

## UNIT III

2 MARKS

1. What is meant by carbonyl polarisation?
2. Give two tests of identify acetaldehyde?
3. In what properties does not acetaldehyde resemble acetone?
4. Write short on acidity of alpha hydrogen?
5. Kneovenagel reaction?
6. Write down benzoin condensation?
7. What is meant by reformatsky reaction?
8. Define keto - enol tautomerism?
9. What is amido - imide tautomerism?
10. Write nitro – acinitro tautomerism?

5 MARK

1. Explain the reactivity of carbonyl group?
2. Discuss the mechanism of aldol condensation?
3. Explain with an illustration cannizaro reaction?
4. How are tautomers identified?

10 MARK

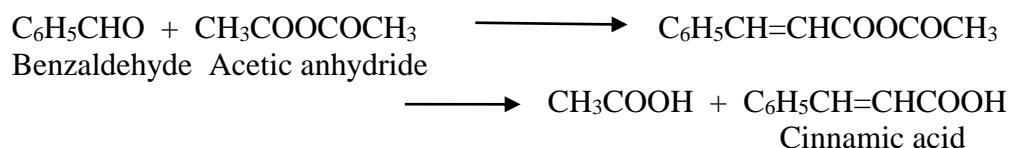
1. Discuss the preparation and properties of aldehyde and ketone?
2. Explain
  - i. Perkin reaction
  - ii. Claisen reaction
3. Give an account of tautomerism.

### Unit – 3

#### Carbonyl compounds and Tautomerism

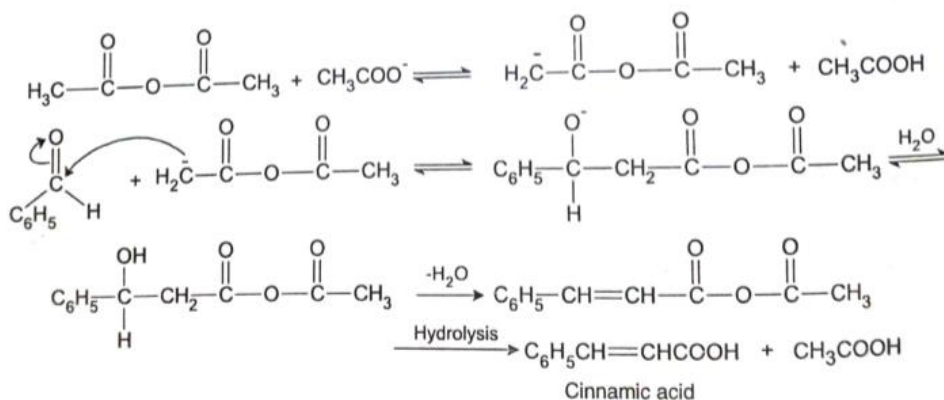
##### PERKIN CONDENSATION:

- When benzaldehyde is heated with an aliphatic acid anhydride containing two  $\alpha$ -hydrogen atoms in the presence of the sodium salt of the acid condensation takes place to form an  $\alpha$ -unsaturated acid. This reaction is known as perkin reaction.
  1. Only aromatic aldehydes are used in perkin reaction .
  2. Perkin reaction proceeds more rapidly when the aromatic aldehyde contains halogen atom or a nitro group in the ring.
  3. Methyl substituents present in the ortho position slow down the reaction.
- Benzaldehyde reacts with acetic anhydride in presence of sodium acetate to give cinnamic acid.



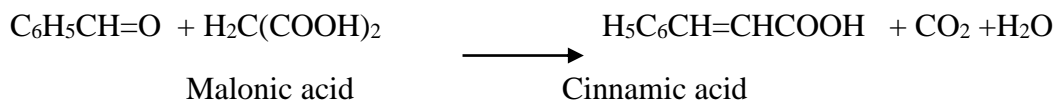
### MECHANISM:

1. The  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ion produced by sodium acetate acts as basic catalyst. It removes the  $\alpha$ -hydrogen from the aliphatic anhydride to form the carbanion I.
2. The carbanion I adds to the carbonyl group of the aromatic aldehyde to form an intermediate II.
3. The intermediate II after protonation forms an aldol like product III.
4. In this product III, internal proton transfer occurs leading to the elimination of a water molecule to form an  $\alpha,\beta$ -unsaturated mixed anhydride IV.
5. Hydrolysis of the unsaturated mixed anhydride gives cinnamic acid V.



### KNOEVENAGEL REACTION:

- This is the reaction between an aldehyde and compound with active methylene groups in the presence of an organic base.
- This is an aldol type of condensation reaction. Compound like acetoacetic ester, cyanoacetic ester, malonic ester and 1,3-carbonyl compounds containing reactive methylene group react with aldehyde. Pyridine is usually used as the catalyst.
- Acetaldehyde reacts with malonic ester to give crotonic acid.
- Benzaldehyde undergoes Knoevenagel condensation. It reacts with malonic acid in ethanolic ammonia to form cinnamic acid.

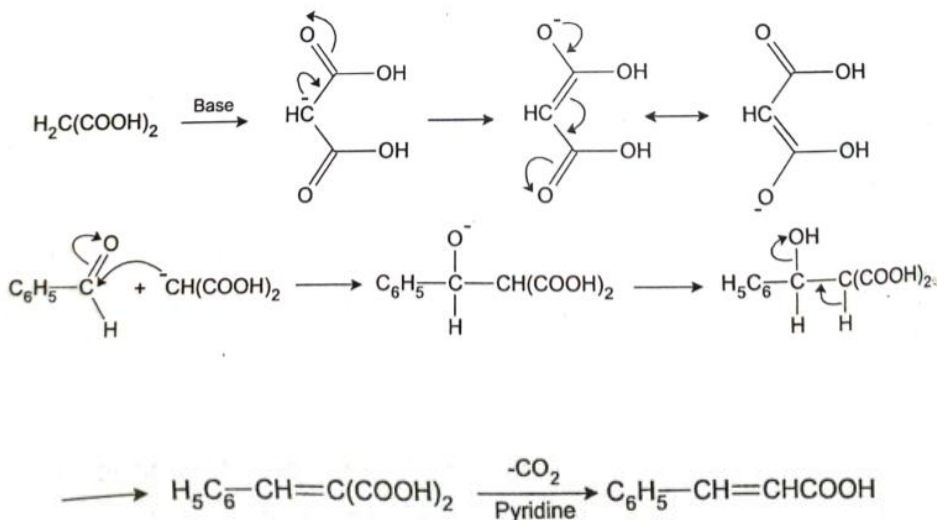


- This reaction is also known as Knoevenagel condensation.

### MECHANISM:

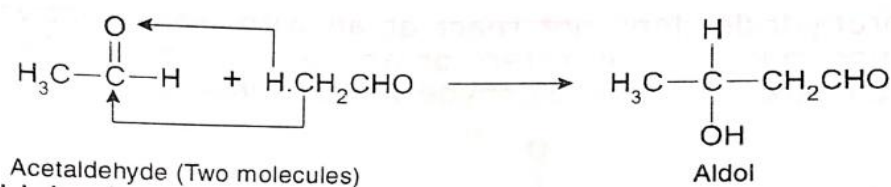
The mechanism is similar to the aldol condensation.

1. The base removes a proton from the reactive methylene group to form the carbanion I.
2. The carbanion I attacks the carbonyl carbon of the aldehyde to form anion II.
3. The protonated base reacts with the anion II to form hydroxy compound III.
4. The hydroxy compound eliminates a water molecule to give the unsaturated ester IV.
5. The unsaturated ester on hydrolysis gives the unsaturated acid.

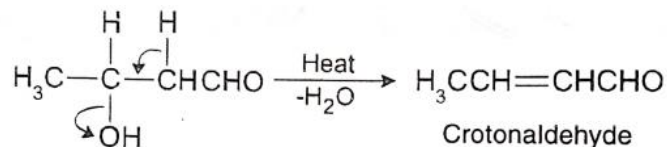


## ALDOL CONDENSATION

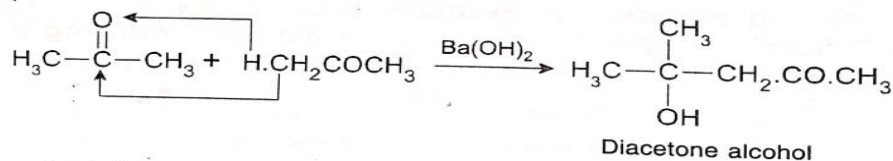
- Two molecules of acetaldehyde condense in the presence of a dilute alkali, potassium carbonate or hydrochloric acid, to give a syrupy liquid known as aldol.



- On heating aldols eliminate water to form unsaturated compounds. Aldol on heating gives crotonaldehyde.

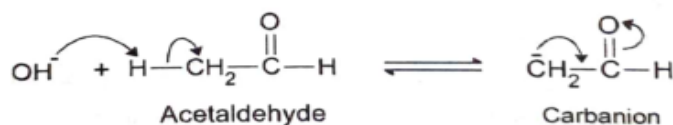


- In presence of barium hydroxide, acetone gives diacetone alcohol by a similar aldol condensation.

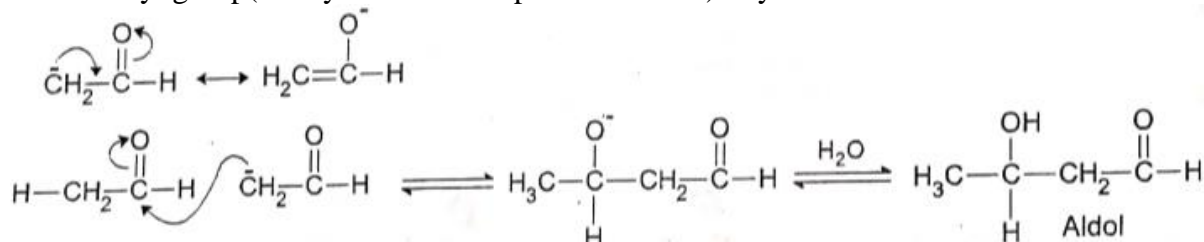


## MECHANISM OF ALDOL CONDENSATION

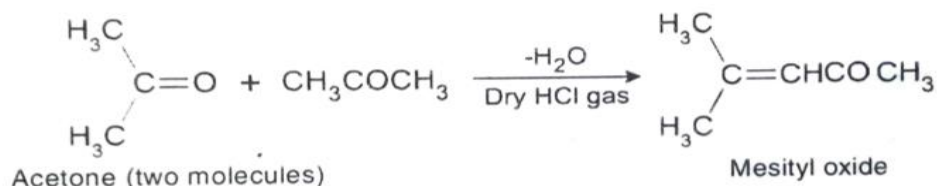
- Aldol condensation takes place between two aldehydes or ketones that contain at least one hydrogen atom attached to the carbon  $\alpha$ -to the carbonyl group.
  1. Formation of carbanion (negatively charged carbon) and
  2. Reaction of the carbanion with the carbonyl compound.
- The formation of carbanion takes place by the reaction of the base with the aldehyde or ketone at the  $\alpha$ -hydrogen.



- This carbanion can stabilize itself by resonance and hence is stable enough to attack the carbonyl group (as any other nucleophile will react) to yield aldol.

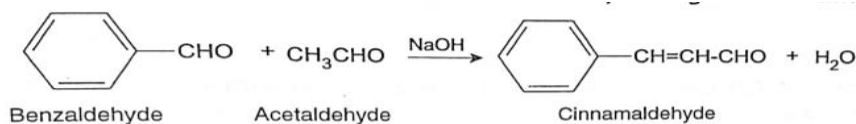


- Aldol condensation is a general reaction and both with aldehydes and ketones. It can also be catalysed by acids.

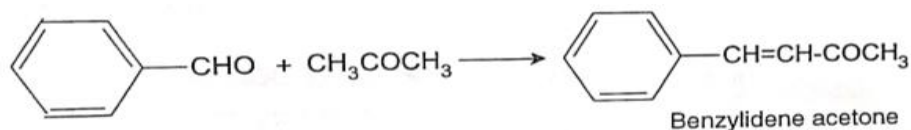


## CLAISEN REACTION: (also known as the claisen-schmidt reaction)

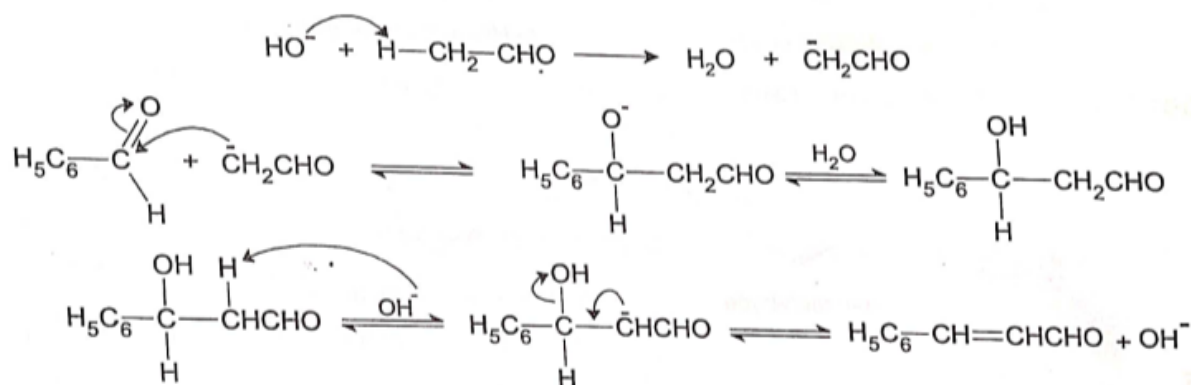
- Benzaldehyde, in the presence of dilute alkali, condense with aliphatic aldehyde or ketones containing  $\alpha$ -hydrogen, e.g., with acetaldehyde it give cinnamaldehyde.



- With acetone it gives benzylidene-acetone .

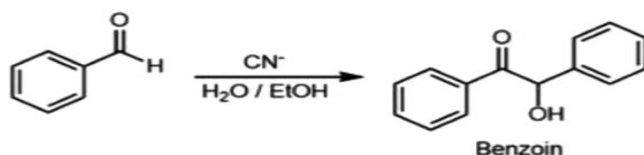


### MECHANISM



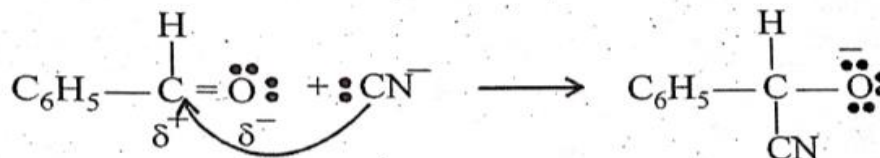
### BENZOIN CONDENSATION:

- When benzaldehyde is heated with aqueous- ethanolic NaCN or KCN, it dimerizes to form an  $\alpha$ -hydroxy ketone called benzoin.
- This reaction involving self-condensation of an aromatic aldehyde in the presence of  $\text{CN}^-$  anion as catalyst, is referred to as benzoin condensation.

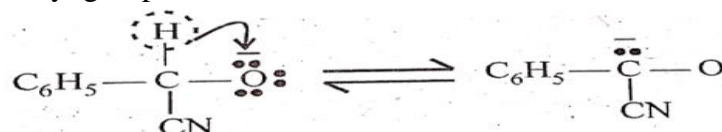


### MECHANISM

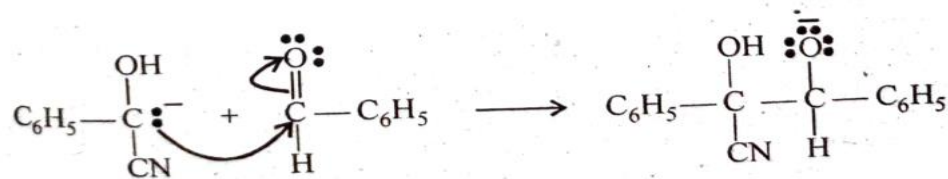
- Nucleophilic addition of a cyanide anion to the carbonyl carbon.



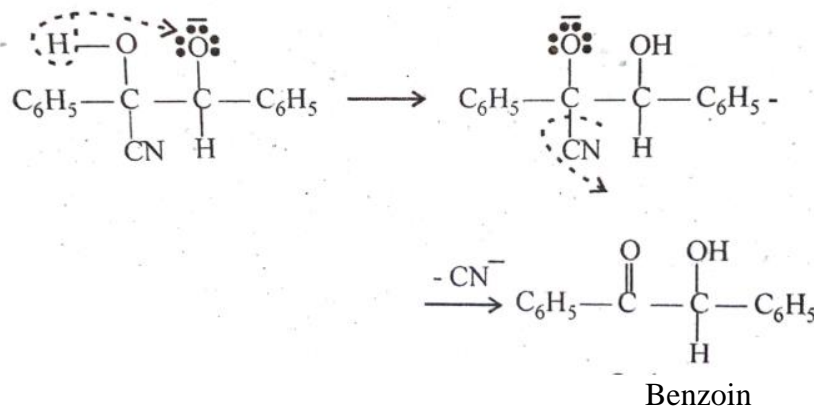
- The CN group acidifies the former aldehyde H atom which migrate to the former carbonyl group.



- The resonance stabilised carbanion adds to the carbonyl carbon of another molecule of benzaldehyde.

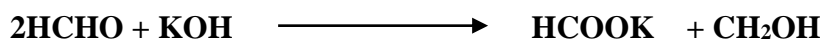


- iv. The migration of the proton of OH to the oxygen accompanied by abstraction of cyanide anion, forms benzoin.



### CANNIZARO REACTION:

- Aldehydes having no  $\alpha$ -hydrogen atom when treated with concentrated solution of alkali (50% NaOH or KOH) undergo self oxidation and reduction forming the corresponding acid and alcohol. This reaction is known as cannizaro reaction.

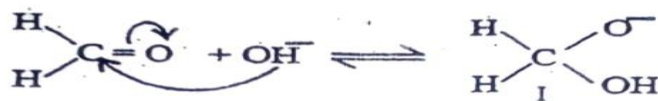


Formaldehyde potassium formate methyl alcohol

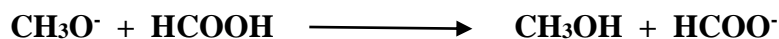


### MECHANISM

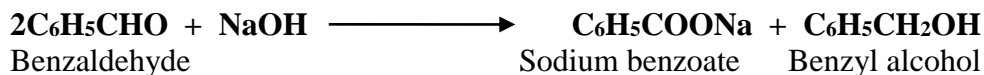
- Nucleophilic addition of hydroxyl ion ( $\text{OH}^-$ ) on the carbonyl group gives complex anion I.
- The anion I transfers a hydride ( $\text{H}^-$ ) ion to another molecule of formaldehyde reducing it to methoxide ion ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) while the anion I itself is oxidised to formic acid.



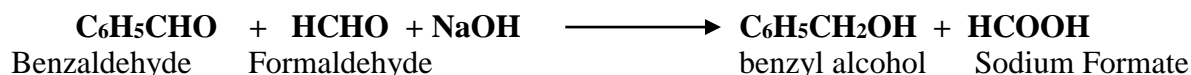
- We get  $\text{CH}_3\text{O}^-$  and  $\text{HCOOH}$ . The resulting methoxide ion and formic acid exchange a proton to form the methyl alcohol and formate ion.



- Benzaldehyde on treatment with NaOH, does not give a resin but undergo cannizaro reaction.



- The cannizaro reaction can also take place between two different aldehyde and is know as '**Crossed Cannizaro**' reaction.

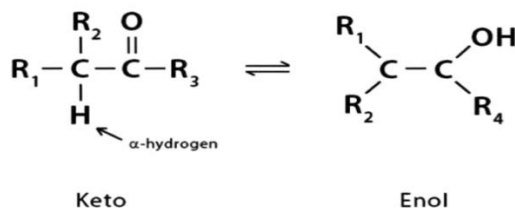


## TAUTOMERISM

- This is a type of isomerism in which the isomers are inter-convertible under normal condition. (tauto – same : meros – part), A tautomeric substance is a mixture of two mutually inter – convertible isomers called tautomers.

