்டக் கூட்டல்

காபொட்சிலிக் அமிலங்களினதும் அமிலப் பெறுதிகளினதும் கருநாட்டப் பிரதியீடு



Z = H; அல்டிகைட்

Z = அற்கைல் அல்லது
ஏரைல்:- கீற்றோன்

Z = OH; காபொட்சிலிக் அமிலம்

Z = Cl; அமில குளோரைட்

Z = OR; எசுத்தர்

Z = NH_2; ஏமைட்

உரு 3.7 அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றின் சிறப்பியல்பான தாக்கங்களை அதை ஒத்த காபொட்சிலிக் அமிலங்கள், அவற்றின் பெறுதிகள் என்பனவற்றின் தாக்கங்களுடன் ஒப்பிடுதல்.

அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றின் தாக்கங்களின் முக்கிய வேறுபாடு மாறுபட்டது. காபொட்சிலிக் அமிலப் பெறுதிகள், காபொட்சிலிக் அமிலங்கள் என்பனவற்றிலுள்ள Z கூட்டமானது வெளியேறும் கூட்டமாகத் தொழிற்படுகின்றது. அதாவது C - Z பிணைப்பின் பல்லினப் பகுப்பிற்குரிய பிளவு சம்பந்தப்படும் தாக்கங்களில் Z ஆனது பிணைப்பிலுள்ள ஒரு சோடி இலத்திரன்களுடன் வெளியேறும்.

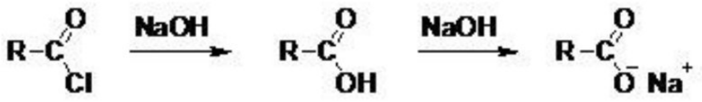
காபொட்சிலிக் அமிலங்களையும், அமிலப்பெறுதிகளையும் எடுத்தால் தாக்கத்தின் முதல் படி, கருநாடியானது அமிலங்கள், அமிலப் பெறுதிகள் என்பனவற்றின் காபனைல் காபனைத் தாக்கி, காபன், ஒட்சிசன் π - பிணைப்பை உடைத்து நான்முகிக்குரிய இடைநிலையைக் கொடுப்பதாகும். இதனைத் தொடர்ந்து Z ஆனது கார அல்லது நடுநிலை நிபந்தனைகளில் Z^- ஆகவும் அமில நிபந்தனைகளில் ZH ஆகவும் இழக்கப்படுவதால் காபன், ஒட்சிசன் இரட்டைப் பிணைப்பு மீள உருவாக்கப்படும்.

இவ்வாறாக காபன் அணு முக்கோண கேத்திர கணித வடிவத்தை (தள முக்கோணி கேத்திர கணித வடிவம்) மீண்டும் அடையும். பூரண தாக்கத்தில் கருநாடியினால் Z பிரதியிடப்படும். அல்டிகைட்டுக்கள், கீற்றோன்கள் என்பனவற்றின் H, அற்கைல், ஏரைல் தொகுதிகள் வெளியேறும் தொகுதிகளாக நடந்து கொள்ள முடியாதாகையால், இத்தாக்கப் பாதை கிடைக்கப் பெறமாட்டாது.

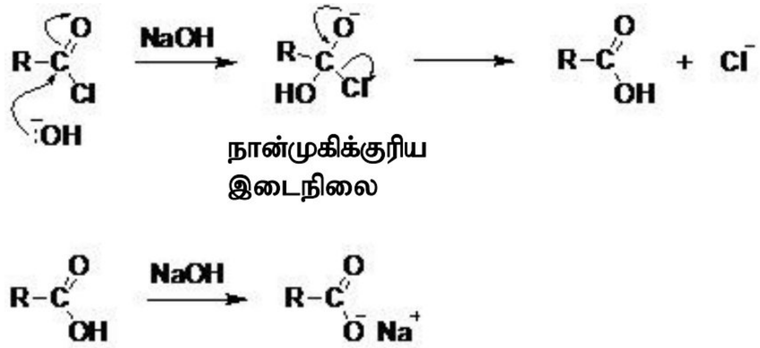
3.6.1 அமில குளோரைட்டுக்களின் தாக்கங்கள்

3.6.1.1 சோடியம் ஐதரொட்சைட்டு நீர்க்கரைசலுடன் தாக்கம்

அமில குளோரைட்டுக்கள் சோடியம் ஐதரொட்சைட்டு நீர்க்கரைசலுடன் தாக்கமடைந்து அதை ஒத்த காபொட்சிலிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கும். இது மேலதிக NaOH உடன் தாக்கமடைந்து அவற்றின் சோடியம் உப்பைக் கொடுக்கும்.