## KETO – ENOL TAUTOMERISM

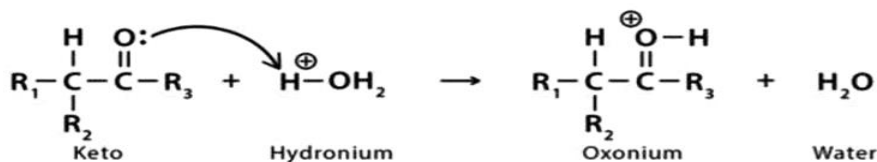
- When a methylene group is attached to two carbonyl groups, the hydrogen atom migrates to one or other carbonyl group.
- This type of tautomeris is called the keto-enol tautomerism. In this tautomerism a hydrogen atom migrates from a carbon atom to oxygen atom.



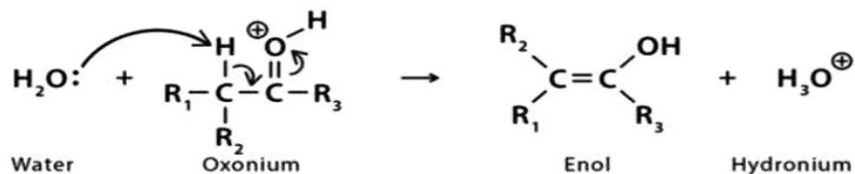
## MECHANISM

### 1. Acid catalysed mechanism:

Step-1: protonation of the carbonyl

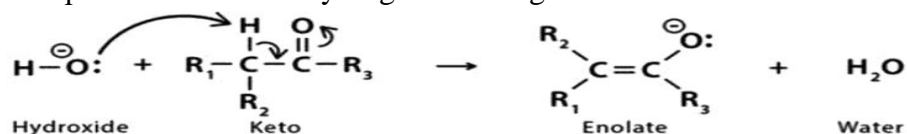


Step-2 : Deprotonation of the  $\alpha$ -hydrogen and formation of the enol

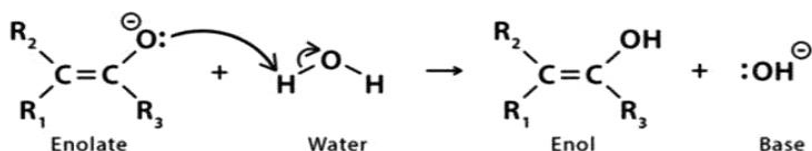


## 2. Base catalysed mechanism:

Step-1: Deprotonation of the  $\alpha$ -hydrogen resulting in the enolate

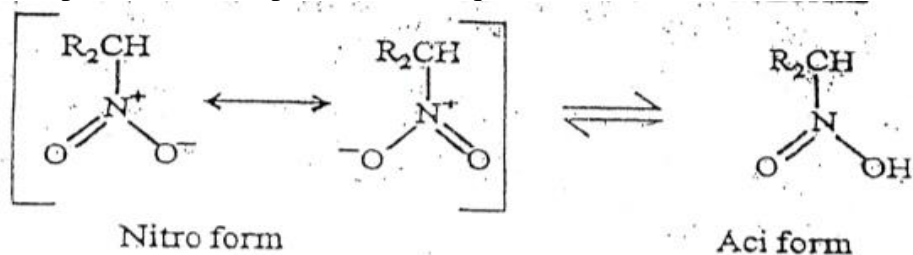


Step -2 : protonation of the enolate gives the enol



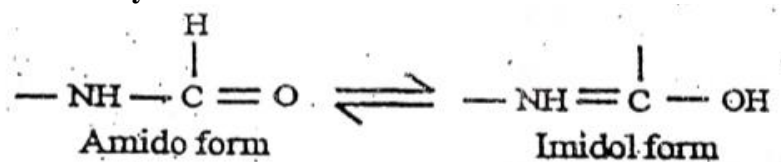
## Nitro Acinitro tautomerism:

- Aliphatic nitro compounds are in equilibrium with aciforms.



- The nitro form is much more stable than the aci form in sharp contrast to the parallel case of nitroso-oxime tautomerism, undoubtedly because the nitro form has resonance not found in the nitroso case.

## Amido-imidol system:



## ALDEHYDE AND KETONE

- Aldehyde and ketone have the general formula  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ . The characteristic group of aldehyde is  $-\text{CHO}$  or  $-\text{CH}=\text{O}$  and this group occurs only at the end of the chain.

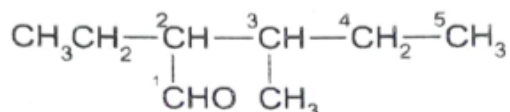


- The characteristic group of ketones is  $>C=O$  which cannot occur at the end of the chain as each of the two valencies is jointed to a carbon atom.

## NOMENCLATURE

### Aldehyde

- The general formula of the aldehyde is  $RCHO$ . To give a correct name to higher members of the family, a longest chain containing the aldehyde group is selected as the parent hydrocarbon. If the aldehydic group is the only function group present in the compound.



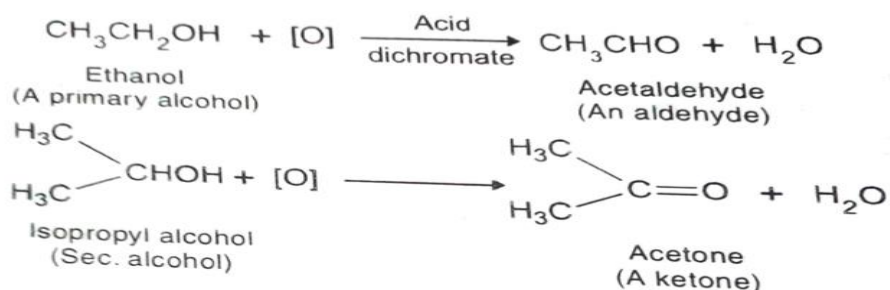
### Ketone

- The general formula for ketones is  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$
- When the two alkyl groups are the same, the ketone is termed a simple ketone while another with two different alkyl groups is termed a mixed ketone.
- The lower members are commonly named according to the alkyl groups attached to the ketonic group.

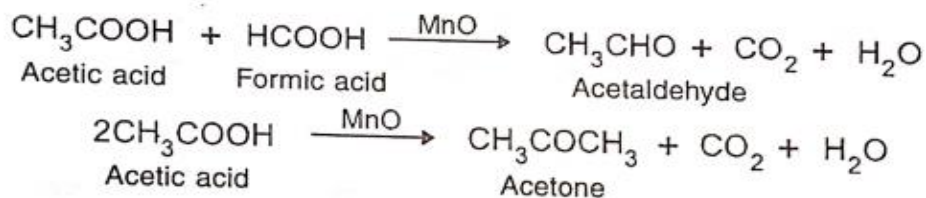
## PREPARATION OF ALDEHYDE AND KETONE

### 1. Oxidation of alcohol with acid dichromate:

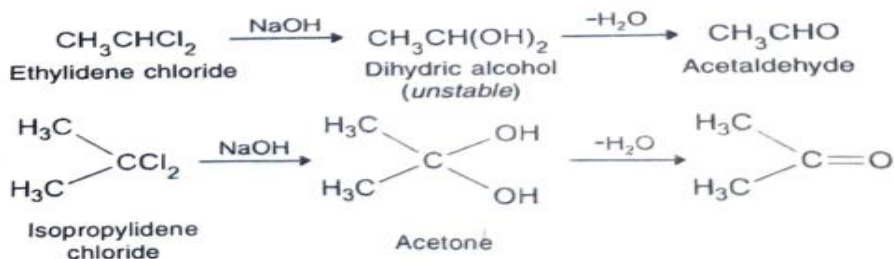
- Primary alcohol give aldehyde and secondary alcohol give ketone.



### 2. The vapours of fatty acid over manganous oxides as catalyst at 570 K:



### 3. By hydrolysis of alkylidene halides:



## PROPERTIES OF ALDEHYDE AND KETONE:

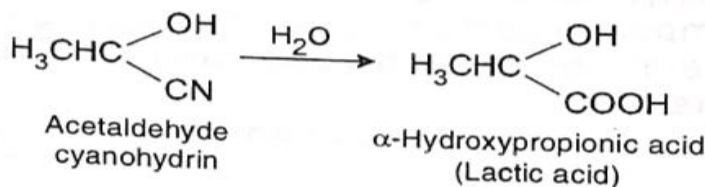
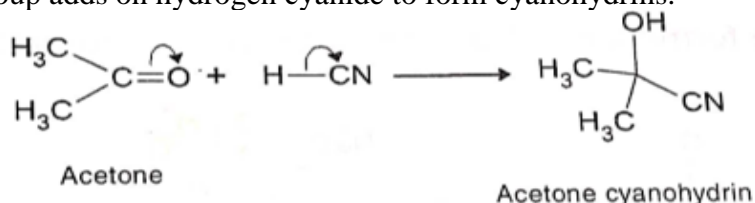
### Physical properties:

- Lower aldehyde and ketones are colorless volatile liquids, higher aldehyde and ketone are solids.
- Lower aldehyde is unpleasant smell and ketone have a pleasant odour, higher aldehyde have a fruity odour.
- Formaldehyde, acetaldehyde and acetone are freely soluble in water. Acetone and other ketone are very good solvents.

### Chemical properties:

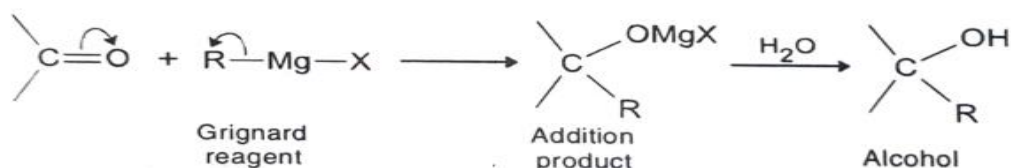
#### 1. Addition of hydrocyanic acid:

- When treated with sodium cyanide and dilute sulphuric acid the carbonyl group adds on hydrogen cyanide to form cyanohydrins.



#### 2. Addition of Grignard reagent:

- The carbonyl group adds on Grignard reagent to yield an addition product on hydrolysis, give an alcohol.



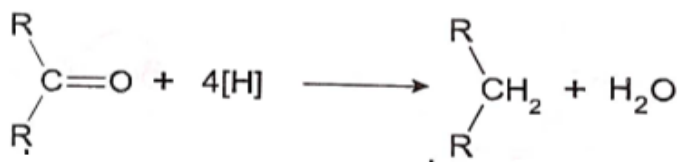
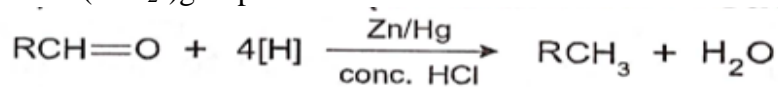
3. **With thioalcohols(mercaptan):**

- Aldehyde and ketones condense with mercaptans to form mercaptal or mercaptol respectively.

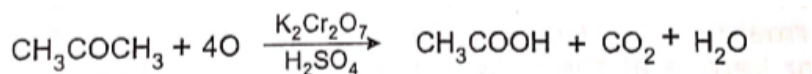
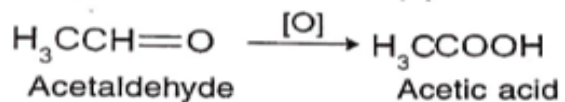


4. **Reduction:**

- With conc.HCl acid and Zn/Hg the  $>\text{C}=\text{O}$  group is reduced to a methylene ( $-\text{CH}_2-$ )group.



5. **Oxidation:**



## UNIT IV

2 marks

1. Why p-chlorobenzene acid is more acidic than benzoic acid.
2. Arrange the following in the order of increasing acidity.  
i) Benzoic acid ii) p-toluic acid iii) p-nitrobenzoic acid
3. How will you convert malonic acid to adipic acid.
4. What happens when ethyl acetoacetic ester is reduced with  $\text{LiAlH}_4$
5. Write down the uses of citric acid.
6. Write any two preparations for succinic acid.
7. Give the structure of carboxylate anion.
8. Write down the Hammett equation.
9. Give the properties of oxalic acid.
10. Write down the characteristics of reactive methylene group.

5 Marks.

1. Explain Hammett equation.
2. Discuss the reactions of monocarboxylic acids.
3. Describe adipic acid.
4. Give the preparation and properties of citric acid.

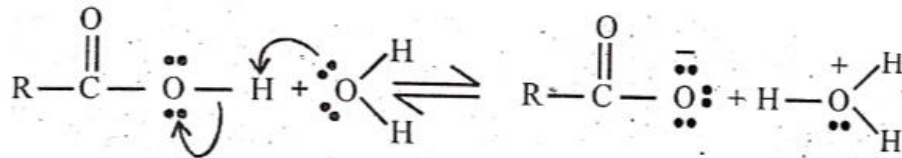
10 Marks

1. How do the substituents affect the acid strength of benzoic acid.
2. Discuss the synthetic uses of acetoacetic ester.
3. Give an account on the synthetic uses of malonic ester.

## CARBOXYLIC ACIDS

### Acidity of carboxylic acids :

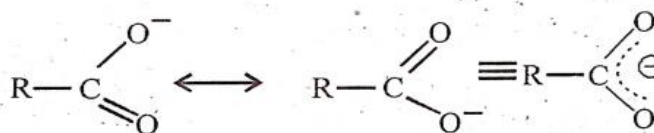
- In an aqueous solution, molecule of these acids with water molecule to form carboxylate ions and hydronium ions.



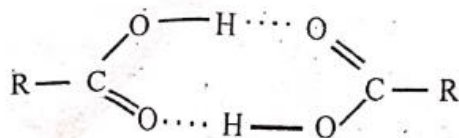
- The most simple carboxylic acids are only slightly ionised in water and these are fairly weak acids.
- A one molar solution of acetic acid is ionised only to about 0.5% at room temperature while a strong acid like HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is almost completely ionised. Evidently water molecule are not very strong proton acceptors in relation to carboxylic acids, which are relatively weak proton donors.

### Structure of Carboxylic acid and Carboxylate ion

- The carboxylic acid and the carboxylate ion are considered to be resonance hybrids.



- The negative charge is evenly distributed over both oxygen atoms.
- Due to resonance in acid molecule C=O bond will have some single bond character and C-OH bond will have some double bond character.
- So the length of C=O is greater than that of 'CO' in ketone. Similarly C-OH bond is shorter than C-OH bond in alcohols. This is the reason why the 'CO' in COOH is not as reactive as ketones.
- The carboxylic acids are highly associated in solution and in liquid state. There is resonance in the acid molecule as indicated earlier. Because of these reasons the 'OH' in 'COOH' does not show all the reactions shown by 'OH' group in alcohols.



## HAMMET EQUATION:

- It is the linear free energy relationship which describes the effect of polar factors I and R on reactivity in aromatic compounds.

### Equation :

There are two forms of Hammett equation. They are

i.  $\log \frac{K}{K_0} = \alpha \rho$

ii.  $\log \frac{k}{k_0} = \alpha \rho$

### Application :

- Hammett equation deals with only mono substituted benzenes, that too to substituents m- and p to the reaction site only.

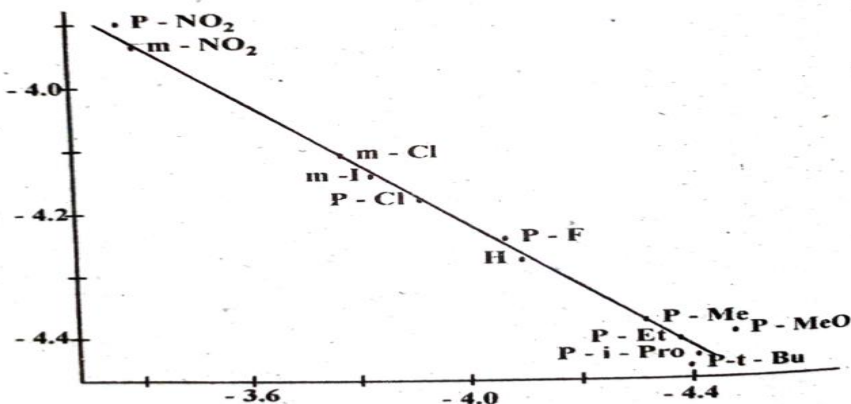
### Explanation :

- The hydrolysis of ethyl benzoate and that of m- and p – substituted ethyl benzoates. This is considered to be a **specific reaction**. Any specific reaction there will be a set of rate constants or equilibrium constants. This set is called **reactions series**.
- Let K be a set of ionisation constant of m- and p- substituted benzoic acids. Let K' be a set of ionisation constants of m- and p- substituted phenyl acetic acids.
- If log K' values are plotted as ordinate against log K value as abscissae, we get straight line. This line is given by the equation.

$$\log K' = \rho \log K + C \quad (1)$$

- Here  $\rho$  is the slope of the line and C is the intercept. We can consider an unsubstituted benzoic acid as a special case in which the substituent is H, then the equation ,

$$\log K'_0 = \rho \log K_0 + C \quad (2)$$



Subtracting (2) from (1)

$$\log \left( \frac{K'}{K'_0} \right) = \log \left( \frac{K}{K_0} \right)$$

- In a similar way different reaction series can be related to one another. Hammett chose the ionisation of substituted benzoic acids in water at 25°C as the standard reaction as many of these ionisation constants have been measured with great accuracy. Hammett defined a new constant is

$$\alpha = \log \frac{K(\text{substituted benzoic acid})}{K_0(\text{benzoic acid})}$$

Substituting (4) in (3) we have

$$\log \frac{K'}{K_0} = \alpha \rho$$

For any reaction the equation is written as

$$\log \frac{K}{K_0} = \alpha \rho$$

If reaction rates are involved the equation is

$$\log \frac{K}{K_0} = \alpha \rho$$

### Signification of $\alpha$ :

- $\alpha$  is called substituted constant. It is quantitative measure of the polar effect in any reaction of a m or p substituent with respect to hydrogen. More positive  $\alpha$  mean more electron withdrawing is the substituent. More negative  $\alpha$  mean more electron releasing is the substituent.  $\alpha$  value of hydrogen is zero.

### Signification of $\rho$ :

- $\rho$  is called reaction constant. It is measure of the sensitivity of a given reaction series to the polar effects of the ring.

### Substituents:

- In other word it is a measure of the sensitivity of a given reaction series of changes in  $\alpha$  value of the substituent.
1. If  $\rho$  is positive it means that such reaction will be aided by electron withdrawing groups.
  2. If  $\rho$  is negative it means that such reaction will be hindered by electron withdrawing groups.

### Uses of Hammett Equation:

1. From  $\alpha$  value we find that polar effects are grater in the o-position than in the m-position. Halogens are expectations.
2.  **$\alpha$  value and orienting power of the group:**
  - Substituents whose  $\alpha$  value are more negative for p- than for the m-position increase the general reactivity of the ring for electrophilic reagents. They are o- and p- directing. (Eg).  $\text{NH}_2, \text{CH}_3$ .
  - Substituents whose  $\alpha$  value are more positive for p- than for the m- positive lower the general reactivity of the ring for electrophilic reagents. They are m- directing. (Eg).  $\text{NO}_2, \text{COCH}_3$ .
3. **The behaviour of halogens explained:**
  - The halogens have positive  $\alpha$  value. This explains the lowering of the general reactivity of the ring. But the p-value are more negative than m-values. Hence halogens are o- and p- directing.
4. **Inductive and resonance effect explained:**
  - When  $\alpha_m$  and  $\alpha_p$  have different signs, then I and R effects are opposite direction.

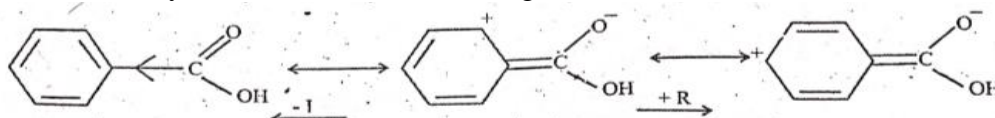
### Substituted Benzoic Acids:

#### Strength of aromatic acids:

- When we compare the strength of benzoic acid and acetic acid , benzoic acid stonger.

#### Reason:

- The phenyl group has both +R and -I effects. When it is attached directly to COOH group.
- The -I effect increases the acid strength. But the +R effect reduces the acid strength. The net effect will be additive. The net effect (-I, +R) of phenyl group is less than +I effect of methyl. So benzoic acid is stronger than acetic acid.



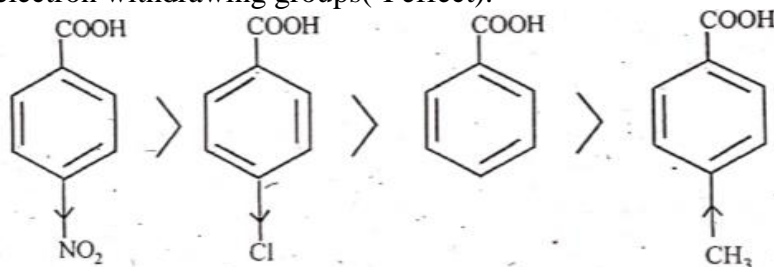
### Effect of substituents on acidity



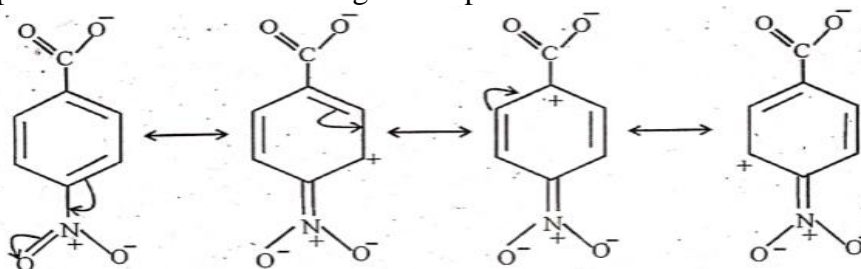
- Electron withdrawing group increase acid strength while electron increasing groups decrease acid strength.

- Example:

- Both p-nitro and p-chloro benzoic acid are stronger than benzoic acid because both are electron withdrawing groups(-I effect).



- P-nitro benzoic acid is stronger than p-chloro benzoic acid. It is because with p-nitro group both -I and +R effect are operating. The net result is that electron withdrawing effect is more in p-nitro benzoic acid than in p-chloro benzoic acid. So p-nitro benzoic acid is stronger than p-chloro benzoic acid.



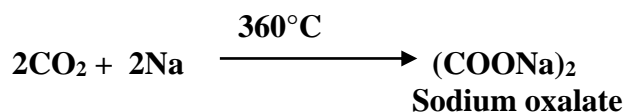
- P-toluic acid is a weaker acid than benzoic acid. Methyl group in p-position to COOH exerts +I as well as +R effect due to hyperconjugation. These electron releasing effects make it weaker acid than benzoic acid.
- In the case of hydroxy benzoic acid the order is p-hydroxy benzoic acid < benzoic acid < m-hydroxy benzoic acid < o-hydroxy benzoic acid.
  - The OH group exert -I as well +R effect is stronger with respect to -I effect. Thus there is net electron releasing effects in o and p positions and only electron withdrawing -I effect at m-position.
  - So m-hydroxy benzoic acid is stronger than benzoic acid and p-hydroxy benzoic acid is weaker than benzoic acid.

### OXALIC ACID(Ethane dioic acid),(COOH)<sub>2</sub> :

- It is widely distributed in the plant kingdom. It is present in spinach, potatoes, tomatoes, rhubarb in the form of calcium oxalate. It occurs in wood sorrel(Oxalis acetosella) as potassium oxalate.

### PREPARATION:

- Sodium oxalate required in above method can also be prepared by the direct combination of CO<sub>2</sub> with sodium at 360°C.



- Commercially it can also be obtained by the oxidation of carbohydrates like glucose, sucrose and cellulose with nitric acid in the presence of  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  used as catalyst.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{HNO}_3 \longrightarrow 3(\text{COOH})_2 + 6\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- Oxalic acid also be prepared by the acid hydrolysis of cyanogen or by the oxidation of ethylene glycol with acid  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .



### PHYSICAL PROPERTIES:

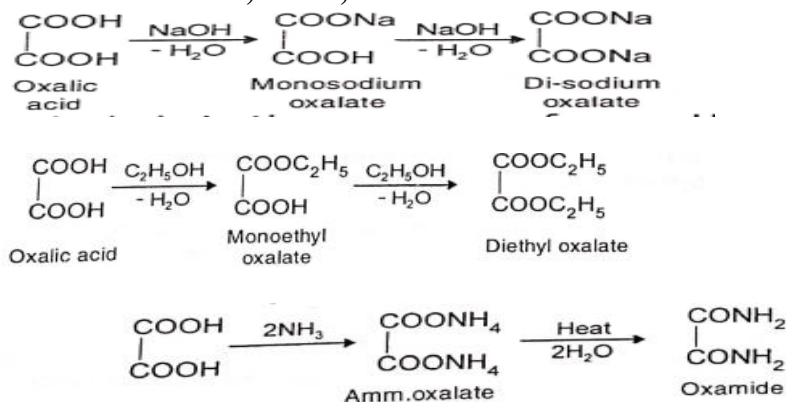
- Oxalic acid crystallizes as prismatic colourless crystals from water in the form of hydrate ( $\text{HOOC-COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- Anhydrous oxalic acid melts at  $190^\circ\text{C}$  whereas hydrated form melts at  $102^\circ\text{C}$ . The high melting and boiling points are due to existence of **intermolecular hydrogen bonding**.
- It is soluble in water and alcohol, but insoluble in ether.

### CHEMICAL PROPERTIES:

#### 1. Acidic character:

- It is the strongest dicarboxylic acid as explained earlier.

#### 2. Formation of salts, esters, acid halides and amides:



#### 3. Reaction with glycerol:

- Oxalic acid when heated with glycerol at  $120^\circ\text{C}$  gives **formic acid** and at  $260^\circ\text{C}$  gives **allyl alcohol**.

#### 4. With $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



### 5. Oxidation:

- It is oxidised to carbon dioxide and water by acid  $\text{KMnO}_4$  at  $60^\circ\text{C}$ , with decolourisation of  $\text{KMnO}_4$ .



- This reaction is used in oxidation-reduction titrations.

6. When heated alone at  $190^\circ\text{C}$  gives formic acid.



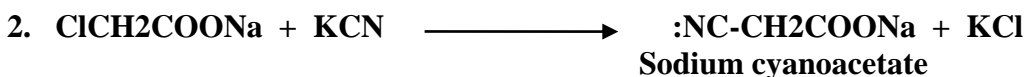
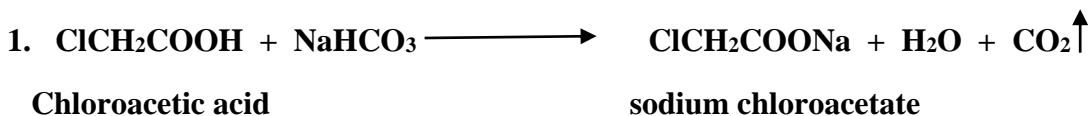
### USES:

- For the preparation of formic acid and allyl alcohol,
- As a mordant in dyeing particularly in calicoprinting,
- In the form of potassium ferric oxalate in platinum prints photography,
- As a standard solution in oxidation – reduction titrations and for removing ink stains.

### MALONIC ACID(Propanedioic acid), $\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$ .

- Malonic acid was first prepared by the oxidation of malic acid and hence given the name malonic acid

### PREPARATION:



### PROPERTIES:

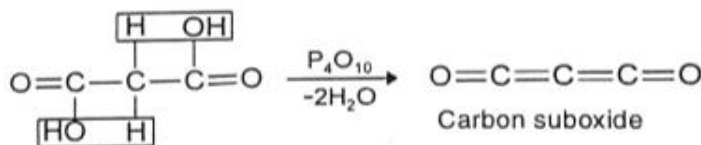
- It is a white crystalline solid, melting point  $135^\circ\text{C}$ , soluble in water and ethanol but insoluble in ether.

#### 1. Effect of heat:

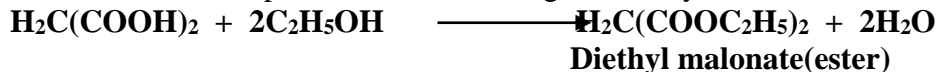
On heating at  $140-150^\circ\text{C}$ , it loses a molecule of  $\text{CO}_2$  to produce acetic acid.



#### 2. When heated with $\text{P}_2\text{O}_5$ :

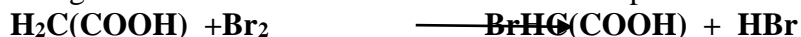


3. With ethanol in the presence of an acid it gives diethyl malonate



4. **Action with bromide:**

It gives monobromomalonic acid when its suspension in ether is treated with bromine.



#### USES:

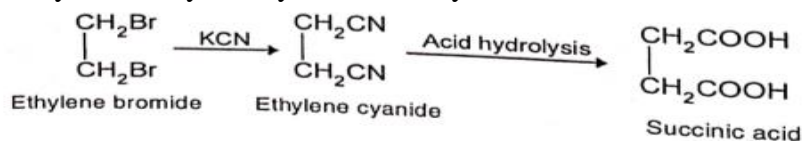
- It ester derivative (diethyl malonate) is very synthetic organic compound for the synthesis of acids, barbiturates, etc..

#### SUCCINIC ACID (Butanedioic acid), HOOC.CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.COOH

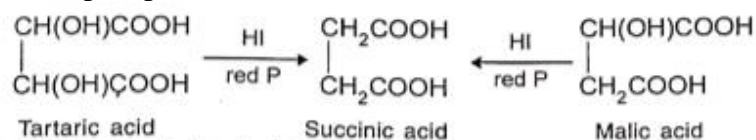
- It was originally obtained distillation of amber called succinum in latin. It is also formed during the fermentation of sugar, etc...

#### PREPARATION:

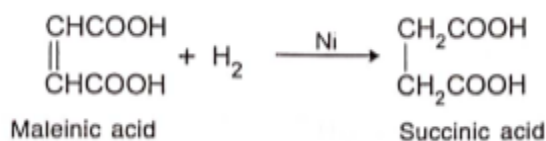
1. It is prepared by treating ethylene bromide with potassium cyanide followed by the hydrolysis of ethylene cyanide with hydrochloric acid.



2. It is obtained by heating malic acid or tartaric acid in a sealed tube with hydriodic acid and red phosphorus.



3. It can be prepared on large scale by the catalytic reduction or electrolytic reduction of maleic acid.



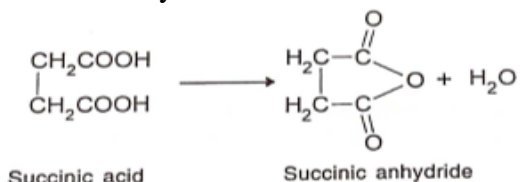
#### PHYSICAL PROPERTIES:

- It is a white crystalline solid (melting point 185°C) which is moderately soluble in water and alcohol, but sparingly soluble in ether.

#### CHEMICAL PROPERTIES:

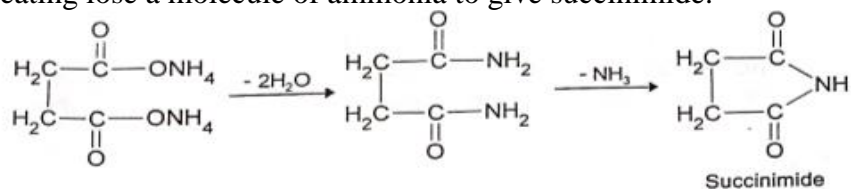
### 1. Action of heat:

- Succinic acid generally sublimes on heating. However, a small amount of succinic anhydride is also obtained on strong heating.

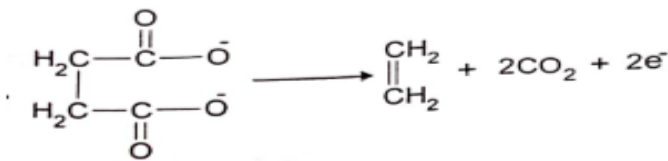


### 2. Action of ammonia:

- On heating ammonium succinate, succinimide is formed which on further heating loses a molecule of ammonia to give succinimide.



- On electrolysis of an aqueous solution of sodium or potassium succinate ethylene is obtained.



### USES:

- Succinic acid finds use in volumetric analysis, medicine and in the manufacture of dyes and perfumes.

### CITRIC ACID

(2-hydroxypropane-1:2:-tricarboxylic acid), HOOC.CH<sub>2</sub>-C(OH).COOHCH<sub>2</sub>COOH.

- Citrus fruits such as lemon, lime, orange and galgal which contain free citric acid constitute the natural sources of the acid.

### PREPARATION:

#### 1. From citrus fruits:

- Juice of any of the citrus fruits mentioned above is extracted and boiled. The albuminous matter is coagulated and filtered off. The filtrate is neutralized with chalk and filtered again. Calcium citrate is deposited when the filtrate is boiled. This is separated and decomposed with a calculated amount of sulphuric acid. Calcium sulphate precipitate is removed and the solution concentrated to get citric acid crystals.

#### 2. From sugar or molasses:

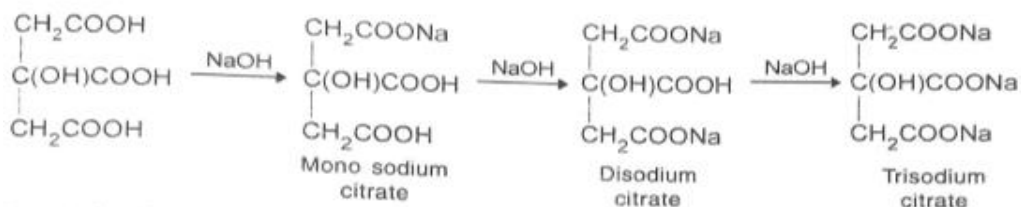
- The acid is now being manufactured by fermentation of dilute sugar solution or diluted molasses, in the presence of certain inorganic salts by various moulds or fungi, eg. *Citromyces perfferianus*.

### PHYSICAL PROPERTIES:

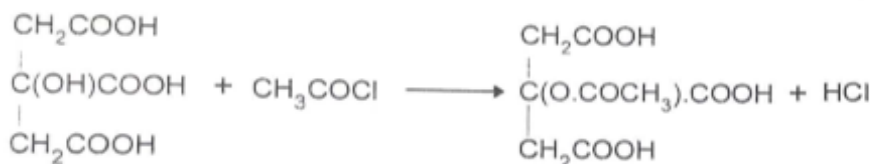
- Citric acid crystallizes as white monohydrate crystals which lose its water of crystallization at 403 K and melt at 426 K. It is readily soluble in water and alcohol but is insoluble in ether. It is not optically active.

### CHEMICAL PROPERTIES:

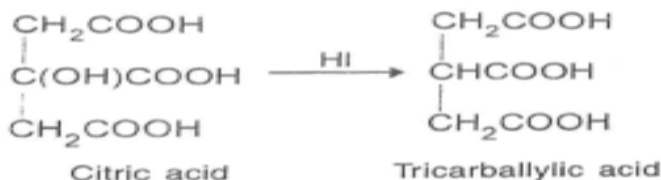
- Formation of salts:** With alkalis or alcohols, citric acid gives three series of salts and ester.



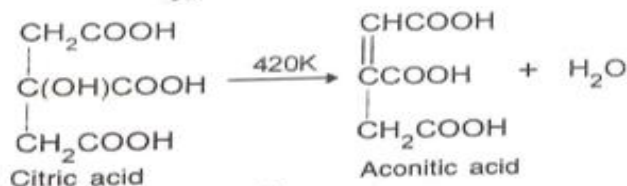
- Acetylation:** With acetyl chloride, it form a monoacetyl derivative.



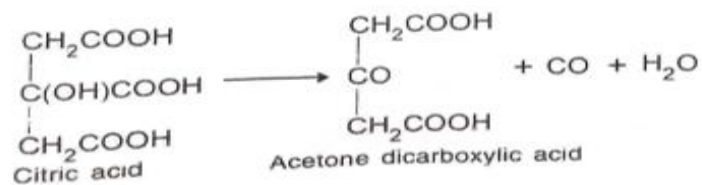
- Reduction:** On reduction with hydriodic acid, citric acid give tricarballic acid.



- Action of heat:** On heating to 423 K, it loses a molecule of water to give aconitic acid.



- Action of concentrated sulphuric acid:** On heating with concentrated sulphuric acid, aconitic acid is obtained but with fuming sulphuric acid, citric acid forms acetone dicarboxylic acid.

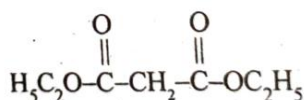


### USES:

1. In making beverages, eg. ;lemonades.
2. As a mordant in dyeing and calico-printing.
3. Ferric ammonium citrate , magnesium citrate, sodium or potassium citrate are used in medicine.
4. Ferric ammonium citrate also finds use in making blue prints.
5. Esters of citric acid find use as plasticizers for lacquers and varnishes.

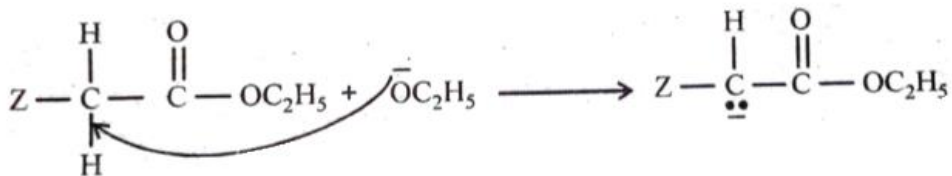
### Characterstics of reactive methylene group:

- When a methylene group -CH<sub>2</sub>- is flanked by two electron withdrawing groups, the hydrogen atoms bonded to carbon become acidic and reactive. The compound containing such methylene group are referred to as active methylene compounds.



CH<sub>2</sub>- Active methylene group

- The enhanced activity of the active methylene group is attributed to the influence of the adjacent electronwithdrawing groups and the formation of the resonance stabilised carbanion. The carbon-hydrogen bonds of the methylene group are thus weakened so as to make its H atom acidic and reactive. In the presence of a base such as ethoxide ion.



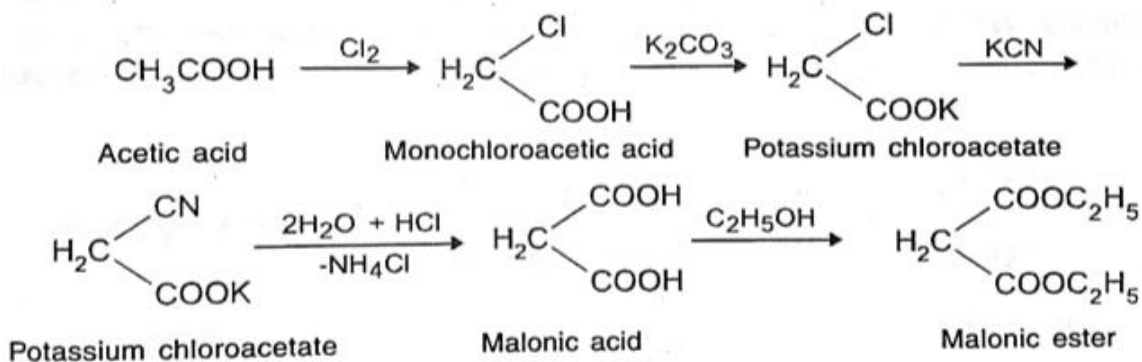
### MALONIC ESTER (Diethyl malonate):

- Malonic ester is the diethyl ester of malonic acid. It is a colourless liquid, boiling point 472 K with a pleasant odour. Like acetoacetic ester, it contains a reactive methylene group and a tautomeric mixture of keto and enol forms.