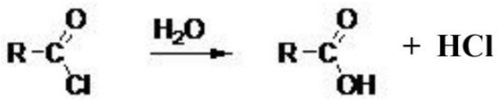
இத்தாக்கத்தின் பொறிமுறை பின்வருமாறு:



மேலுள்ள தாக்கத்தில் OH^- கருநாடியாகும் மற்றும் Cl^- வெளியேறும் தொகுதியாகும்.

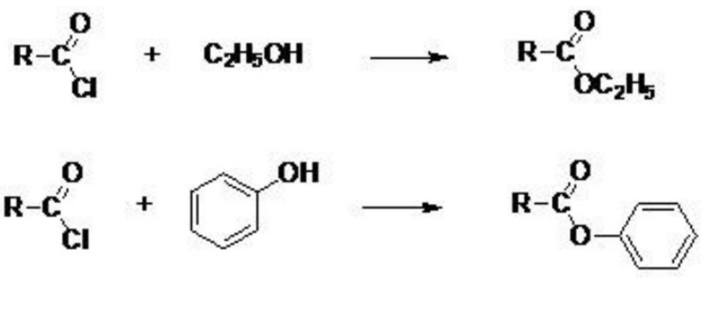
3.6.1.2 நீருடன் தாக்கம்

அமில குளோரைட்டுக்கள் நீருடன் மேலேயுள்ள தாக்கப் பொறிமுறை மாதிரித் தாக்கமடைந்து அதை ஒத்த காபொட்சிலிக் அமிலங்களைக் கொடுக்கும்.



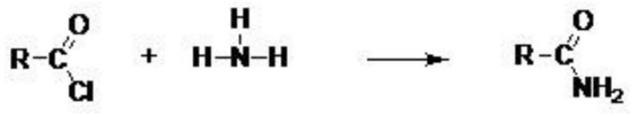
3.6.1.3 அற்ககோல்கள், பீனோல்கள் என்பனவற்றுடன் தாக்கம்

அமில குளோரைட்டுக்கள் அற்ககோல்கள், பீனோல்கள் என்பனவற்றுடன் தாக்கமடைந்து முறையே அற்கைல் எசுத்தர்கள், பீனைல் எசுத்தர்கள் என்பனவற்றை உண்டாக்குகின்றன.

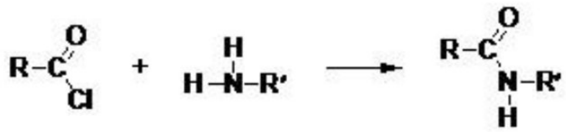


3.6.1.4 அமோனியா மற்றும் முதல் அமைன்கள் என்பனவற்றுடன் தாக்கங்கள்

அமில குளோரைட்டுக்கள் அமோயாவுடன் தாக்கமடைந்து முதல் ஏமைட்டுக்களை உண்டாக்கு கின்றன.



அமில குளோரைட்டுக்கள் முதல் அமைன்களுடன் தாக்கமடைந்து வழி ஏமைட்டுக்களை உண்டாக்குகின்றன.