## PREPARATION:

### 1. From chloroacetic acid :



## Synthetic uses:

### Active methylene group:

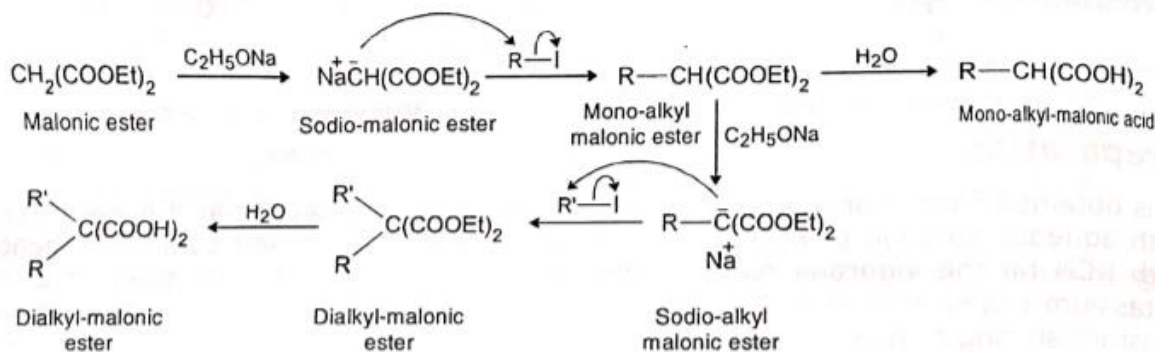
- Malonic ester contains active methylene group. One methylene group is bonded to two CO groups.



- The methylene group is between two negative groups which are electron attracting group, the hydrogen atoms in CH<sub>2</sub> are reactive. When hydrogen atom replaced by sodium when treated with alcoholic C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa . other hydrogen atom also replaced.
- Malonic ester is a much stronger acid than ordinary esters or compounds containing a single COOH group.

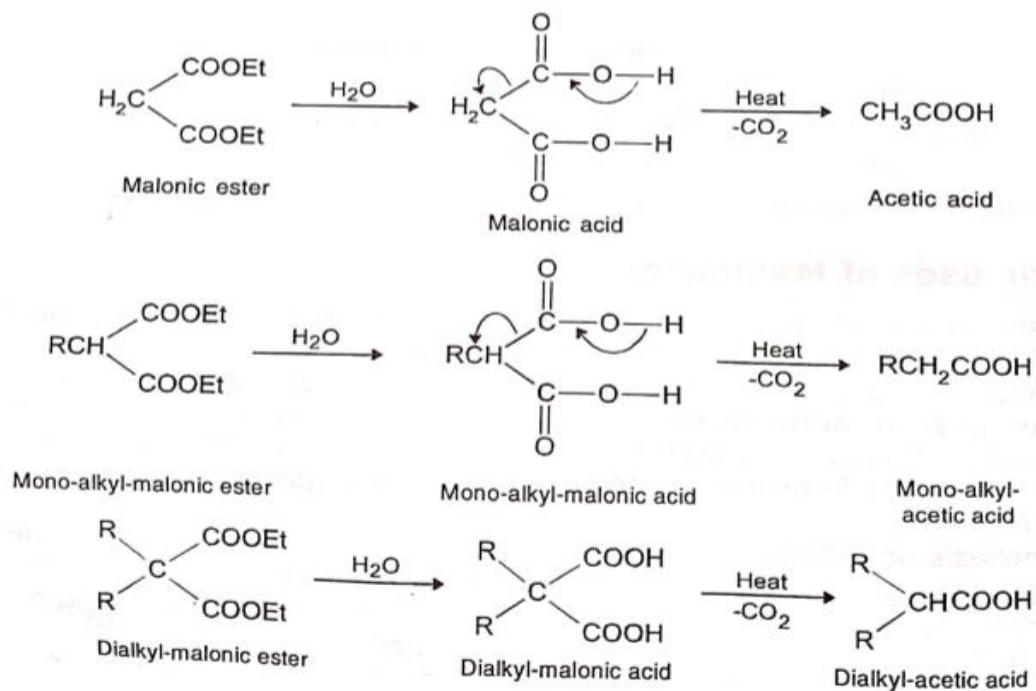


## 1. Substituted malonic acid:



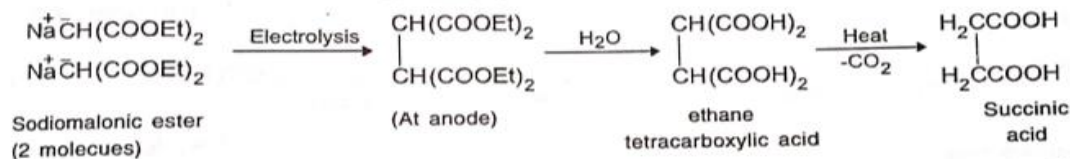
## 1. Synthesis of fatty acid:

- Malonic ester or substituted malonic ester on hydrolysis and subsequent heating give a fatty acid with loss of carbon dioxide.



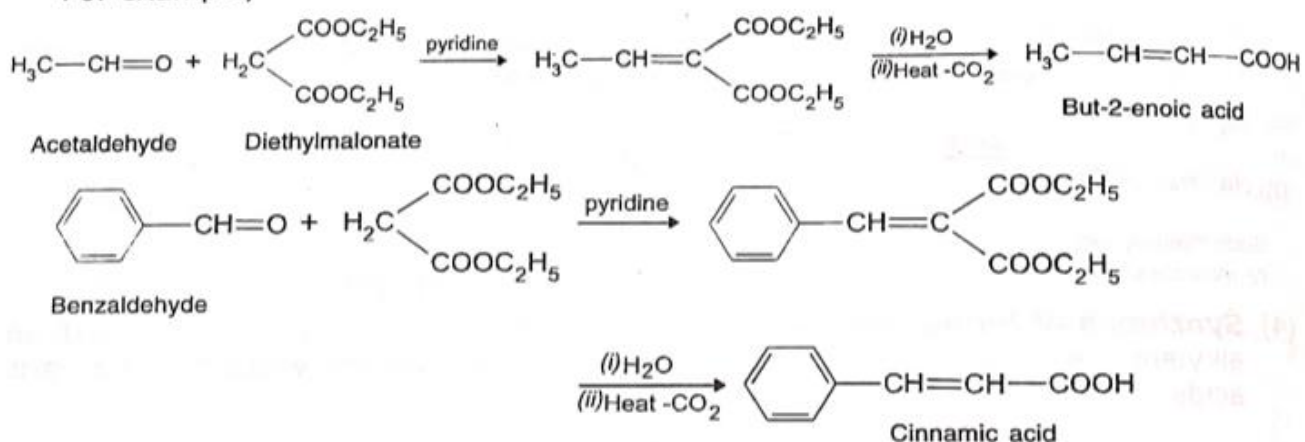
## 2. Dicarboxylic acid :

- Malonic ester is treated with ethyl chloracetate to get succinic acid.



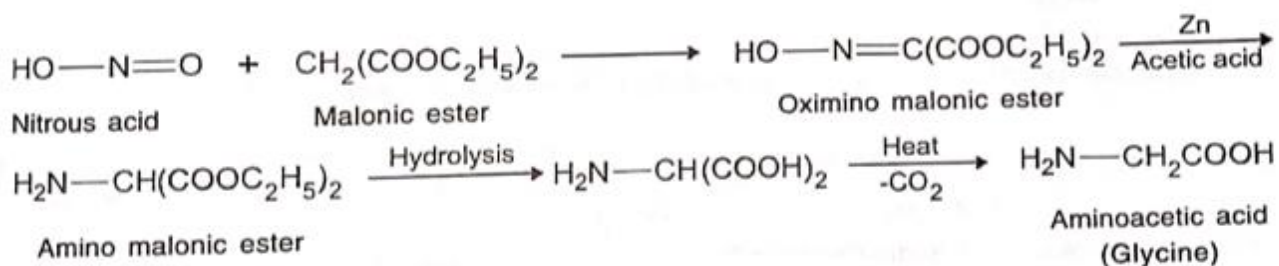
### 3. Unsaturated acids:

- Malonic acid treated with an aldehydes and the product obtained is hydrolysed to get unsaturated acid.



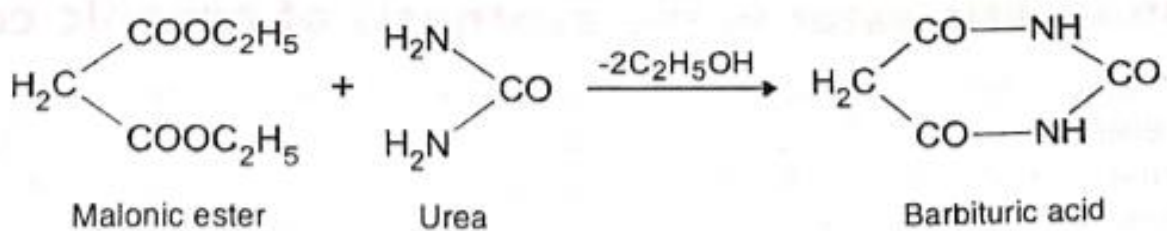
### 4. Amino acid:

- Glycine may be prepared as follows.

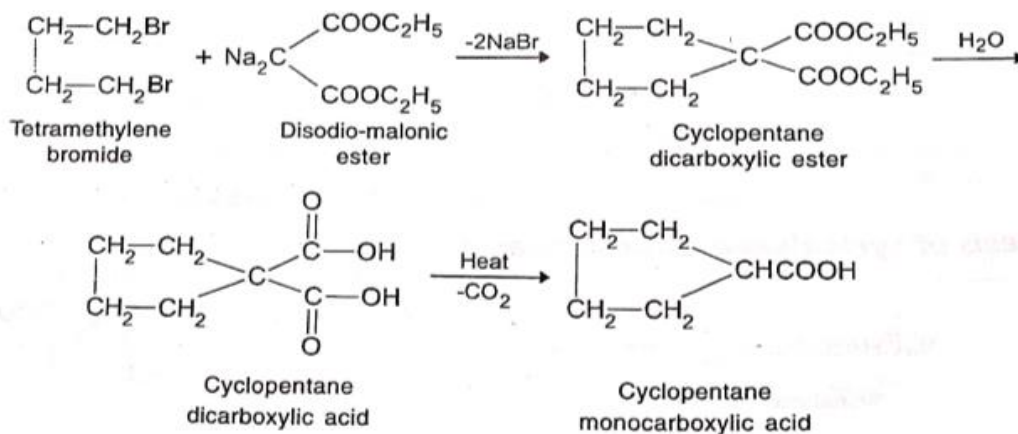


### 5. Heterocyclic compounds:

- Diethyl malonate condense with urea to form malonyl urea or barbituric acid.



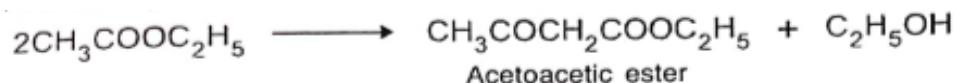
### 6. Ring compounds:



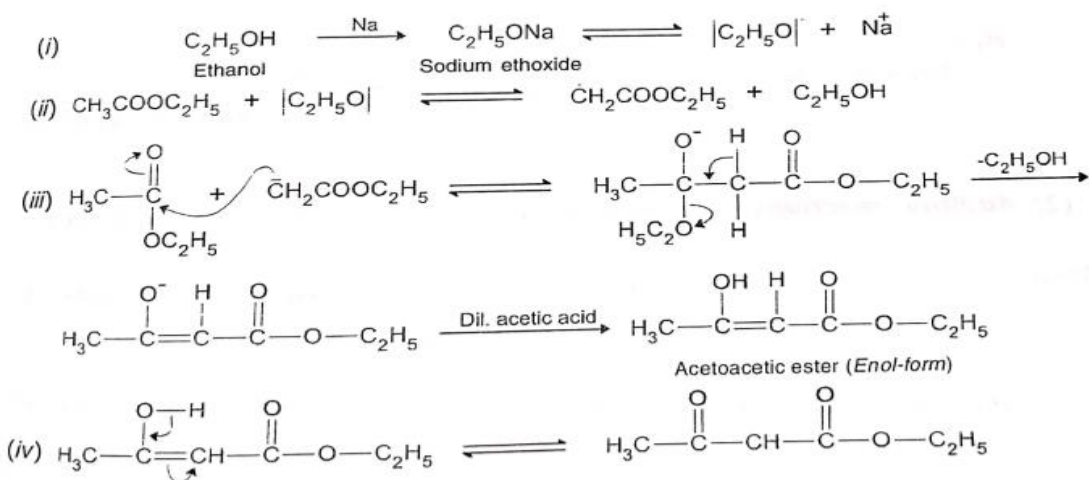
### ACETOACETIC ESTER(Ethyl acetoacetate ) CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:

#### PREPARATION:

- Acetoacetic ester is prepared by the action of sodium of ethyl acetate in the presence of ethyl alcohol.
- Acetoacetic ester is produced as a result of condensation between two molecule of ethyl acetate in the presence of sodium ethoxide.



- The above condensation between two molecule of ethyl acetate is called **Claisen ester condensation**.



### Explanation:

Step-1: EtO<sup>-</sup> abstracts the hydrogen of ethylacetate giving a carbanion.

Step-2: The anion got in step-1 combines with a second molecule of the ester and form another ion.

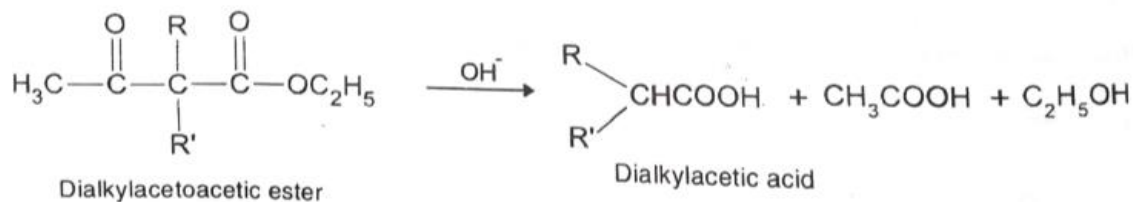
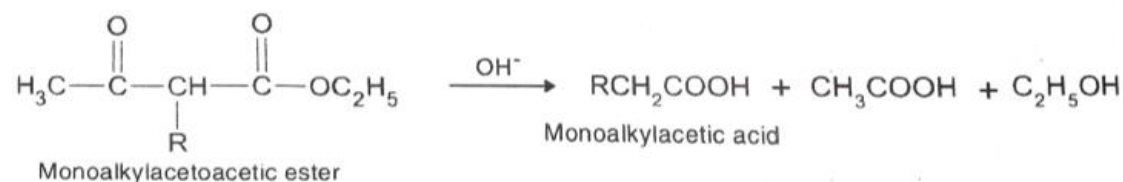
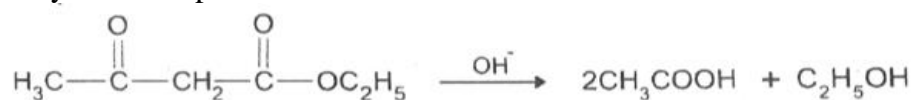
Step-3: The ion obtained in step-2 elimination EtOH and form the enolate of aceto acetic ester.

Step-4: The enolate abstracts a proton from acetic acid and gives the enol which under goes tautomeric shift of a proton to give the keto form of the acetoacetic ester.

### Synthetic uses:

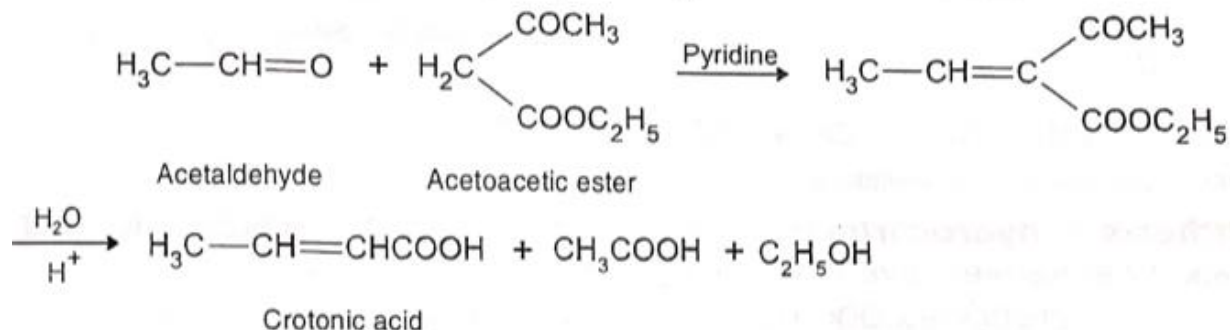
#### 1. Fatty acid:

When acetoacetic ester or its alkyl derivatives are heated with conc. Alcoholic potsh, fatty acids are produced.

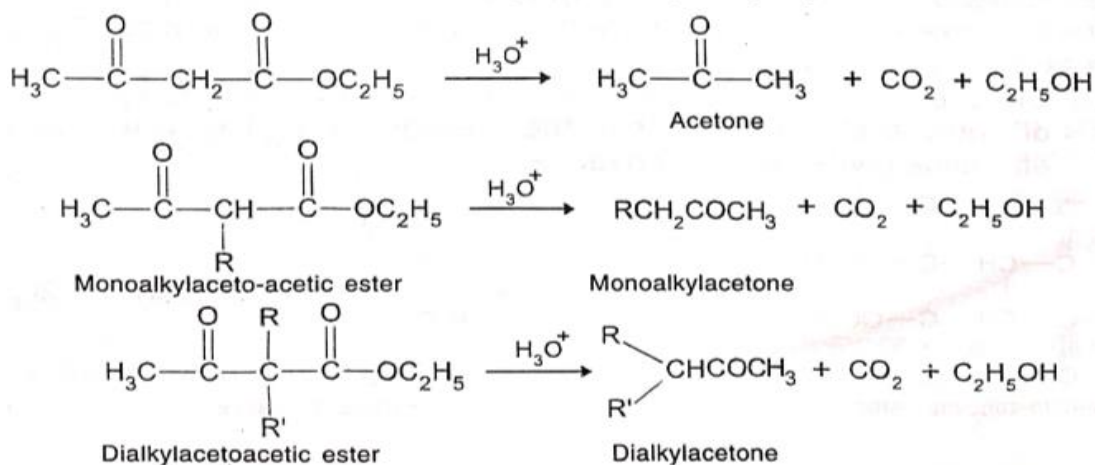


## 2. $\alpha$ $\beta$ -unsaturated acids:

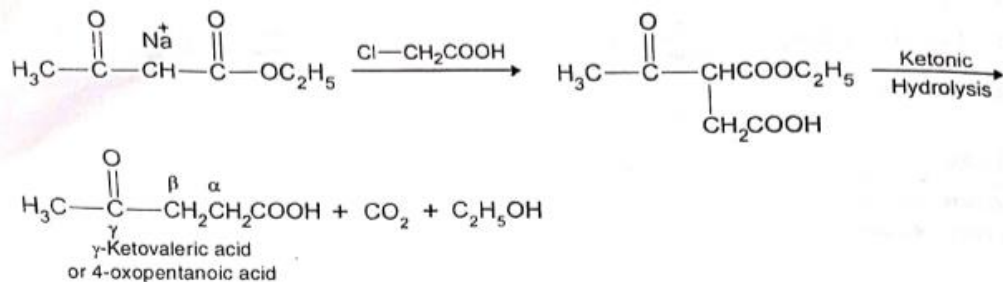
acetoacetic ester undergoes the knovenagel reaction due to the presence of an active methylene group. It condenses with aldehydes or ketone in the presence of a base and the product on acid hydrolysis yield  $\alpha,\beta$ -unsaturated acids.



## 3. Ketone:

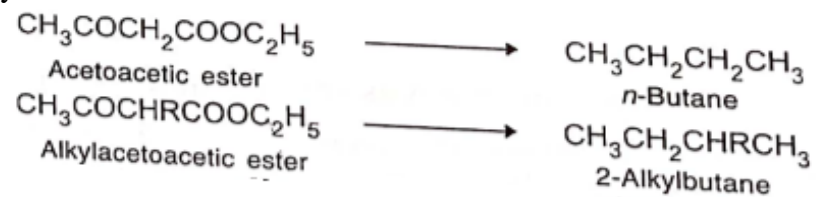


## 4. Ketonic acids:

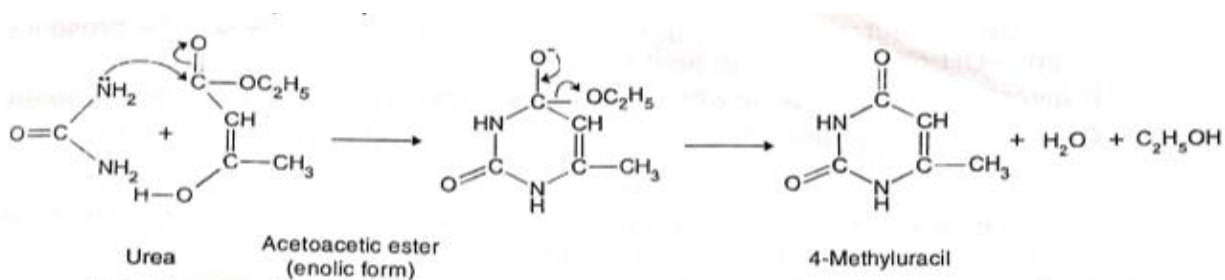


## 5. Hydrocarbons:

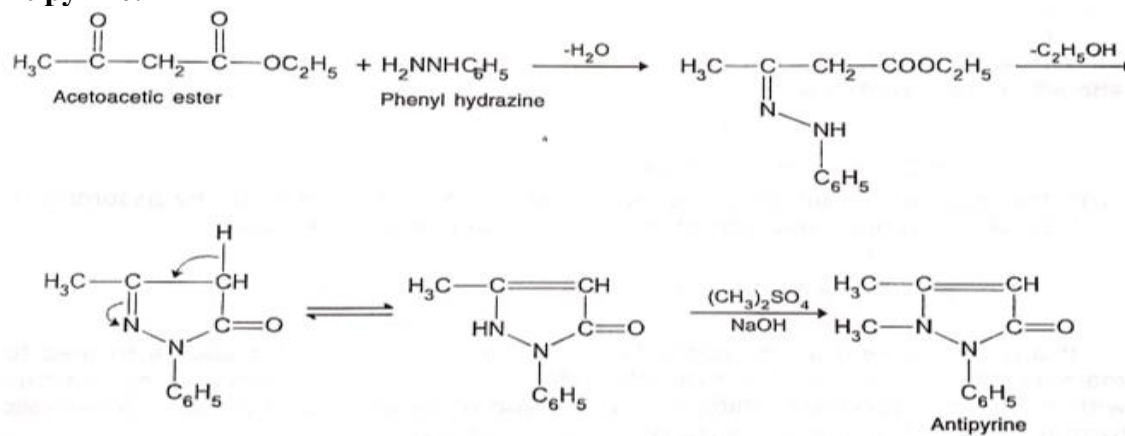
On electrolytic reduction, acetoacetic ester and its alkyl derivatives give rise to hydrocarbons.



## 6. Heterocyclic compounds:



## 7. Antipyrine:



## UNIT 5

### 2 MARKS

1. what are heterocyclic compounds. Give an example.
2. Pyridine is stronger base than pyrrole. Why
3. Write down the Skraup synthesis of quinoline.
4. Give the synthesis of isoquinoline by BischlerNapicralski method.
5. How is pyrrole prepared from furan.
6. Draw the structure of piperidine and indole.
7. What happens when pyrrole is treated with acetic anhydride.
8. Electrophilic substitution in pyrrole is easier than that in benzene-Explain.
9. How is furfural converted into furan.
10. Pyrrole is both a weak acid and a weak base. How.

### 5Marks

1. Explain the electrophilic substitution reaction in furan?
2. Describe the Skraup synthesis of quinoline.
3. Discuss the chemistry of indole.
4. Discuss the chemical reactions of pyridine

### 10 MARKS

1. Compare the basic nature of pyridine, piperidine and pyrrole.
2. How will you convert the following.
  - i) Quinoline to nicotinic acid.
  - ii) Quinoline to 3- nitro quinoline
  - iii) Indole to indolemine
  - iv) Isoquinoline to cinchomeric acid.

3. Discuss the aromatic characteristics of pyrrole, furan, thiophene and pyridine.

## Unit-5

### Heterocyclic compounds

#### Heterocyclic compounds

- In addition, to carbon atoms, one or more poly valent atoms such as O, N and S are called heterocyclic compounds. E.g , Furan, thiophene, pyrrole, pyridine etc...

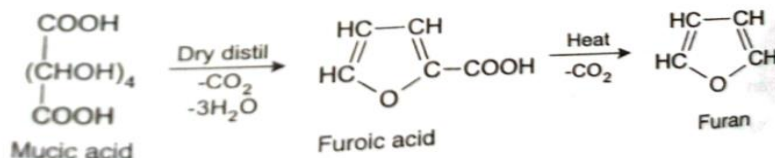
#### CHEMISTRY OF FURAN, (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O)

- Molecular formula: C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O. It contains one oxygen atom in its ring.
- Number 1 is given to the oxygen atom. (In all the heterocyclic compounds containing one hetero- atom, number 1 is always given to the hetero- atom).

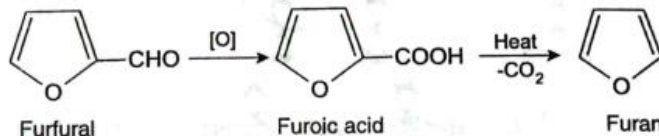


#### PREPARATION:

1. Mucic acid is heated. We get furoic acid. It is distilled with soda lime, we get furan.



2. When furfural undergoes oxidation and followed by heating it gives Furan.

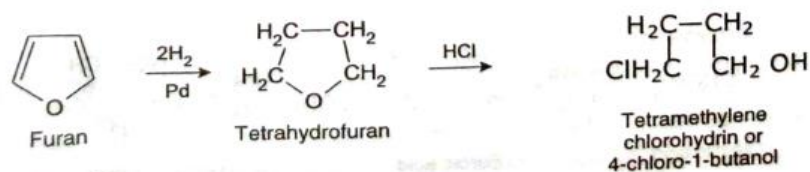


#### PROPERTIES:

- It is a colourless liquid. It is insoluble in water but soluble in alcohol and other.
- It turns a pine splint moistened with hydrochloric acid green.

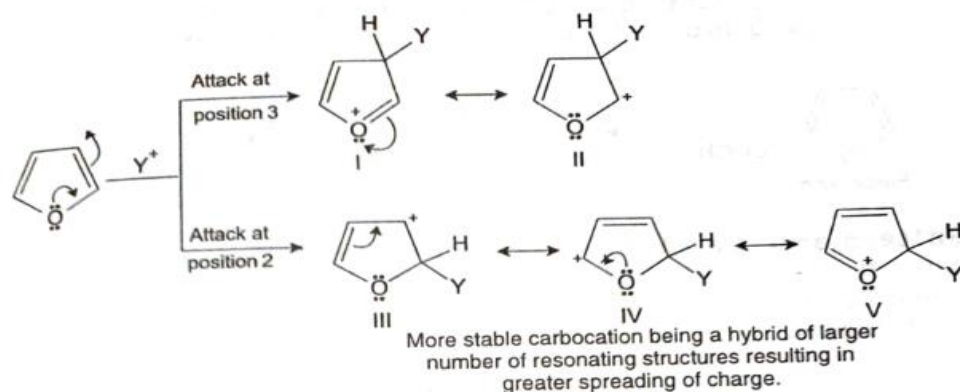
1. Reactions:
2. When furan is catalytically reduced with H<sub>2</sub> in the presence of Ni or Pt we get tetrahydrofuran (THF) which is used as a non aqueous solvent.





### 3. Electrophilic substitution reaction:

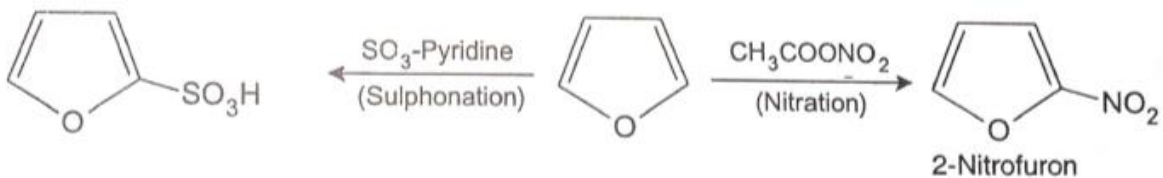
- Furan is resonance hybrid of the following five resonating structure (I to V)
- If obeys Hukel's rule and contains  $(4n+2)\pi$  electron (here  $n$ =number of rings =1). The molecule is planer. Therefore it is an aromatic compound.
- It is less aromatic than benzene. It has a larger electron density at position 2 to 5 than 3 or 4.



- It is because attachment of the electrophilic reagent at position 2 results in the formation of a more stable carbonium ion which, is the resonance hybrid of three structures III, IV and V.
- Furan is more reactive than benzene i.e., less aromatic than benzene because the lone pair on the oxygen atom is involved in resonance.

#### a) Nitration and sulphonation:

- When furan is nitrated with acetyl nitrate or hot solution of nitric acid and acetic anhydride, we get 2-nitrofur.
- When furan is treated with pyridine and  $\text{SO}_3$  mixture we get furan-2-sulphonic acid.



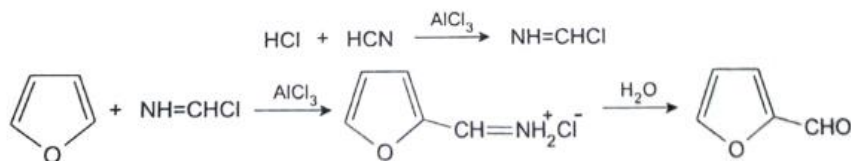
### b. Halogenations:

- When furan is treated with chlorine at 233 K we get 2-chlorofuran and 2,5-dichlorofuran.



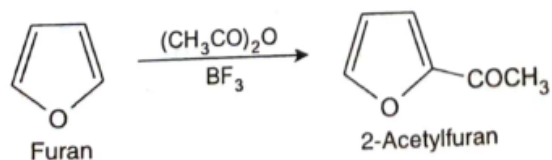
### b) Gattermann reaction:

- It under goes Gattermann reaction to give furfural as the product.



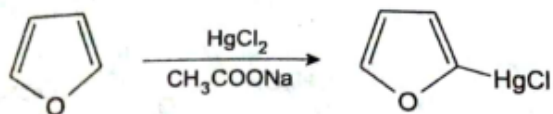
### c) Friedel- Crafts Acylation:

- Furan can be acylated with acetic anhydride in the presence of  $\text{BF}_3$  or  $\text{SnCl}_4$  at 273K to yield 2-acetyl furan.



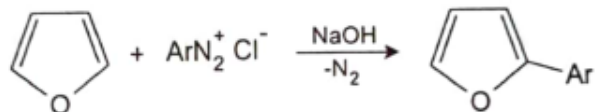
### d) Mercuration :

- It can be mercurylated to give 2-chloromercuri furan.



### e) Gomberg reaction:

- It is used in synthesis of 2-Aryl furan.



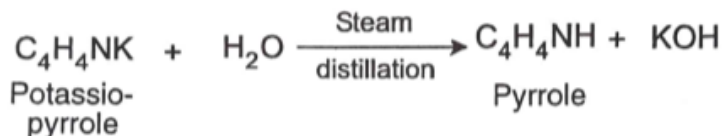
## CHEMISTRY OF PYRROLE, (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N)

- **Molecular formula:** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N. It is a five membered ring compound containing a nitrogen atom.

### PREPARATION:

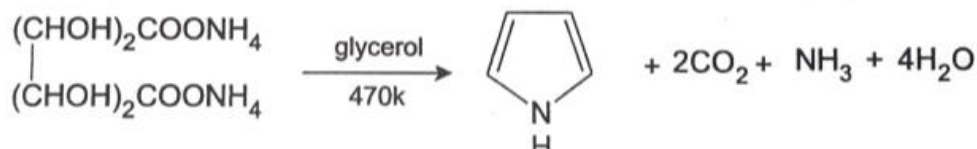
#### i. Isolation from bone oil:

- Pyrrole distils over in the fraction boiling between 373K and 423K.
- This may be purified by fursing with potassium hydroxide. Solid potassio pyrrole is formed. This on steam distillation gives pure pyrrole.



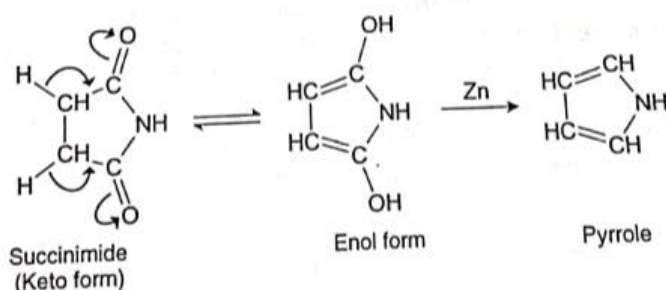
#### ii. Manufacture from Ammonium mucate:

- It can synthesised from ammonium mucate as the startin material.



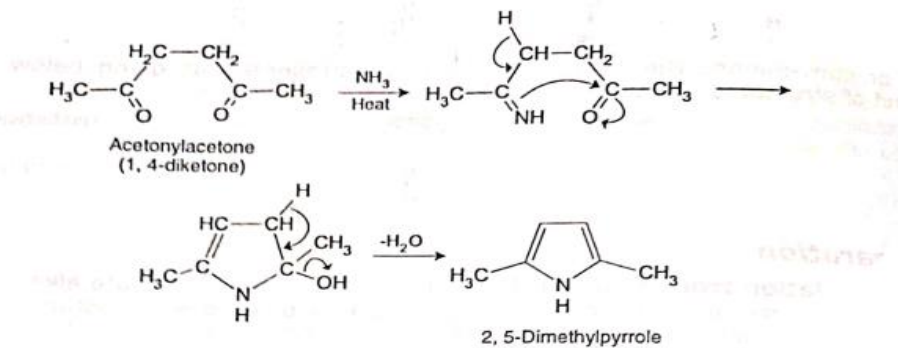
#### iii. Convenient preparation:

- Succinimide undergoes Keto-Enol tautomerism and enol form undergoes reaction in presence in zinc dust to give pyrrole as the product.



#### iv. By Paal Knorr synthesis:

- 1,4-diketone is heated with ammonia. We get pyrrole



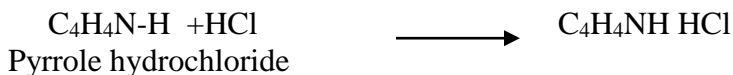
## PROPERTIES:

- It is a colourless liquid. It is sparingly soluble in water but readily soluble in alcohol and other.

## REACTIONS:

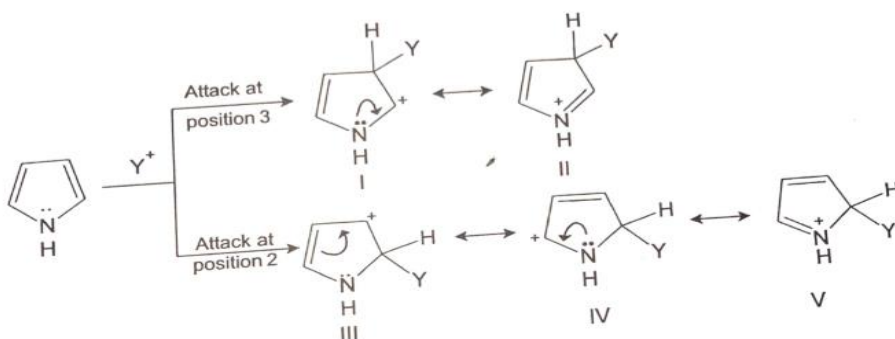
### 1. Reduction

It is a weak base. It dissolves in cold dilute acids.



### 2. Electrophilic substitution:

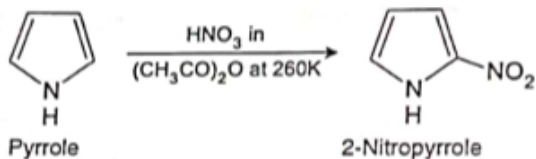
- Pyrrole is a resonance hybrid of the following five resonating structures (I to V)
- It obeys Huckel's rule and contains  $(4n+2)\pi$  electron.
- The molecule is planar. Therefore it is an aromatic compound. It is also less aromatic than benzene.



- It is because attachment of electrophilic reagent at position 2 results in the formation of a more stable carbonium ion, which is the resonance hybrid of three structures III, IV, and V.
- Pyrrole is more reactive than benzene (i.e., less aromatic than benzene)

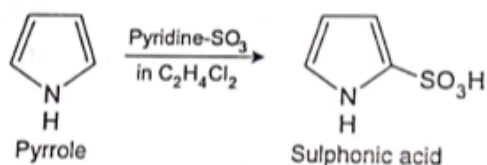
#### a. Nitration :

- When pyrrole is nitrated with nitric acid in acetic anhydride we get pyrrole.



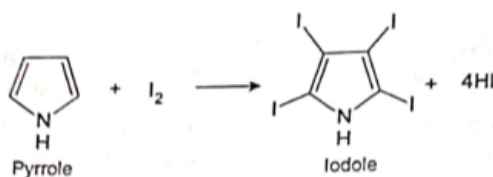
**b. Sulphonation :**

- When pyrrole is reacted with pyridine and  $\text{SO}_3$  in ethylene chloride, we get pyrrole-2-sulphonic acid.



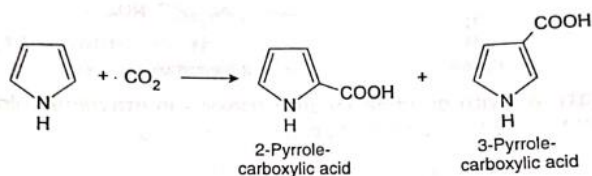
**c. Halogenation**

- On halogenation we get 2,3,4,5-tetra halogenopyrrole E.g., with iodine solution it gives 2,3,4,5-tetraiodopyrrole.