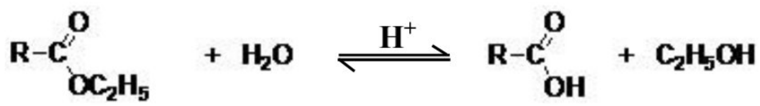


குறிப்பு: ஏமைட்டுக்களில் இரு H அணுக்கள் N அணுவிற்கு இணைக்கப்படும் பொழுது முதல் ஏமைட்டுக்கள் என வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. முதல் ஏமைட்டுக்களில் H அணுவானது அற்கைன் தொகுதியினால் பிரதியீடு செய்யப்படும் பொழுது, இது வழி ஏமைட்டுக்களாகவும் மற்றும் இரு H அணுக்களும் இரு அற்கைல் தொகுதிகளினால் பிரதியீடு செய்யப்படும் பொழுது, இது புடை ஏமைட்டுக்களாகவும் வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

3.6.2 எசுத்தர்களின் தாக்கங்கள்

3.6.2.1 ஐதான கனிப்பொருள் அமிலங்களுடன் தாக்கங்கள்

எசுத்தர்கள் ஐதான கனிப்பொருள் அமிலங்களுடன் தாக்கமடைந்து அதை ஒத்த காபொட்சிலிக் அமிலங்களையும் அற்ககோல்களையும் விளைவுகளாகக் கொடுக்கின்றன. இத் தாக்கத்தில் நீர் கருநாடியாகத் தொழிற்படுகின்றது. மற்றும் எசுத்தர்கள் நீர்ப்பகுப்பிற்குள்ளாகின்றன. இத் தாக்கம் பகுதி 3.5.2.2 (b) இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளவாறு எசுத்தர்கள் உருவாகும்போது சம்பந்தப்படும் அதே நான்முகிக்குரிய இடைநிலை ஊடாகச் செல்கிறது.



3.6.2.2 NaOH நீர்க்கரைசலுடன் தாக்கம்

எசுத்தர்கள் NaOH நீர்க்கரைசலுடன் தாக்கமடையும் பொழுது அதை ஒத்த காபொட்சிலிக் அமிலங்களின் சோடியம் உப்புக்களையும் அற்ககோல்களையும் உண்டாக்குகின்றன. இத் தாக்கத்தின் பொறிமுறையானது அமில குளோரைட்டுக்களிற்கும் NaOH இற்குமான தாக்கப் பொறிமுறையை (பகுதி 3.6.1.1) ஒத்ததாக உள்ளது.

3.6.2.3 கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருளுடன் தாக்கம்

எசுத்தர்கள் கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருட்களுடன் புடை அற்ககோல்களைக் கொடுக்கின்றன. இத்தாக்கத்தில் எசுத்தரானது முதலில் கீற்றோனாக மாற்றப்படும். பின்பு இது உடனடியாக மீண்டும் கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருளுடன் தாக்கமடையும். விளைவை நீர்ப்பகுக்கும்போது புடை அற்ககோல் விளைவாகப் பெறப்படும்.

கீற்றோன்கள் கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருளுடன் எசுத்தர்களிலும் விரைவாகத் தாக்க மடைவதால், இத்தாக்கத்தை கீற்றோன் நிலையில் நிற்பாட்டுவது சாதகமானதல்ல என்பதைக் குறிப்பிடவும்.

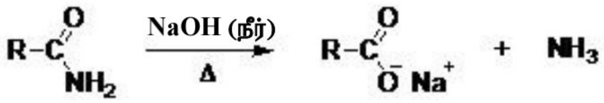
3.6.2.4 $LiAlH_4$ ஆல் தாழ்த்தல்

எசுத்தர்கள் $LiAlH_4$ உடன் தாக்கமடையும். மற்றும் தாழ்த்தலுக்குட்பட்டு அற்ககோல்களைக் கொடுக்கும்.

3.6.3 ஏமைட்டுக்களின் தாக்கங்கள்

3.6.3.1 சோடியம் ஐதரொட்சைட்டு நீர்க்கரைசலுடன் தாக்கம்

ஏமைட்டுக்களை NaOH நீர்க்கரைசலுடன் சூடாக்கும்போது NH_3 வாயு வெளியேற்றத்துடன் அவற்றை ஒத்த காபொட்சிலிக் அமிலங்களின் சோடியம் உப்புக்களையும் கொடுக்கின்றன.



3.6.3.2 $LiAlH_4$ உடன் தாழ்த்தல்

முதல் ஏமைட்டுக்கள் $LiAlH_4$ உடன் அவற்றை ஒத்த முதல் அமைன்களாகத் தாழ்த்தப்படுகின்றன.