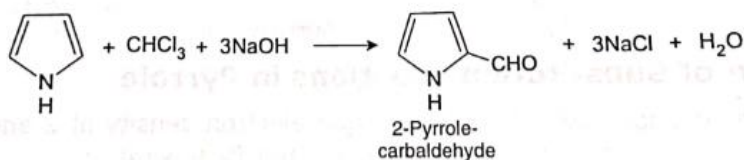


**3. Reactions in which pyrrole resembles phenol :**

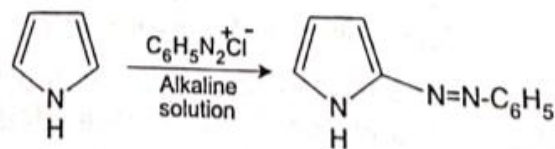
**a) Kolbe's reaction :**



**b) Reimer-Tieman reaction:**

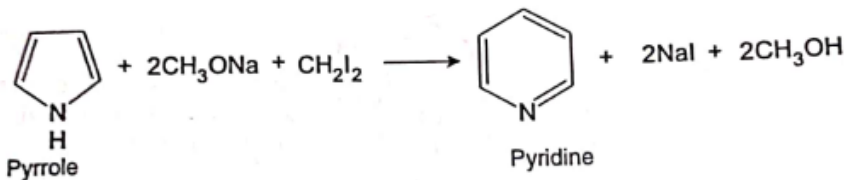


**c) Coupling reaction:**

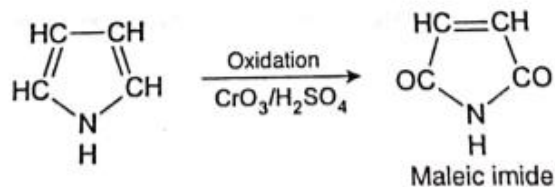


#### 4. Ring expanding reaction:

- Methylene iodide in the presence of sodium methoxide, pyrrole ring expand giving pyridine

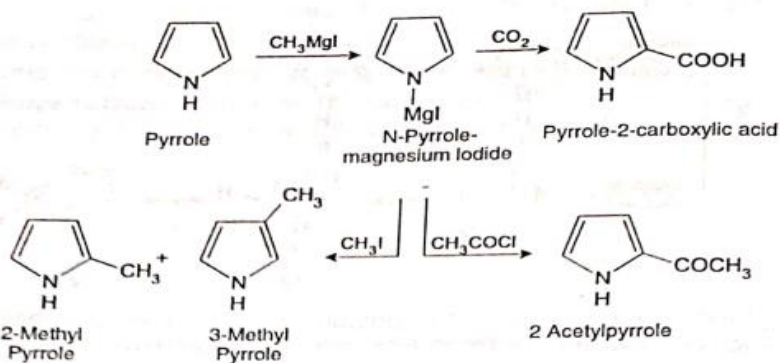


5. **Oxidation:** Pyrrole is oxidised by chromic acid to give maleic imide.



#### 6. Reaction with Grignard reagent:

- Pyrrole react with Grignard reagent to give N-pyrrolyl Magnesium Iodide.
- The MgI group is substituted in position 2 because give 2 substituted pyrroles.



## CHEMISTRY OF THIOPHENE: (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) :

- Molecular formula: C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S. It contains one sulphur atom in its rings. Number 1 is given to the sulphur atom



Thiophene

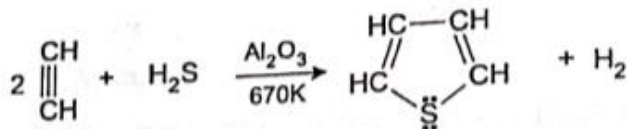
## PREPARATION:

### i. Isolation from coal tar:

- Coal tar fractionally distilled. The fraction collected upto 170°C is known as light oil. Their boiling points are also very close to each other.
- Thiophene is separated by refluxing the mixture with aqueous mercuric acetate. Thiophene is mercurated.

### ii. Manufacture:

Thiophene is manufactured by passing a mixture of acetylene and hydrogen sulphide through a tube containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 670K.

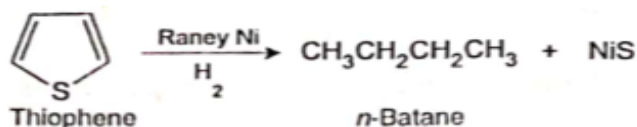


## PROPERTIES:

- It is colourless liquid, smelling like benzene, it is insoluble in water but soluble in alcohol and ether.

## REACTION:

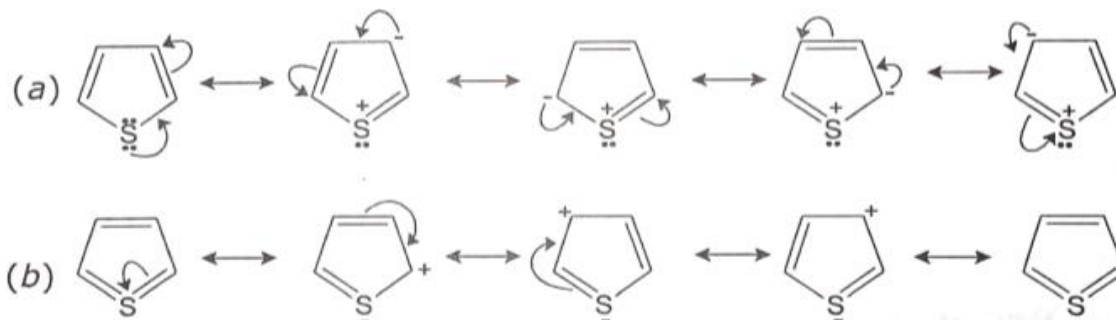
### 1. Reduction :



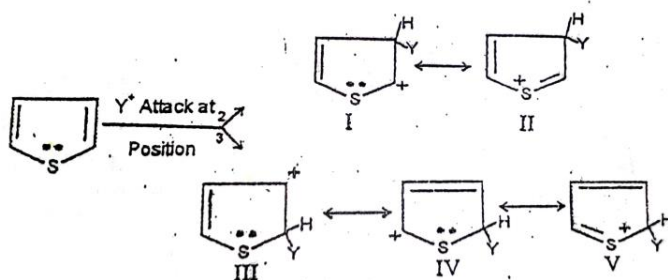
ā

## 2. Electrophilic substitution:

- Thiophene is a resonance hybrid of the ten resonating structures.



- It obeys Huckel's rule and contains  $(4n+2)\pi$ . The molecule is planar. Sulphur atom is less electronegative than oxygen or hydrogen atoms.
- Structure I to V are got when sulphur uses its P-orbitals. Structure VI to X result when sulphur uses its '3d' orbitals also.
- Electrophilic reagent at position 2 results in the formation of a more stable carbonium ion, which is the resonance hybrid of the three structures III, IV and V.
- Position 3 results in the formation of a stable carbonium ion which is the resonance hybrid of only structures I and II.



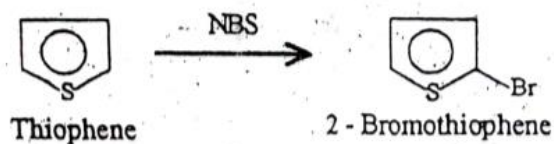
### a) Nitration and Sulphonation :

- Nitration of thiophene with fuming nitric acid in acetic anhydride gives 2-nitrothiophene.
- Sulphonation with cold concentrated sulphuric acid gives thiophene-2-sulphonic acid.

### b) Halogenations:

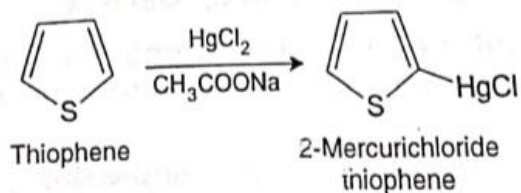
- When thiophene is treated with N-Bromosuccinimide (NBS) it gives 2-bromothiophene.





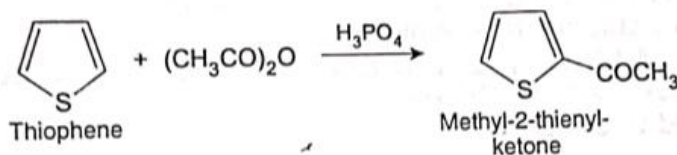
**c) Mercuration:**

- When thiophene is treated with  $\text{HgCl}_2$  in presence of sodium acetate, we get 2-Chloromercuri thiophene.



**d) Friedel –Craft’s reaction:**

- Thiophene may be acetylated with acetic anhydride in presence of phosphoric acid or with acetyl chloride in presence of stannic chloride to yield methyl-2-thienyl ketone.

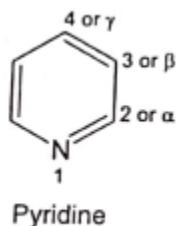


**e) Indophenin reaction:**

- Thiophene is treated with isatin and sulphuric acid a blue colour is formed. This test is used to find the presence of thiophene in benzene.

**CHEMISTRY OF PYRIDINE, ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )**

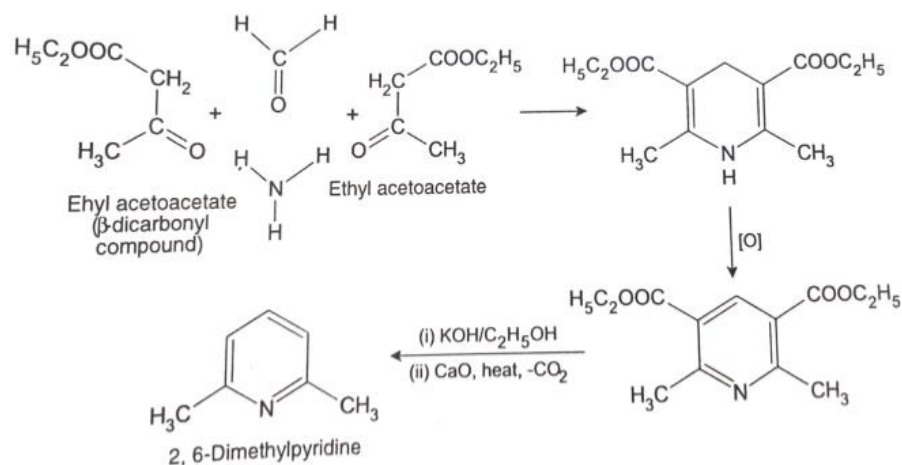
- Molecular formula:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . It is a six-membered ring compound containing a nitrogen atom.



**PREPARATION:**

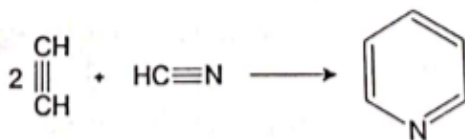
**a) Hantzsch synthesis :**

- This is a method to prepare pyridine derivatives.



### b) From acetylene :

- Acetylene and HCN are passed through a red hot tube, we get pyridine.



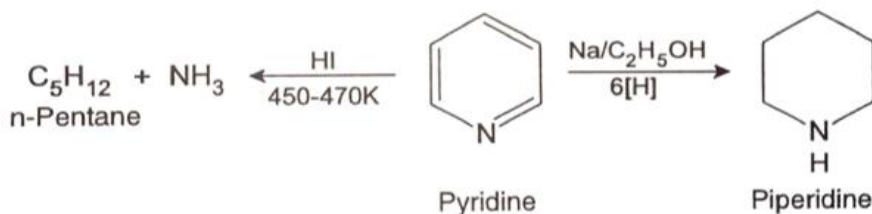
### PROPERTIES:

- Pyridine is a colourless liquid, boiling point  $115^{\circ}\text{C}$ , it possesses irritating smell, it is miscible with water in all proportions and is hygroscopic, it is basic nature.

### REACTION:

#### 1. Reactions:

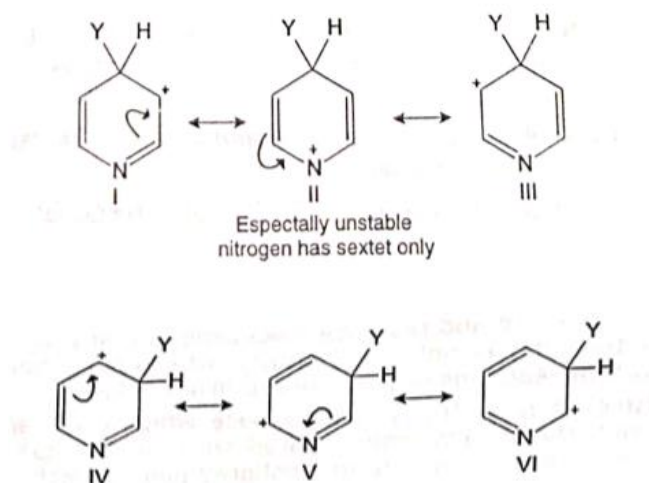
- When it is catalytically reduced with Ni and  $\text{H}_2$  or reduced with sodium and alcohol we get piperidine.



#### 2. Electrophilic substitution:

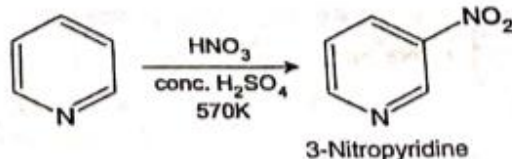
- Pyridine is a resonance hybrid of the five resonating structures.
- These structure the lone pair on nitrogen atom, it is more basic than pyrrole.
- Pyridine obeys Huckel's rule and contains  $(4n+2)\pi$  electron. The molecule is planar, it is an aromatic compound, it is more aromatic than benzene.

- Structures I to VI are less stable than the corresponding ones for attack on benzene because of the electron withdrawing nature of the nitrogen atom, therefore substitution in pyridine is slower than in benzene.



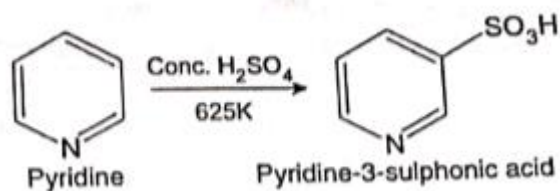
**a) Nitration:**

- When pyridine is nitrated with fuming  $\text{HNO}_3$  we get 3-nitropyridine.



**b) Sulphonation:**

- When pyridine is sulphonated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $\text{SO}_3$  at 573 K, we get pyridine-3-sulphonic acid.



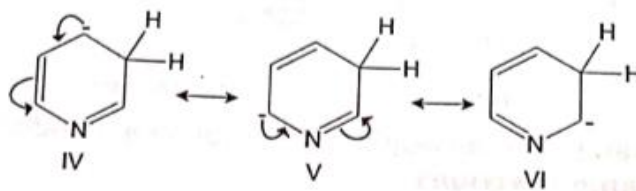
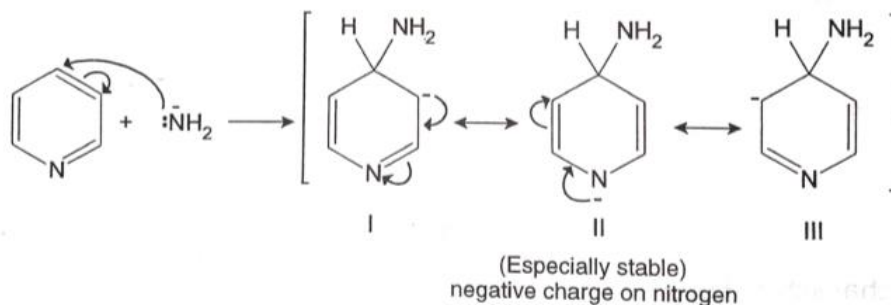
**c) Halogenations:**

- Pyridine and bromine vapour are passed over charcoal catalyst at 573 K. we get mixture of 3-bromopyridine and 3,5-dibromopyridine.

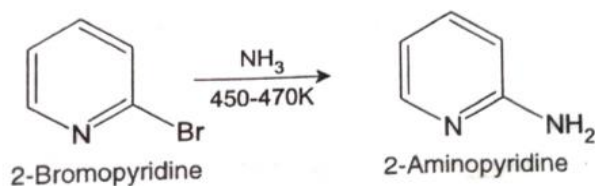


**3. Nucleophilic substitution reactions:**

- Pyridinering a benzene ring containing strong electron withdrawing groups. So position 2 and 4 become slightly electron deficient.
- Nucleophilic attack at position 4 yield a carbanion is a resonance hybrid of structure I, II and III .
- Attack at position 2 is similar to attack at position 4. Attack position 3 yield a carbanion is resonance hybrid structures IV, V and VI.
- All the above structure are more stable than benzene because electron withdrawing nature of nitrogen atom.
- III is stable because the negative charge is on nitrogen atom is more electronegative than carbon atom.
- Pyridine is unreactive in electrophilic substitution and highly reactive in nucleophilic substitution.

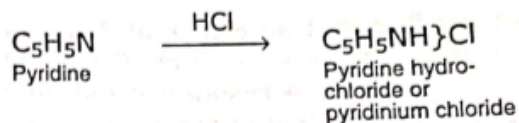


**a. Amination:**



**4. Basic nature:**

- It is a strong base because it contains a tertiary nitrogen atom with a lone pair of electrons which can accept a proton. It forms salts with inorganic acids.



- Pyridine is much stronger than pyrrole

**Reason:**

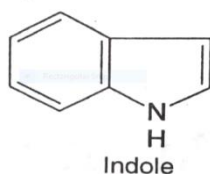
- The lone pair of electrons on nitrogen in pyrrole is involved in the aromatic sextet. So it is not available for donation to a proton.
- The pyridine the lone pair of electrons on nitrogen are not involved in the aromatic sextet. So they are available for donation to a proton.

**Structure of pyridine:**

1. It is extremely stable towards oxidising agents like  $\text{KMnO}_4$  chromic acid and  $\text{HNO}_3$ .
2. Through the molecular formula suggest unsaturation in the molecule it gives only substitution products with chlorine and bromine.
3. It can be nitrated and sulphonated.
4. Its amino derivatives can be diazotised, and coupled in the normal way.
5. Pyridine contains five carbons, one tertiary nitrogen and three double bonds. It like benzene. It is aromatic.
6. Molecular formula of pyridine deduced from its analytical data and molecular weight determination is  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

**CHEMISTRY OF INDOLE, (BENZOPYRROLE)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ :**

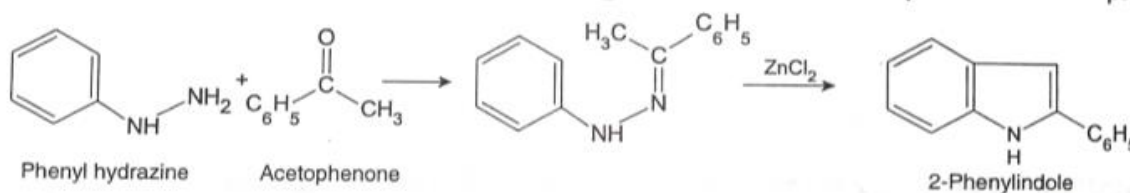
- The molecule of indole is made up to a benzene ring fused with a pyrrole ring.
- Indole occurs in coal tar, jasmine flowers and orange blossoms. It is the parent substance of natural indigo.



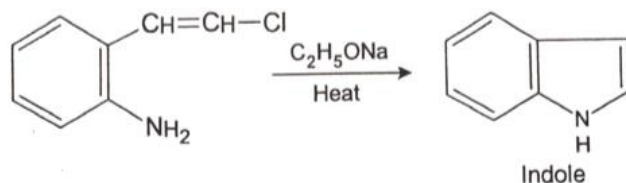
**Synthesis:**

**1. Fischer-Indole synthesis:**

- This involves cyclization of a phenyl hydrazone of an aldehyde or a ketone in the presence of sulphuric acid or anhydrous  $\text{ZnCl}_2$  or other acidic catalysts.



2. By heating o-amino- $\omega$ -chlorostyrene with sodium ethoxide.



## PROPERTIES:

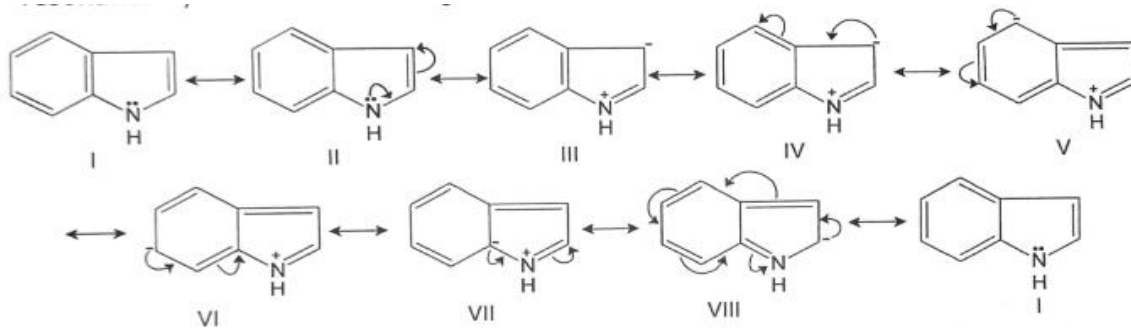
### Physical properties:

- Indole is a crystalline solid, melting point 325K, which plate-like crystals.
- Indole has a strong unpleasant faecal odour, pure indole in dilute solutions has a pleasant smell and use in perfumery for preparing jasmine and orange blossom blends.

### Chemical properties:

#### 1. Electrophilic substitution reaction:

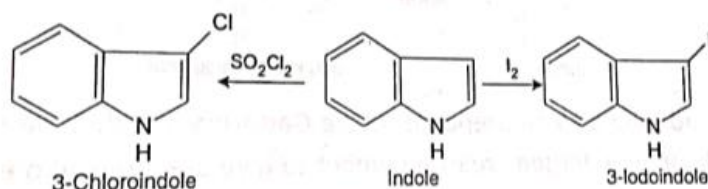
- Indole is considered to be a resonance hybrid of the five canonical structures.



- The conjugated structure I is most stable. Two of the structures III and IV carry a negative charge at position 3. Therefore, electrophilic substitution in indole normally occurs in the 3-position.

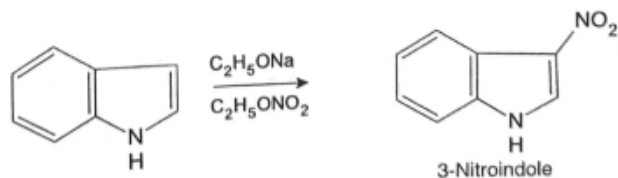
#### a) Halogenations:

- It is brominated or iodinated in 3-position. With  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  it gives 3-chloroindole.



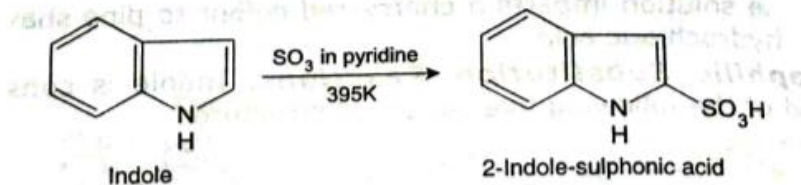
#### b) Nitration :

- On treating indole with sodium ethoxide mixed with ethyl nitrate, 3-nitroindole is obtained.



c) Sulphonation:

- On treating indole with  $\text{SO}_3$  in pyridine at about 390K, 2-indole sulphonic acid is produced.



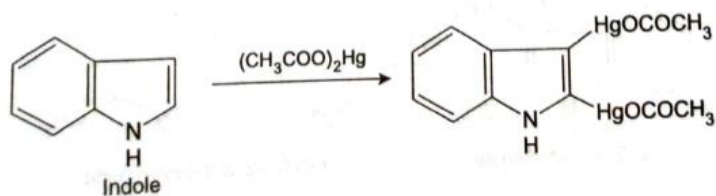
3. Reimer- Tiemann reaction:

- With chloroform and sodium hydroxide, indole gives indole-3-aldehyde.



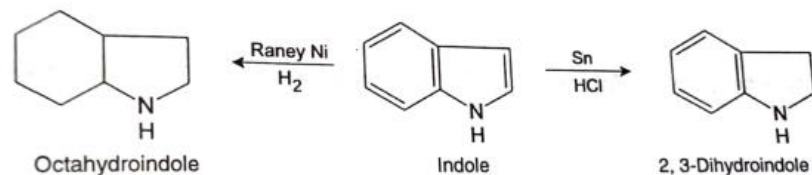
4. Mercuration:

- On mercuration with mercuric acetate, indole gives 2,3-diacetoxymercuri-indole.



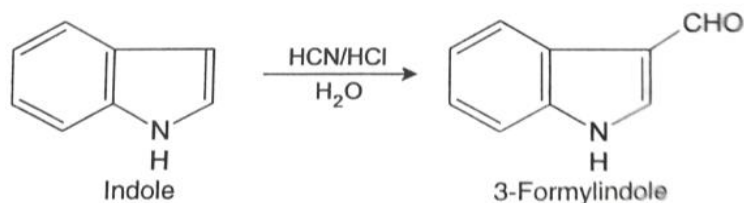
5. Reduction:

- Indole on electrolytic reduction gives 2,3-dihydroindole.



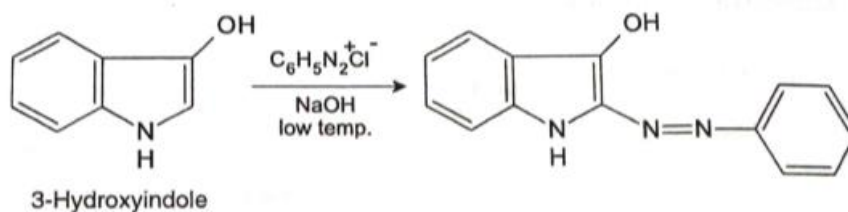
6. Gettermann reaction:

- Indole reacts with HCN and HCl to form 3-formyl-indole.



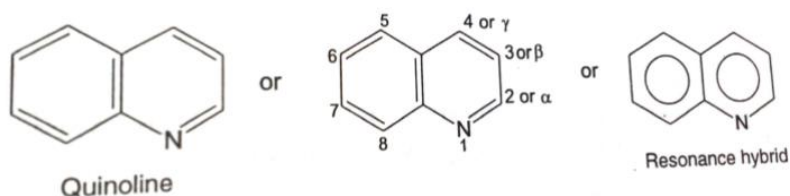
### 7. Diazo coupling:

- Diazonium salts couple in the 3-hydroxyindole at 2-position to form diazo coupling product.



## CHEMISTRY OF QUINOLINE, (BENZOPYRIDINE), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N

- In quinoline, one benzene and one pyridine ring are fused together at the ortho positions.
- It does not occur free in nature but many alkaloids derived from this ring system are well known, such as quinine, atarbrine, etc....

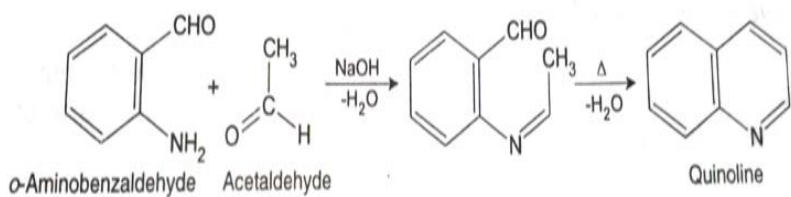


### PREPARATION:

#### 1. Skraup synthesis:

- It involves heating of mixture of aniline, nitrobenzene, glycerol, concentrated sulphuric acid and ferrous sulphate.
  - Nitrobenzene acts as oxidising agent while presence of ferrous sulphate makes the reaction less violent.
- (i) Glycerol loses water to yield acrolein.
  - (ii) Aniline adds on to acrolein in the 1,4-position.





## 2. Friedlander synthesis:

- It involves a condensation between o-amino benzaldehyde with acetaldehyde in sodium hydroxide solution.

## PROPERTIES OF QUINOLINE:

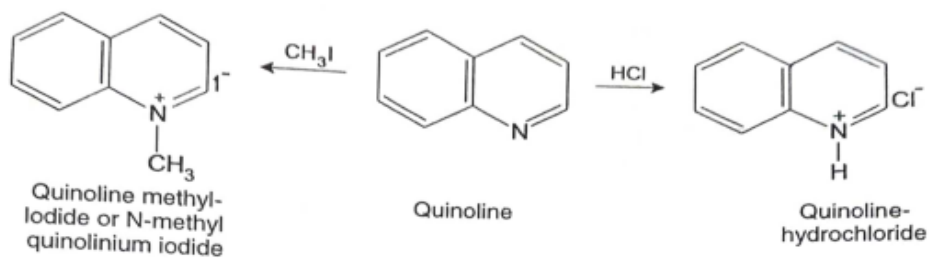
### Physical properties:

- Quinoline is a colourless oily liquid, boiling point 511K, Sparingly soluble in water but readily dissolves in alcohol and ether, it is volatile in steam.

## CHEMICAL PROPERTIES:

### 1. Basic nature :

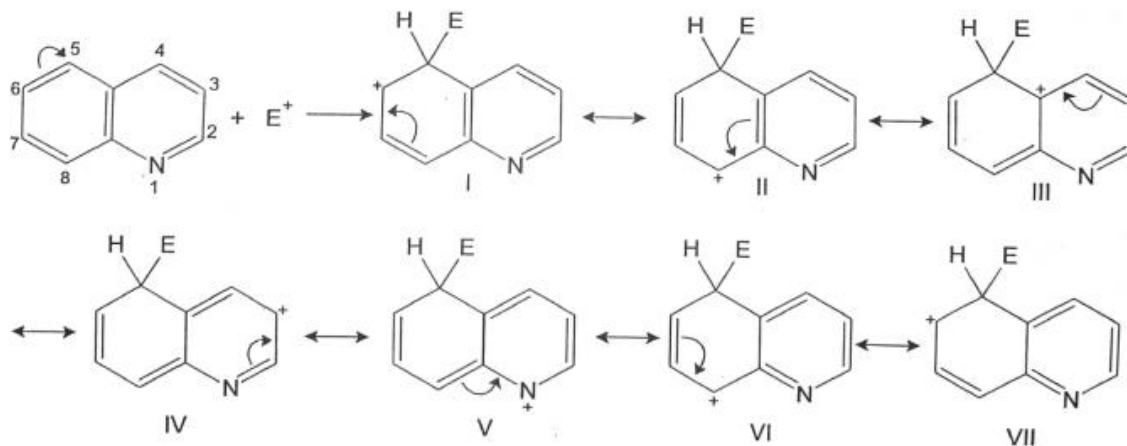
- Quinoline is a tertiary base and resembles pyridine in many of its reactions. It forms quinolinium salts with inorganic acids and quaternary salts with alkyl halides.



### 2. Electrophilic substitution reactions:

Quinoline is a resonance hybrid with resonance energy of  $264.9 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

It is attacked by electrophilic reagents at positions 8 and 5 and nucleophilic reagents at positions 2 and 4.

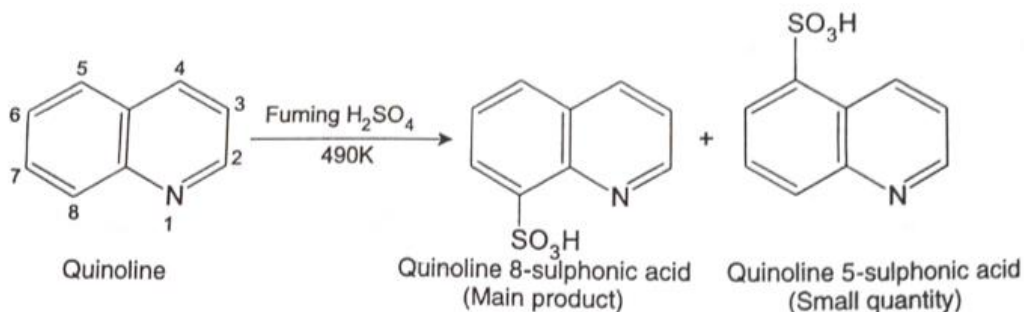


Structures I, II, VI and VII have one aromatic sextet intact)

- Electrophilic attack at position 5 or 8 gives a carbocation, which is resonance hybrid of seven canonical structures.

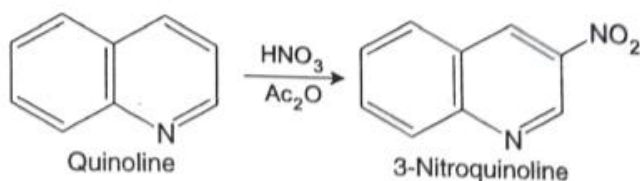
a. Sulphonation:

- Fuming sulphuric acid at 490 K yield quinoline-8 sulphonic acid with a small amount of quinoline-5-sulphonic acid.



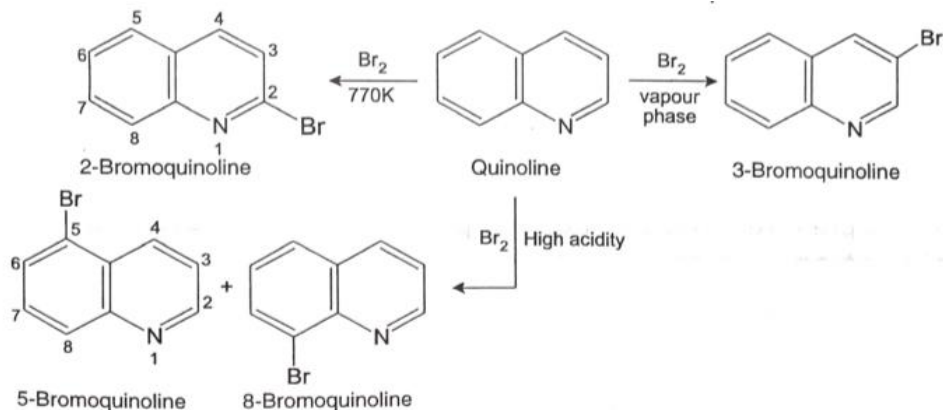
b. Nitration:

- Quinoline is react with nitric acid and acetic anhydride give 3-nitroquinoline.



c. Bromination:

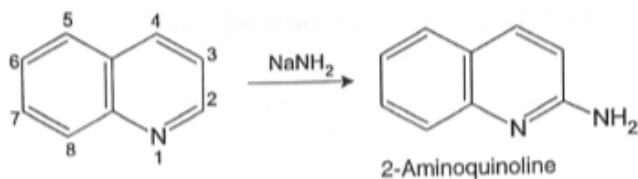
- Vapour phase bromination of quinoline gives 3-bromoquinoline at 770 K , the product is 2-bromoquinoline.
- Bromination under condition of high acidity produced 5 and 8 bromoquinoline.



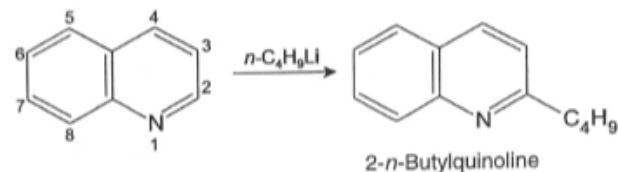
### 3. Nucleophilic substitution reactions:

- Quinoline undergoes nucleophilic substitution reactions at position-2.

a) With sodamide:

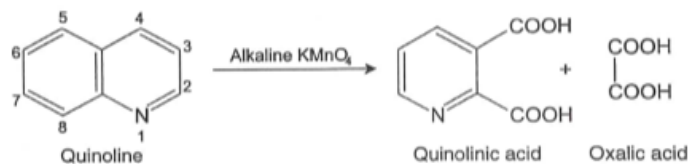


b) With n-butyl-lithium:



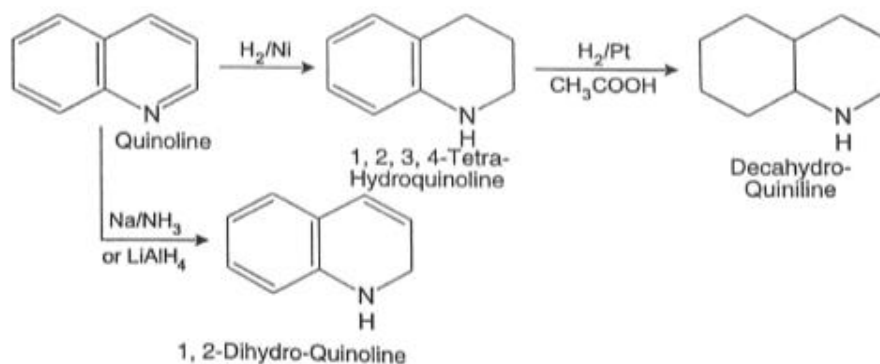
### 4. Oxidation:

- Vigorous oxidation usually oxidises benzene ring with the formation of quinolinic acid and oxalic acid.



### 5. Reduction :

- Reducing agent like sodium in liquid ammonia or lithium aluminium hydride, reduced it to 1,2 dihydroquinoline.



Uses of quinoline:

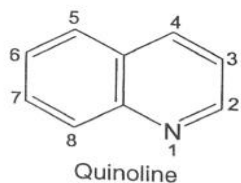
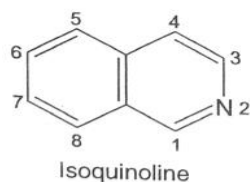
- It is high boiling solvent, as an antiseptic, in analytical work for precipitation of certain metals.

Constitution of quinoline:

1. Molecule formula of quinoline as deduced from its analytical data and molecular mass determination is  $C_9H_7N$ .
2. Just like benzene quinoline undergoes nitration and sulphonation.
3. It forms quaternary salts with alkyl halides. The presence of a tertiary nitrogen atom
4. On vigorous oxidation with alkaline permanganate it gives quinolinic acid and oxalic acid.

## CHEMISTRY OF ISOQUINOLINE, $C_9H_7N$

- Like quinoline the molecule of isoquinoline is made up to benzene ring fused with a pyridine ring but in a different position



## PREPARATION:

- Isoquinoline is always present in quinoline and may be separated from it by converting the mixture into sulphates which are separated by fractional crystallization from alcohol.

### 1. Bischler –Napieraliski synthesis:

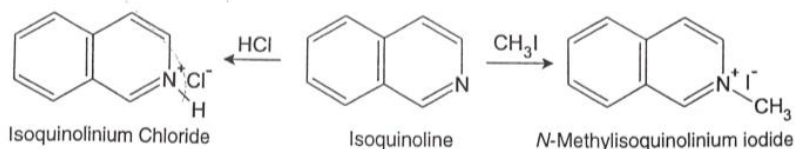
- This involves acylation of 2-phenylethylamin with an acyl halide to form an amide which can be cyclized with phosphorus oxychloride to produce dihydroisoquinoline.
- Dehydrogenation of the latter with a palladium catalyst gives isoquinoline.

## PROPERTIES OF ISOQUINOLINE:

- Isoquinoline is colourless liquid, melting point 296K , boiling point 513 K having an odour resembling that of benzaldehyde.

### Chemical properties:

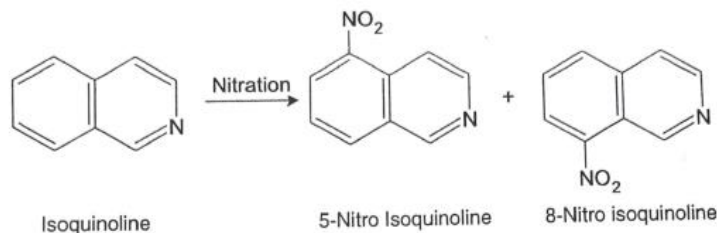
1. **Basic nature:** It is a stronger base as compared with quinoline.



### 2. Electrophilic substitution :

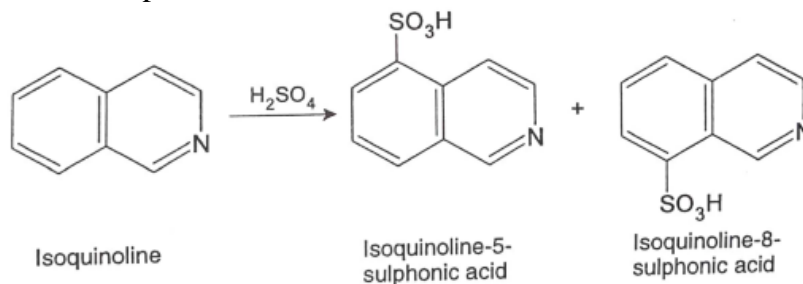
#### a) Nitration:

- On nitration the main product obtained is 5-nitroisoquinoline together with a small quantity of 8-derivative.



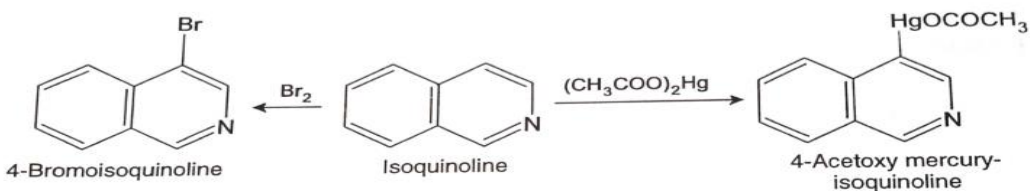
#### b) Sulphonation:

- Sulphonation of isoquinoline also takes place mainly at the 5-position and to a small extent at 8-position.



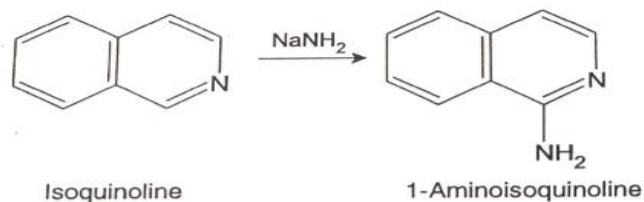
#### c) Bromination and mercuration:

- On bromination isoquinoline give 4-bromo-isoquinoline.
- Similarly mercuration with mercuric acetate.



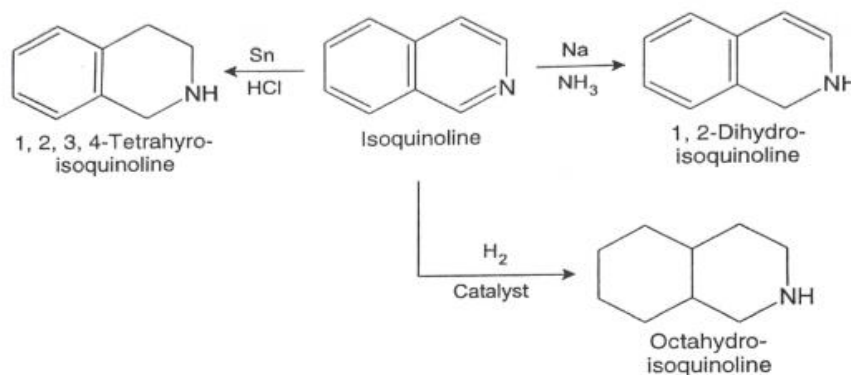
### 3. Nucleophilic substitution:

- Nucleophilic substitution in isoquinoline at position 1. When treated with sodamide, it gives 1-amino-isoquinoline.



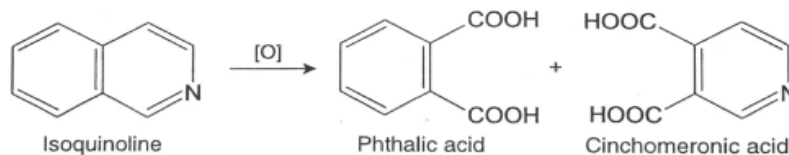
#### 4. Reduction:

- Isoquinoline on reduction with sodium and liquid ammonia gives 1,2-dihydroisoquinoline.



#### 5. Oxidation:

- The pyridine ring in isoquinoline is not so stable as that of quinoline. On oxidation with permanganate, it yields a mixture of phthalic and cinchomeronic acids.



#### Constitution of isoquinoline:

1. Molecular formula of isoquinoline as deduced from its analytical data and molecular weight determination is  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .
2. Isoquinoline undergoes nitration like benzene. This indicates the presence of one more aromatic ring in the molecule.
3. With alkyl halides it yields its quaternary salts.
4. This structure is further confirmed by the synthesis of isoquinoline by condensing benzaldehyde with ethylamine and passing the vapours of the product through red hot tubes.

## UNIT III

### 2 மார்க்ஸ்

1. கார்போனைல்துருவமுனைப்புஎன்றால்என்ன?
2. அசிடால்பிஹைட்டைஅடையாளம்காணஇரண்டுசோதனைகள்கொடுக்கவா?
3. எந்தபண்புகளில்அசிடால்பிஹைட்டைஅசிடோனைஒத்திருக்காது?
4. ஆல்பாஹைட்ரஜனின்அமிலத்தன்மைகுறித்துசுருக்கமாகஎழுதுங்கள்?
5. கொனே வெனகல் எதிர்வினை?
6. பென்சோயின்ஒடுக்கம்எழுதுங்கள்?
7. சீர்திருத்தஎதிர்வினைஎன்றால்என்ன?
8. கீட்டோவைவரையறுக்கவும் - எனோல்டாடோமெரிசம்?
9. அமிடோஎன்றால்என்ன - டாடோமெரிசத்தைஇமைடு?
10. நைட்ரோ - அசினிட்டரோடாடோமெரிசம்எழுதவா?

### 5 மார்க்

1. கார்போனைல்குழுவின்வினைத்திறனைவிளக்குங்கள்?
2. ஆல்டோல்மின் தேக்கத்தின்வழிமுறைபற்றிவிவாதிக்கவா?
3. கன்னிசரோஎதிர்வினைஒருவிளக்கத்துடன்விளக்குங்கள்?
4. டாடோமர்கள்எவ்வாறுஅடையாளம்காணப்படுகின்றன?

### 10 மார்க்

1. ஆல்பிஹைட்மற்றும்கீட்டோனிந்தயாரிப்புமற்றும்பண்புகளைப்பற்றிவிவாதிக்கவா?
2. விளக்குங்கள்

i பெர்கின்எதிர்வினை

ii. கிளிசென்எதிர்வினை

3. டாடோமெரிசம் விவரி?

### அலகு 3 -

கார்போனைல் கலவைகள் மற்றும் டாடோமெரிசம்

பெர்கின் நிபந்தனை:

அமில ஒடுக்கத்தின் சோடியம் உப்பு முன்னிலையில் இரண்டு  $\alpha$ - ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொண்ட ஒரு அலிபாடிக் அமிலம் அன்ஹைட்ரைடுடன் பென்சால்பிஹைட் செல்லும்போது ஒரு

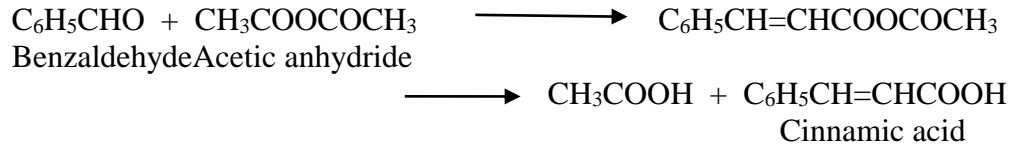
α- நிறைவுறா அமிலத்திலிருந்து நடைபெறுகிறது .இந்த எதிர்வினை பெர்கின் எதிர்வினை என அறியப்படுகிறது.

.1.நறுமண ஆல்டிஹைடுகள் மட்டுமே பெர்கின் எதிர்வினையில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

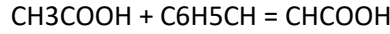
.2.நறுமண ஆல்டிஹைட்டில் ஆலசன் அணு அல்லது வளையத்தில் ஒரு நைட்ரோ குழு இருக்கும்போது பெர்கின் எதிர்வினை மிக வேகமாக செல்கிறது.

.3.ஆர்த்தோ நிலையில் இருக்கும் மெத்தில் மாற்றீடுகள் எதிர்வினையை மெதுவாக்குகின்றன.

•பென்சால்டிஹைட் சோடியம் அசிடேட் முன்னிலையில் அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடுன் வினைபுரிந்து சினமிக் அமிலத்தை அளிக்கிறது.



பென்சால்டிஹைட் அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு



சினமிக் அமிலம்

வினைவேகம்:

.1.சோடியம் அசிடேட் தயாரிக்கும்  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  அயன் பாசோக் வினையூக்கியாக செயல்படுகிறது . இது கார்பனியன் I ஐ உருவாக்க அலிபாடிக் அன்ஹைட்ரைடில் இருந்து α- ஹைட்ரஜனை நீக்குகிறது.

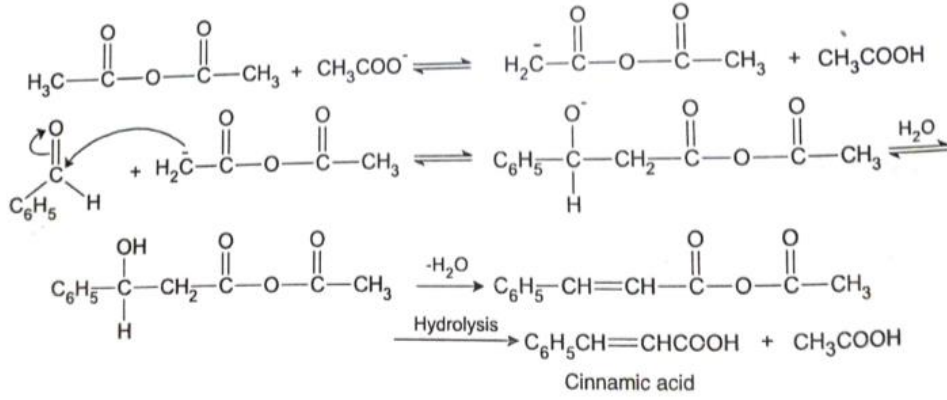
.2.ஒரு இடைநிலை II ஐ உருவாக்க அர்மாடிக் ஆல்டிஹைட்டின் கார்போனைல் குழுவில் நான் சேர்க்கும் கார்பனியன்.

.3.புரோட்டோனேஷனுக்குப் பிறகு இடைநிலை II தயாரிப்பு III போன்ற ஒரு ஆல்டாலை உருவாக்குகிறது.

.4.இந்த தயாரிப்பு III இல் ,உள் புரோட்டான் பரிமாற்றம் நீர் மூலக்கூறு நீக்குவதற்கு வழிவகுக்கிறது α, at- நிறைவுறா கலப்பு அன்ஹைட்ரைடு IV ஐ உருவாக்குகிறது.

.5.நிறைவுறாத கலப்பு அன்ஹைட்ரைட்டின் நீராற்பகுப்பு சினமிக் அமிலம் வினைவேகம்.





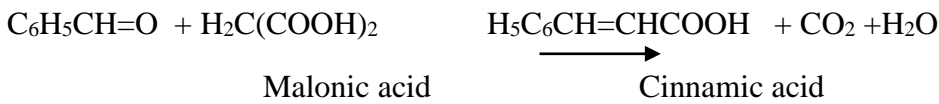
கொனேவெனகல்எதிர்வினை:

இது ஒரு கரிம அடித்தளத்தின் முன்னிலையில் செயலில் உள்ள மெத்திலீன் குழுக்களுடன் ஒரு ஆல்டிஹைட் மற்றும் கலவைக்கு இடையிலான எதிர்வினை.

•இது ஆல்டால் வகை ஒடுக்கம் எதிர்வினை .அசிட்டோஅசெடிக் எஸ்டர் ,சியோனோசெடிக் எஸ்டர் ,மாலோனிக் எஸ்டர் மற்றும் எதிர்வினை மெத்திலீன் குழுவைக் கொண்ட -1,3 கார்போனைல் சேர்மங்கள் போன்றவை ஆல்டிஹைடுடன் வினைபுரிகின்றன .பெரிடைன் பொதுவாக வினையூக்கியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

•அசிடால்டிஹைட் மாலோனிக் எஸ்டருடன் வினைபுரிந்து குரோட்டோனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

•பென்சால்டிஹைட் கொனேவெனகல் ஒடுக்கத்திற்கு உட்படுகிறது .இது எத்தனாலிக் அம்மோனியாவில் உள்ள மாலோனிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து சினமிக் அமிலத்தை உருவாக்குகிறது.



இந்த எதிர்வினை கொனே வெனகல் ஒடுக்கம் என்றும் அறியப்படுகிறது.

வினைவேகம்:

•பொறிமுறையானது ஆல்டால் ஒடுக்கம் போன்றது.

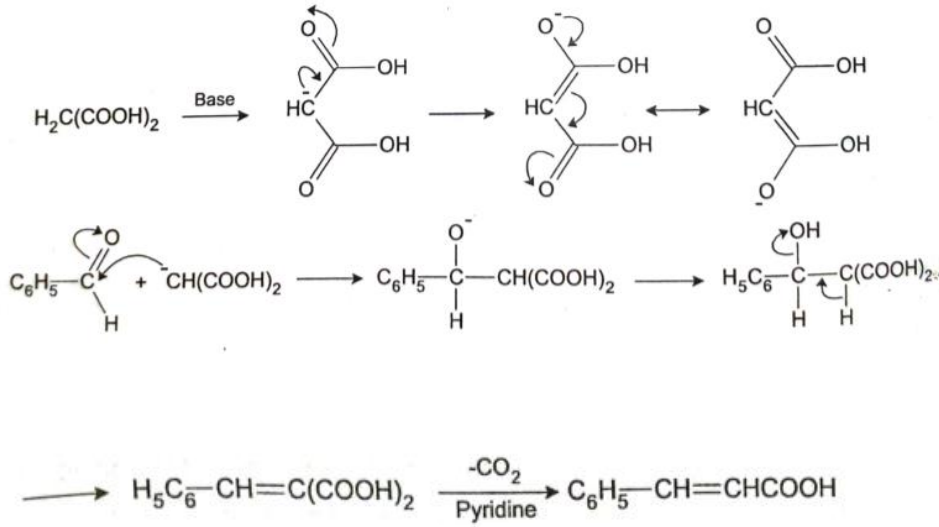
.1அடித்தளம் எதிர்வினை மெத்திலீன் குழுவிருந்து கார்பானியன் I இலிருந்து ஒரு புரோட்டானை நீக்குகிறது.

.2கார்பனியன் நான் ஆல்டிஹைட்டின் கார்போனைல் கார்பனை ஒரு அயன் II முதல் தாக்குகிறது.

.3புரோட்டனைட் அடித்தளம் அயனி II உடன் ஹைட்ராக்ஸி கலவை III முதல் வினைபுரிகிறது.

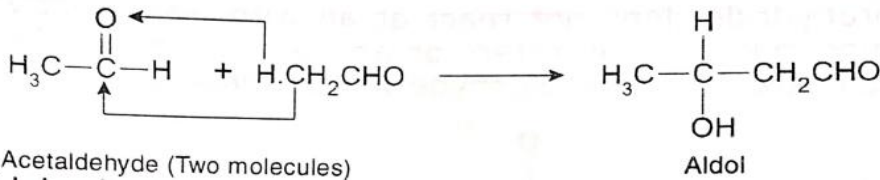
.4ஹைட்ராக்ஸி கலவை நிறைவுறாத எஸ்டர் IV ஐ வழங்க நீர் மூலக்கூறை நீக்குகிறது.

.5நீர்ப்பகுப்பின் மீது நிறைவுறாத எஸ்டர் நிறைவுறா அமிலத்தைக் கொடுக்கும்.

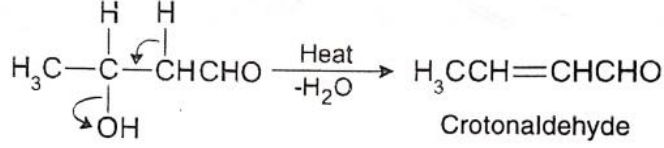


ஆல்டால் குறுக்கம்

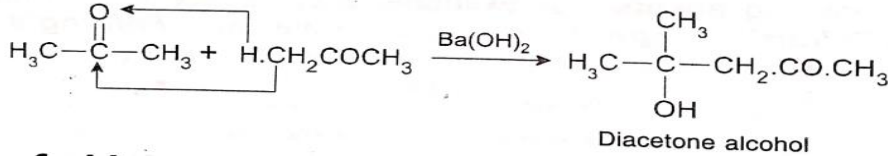
அசிடேடிஹைட்டின் இரண்டு மூலக்கூறுகள் ஆல்டால் எனப்படும் ஒரு சிரப் திரவத்தைக் கொடுக்க, நீர்த்த காரம், பொட்டாசியம் கார்பனேட் அல்லது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் முன்னிலையில் அடைகின்றன.



சூடாக்க அல்தோல்கள் தண்ணீரை நீக்கி நிறைவுறா சேர்மங்களை உருவாக்குகின்றன . வெப்பமாக்கலில் ஆல்டோல் க்ரோடோனால்டிஹைட்டைக் கொடுக்கிறது.



பேரியம் ஹைட்ராக்சைடு முன்னிலையில், அசிட்டோன் டயசெட்டோன் ஆல்கஹால் ஒரு ஒத்த ஆல்டோல் ஒடுக்கம் மூலம் கொடுக்கிறது.



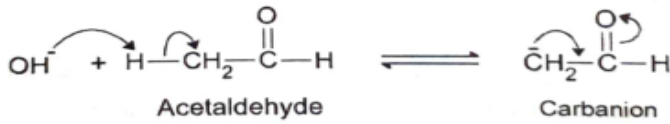
ஆல்டோல் நிபந்தனை வினைவேகம்

• ஆல்டால் ஒடுக்கம் இரண்டு ஆல்டிஹைடுகள் அல்லது கீட்டோன்களுக்கு இடையில் நடைபெறுகிறது, அவை கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள குறைந்தது ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவைக் கொண்டிருக்கும் α-கார்போனைல் குழுவிற்கு.

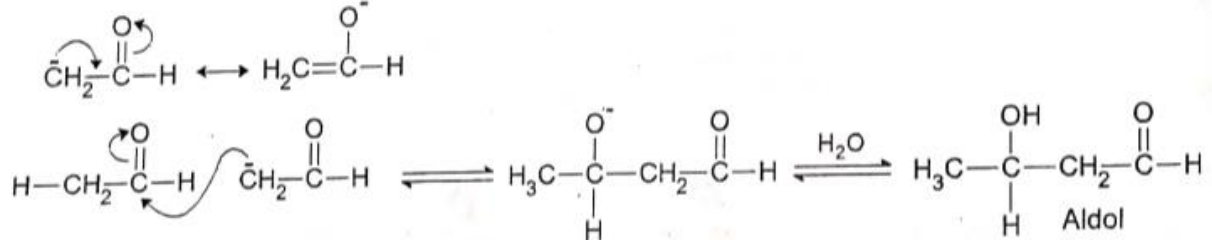
1. கார்பனியனின் உருவாக்கம் ) எதிர்மறையாக சார்ஜ் செய்யப்பட்ட கார்பன் (மற்றும்

2. கார்போனைல் சேர்மத்துடன் கார்பனியனின் எதிர்வினை.

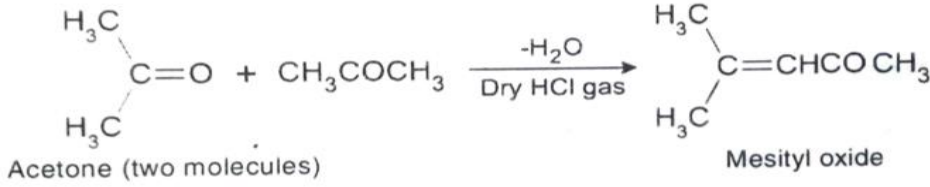
ஹைட்ரஜனில் உள்ள ஆல்டிஹைட் அல்லது கீட்டோனுடன் அடித்தளத்தின் எதிர்வினை மூலம் கார்பனியனின் உருவாக்கம் நடைபெறுகிறது.



இந்த கார்பனியன் அதிர்வு மூலம் தன்னை நிலைநிறுத்திக் கொள்ள முடியும், எனவே ஆல்டோலை வினைவிப்பதற்காக கார்போனைல் குழுவைத் தாக்கும் அளவுக்கு ) வேறு எந்த நியூக்ளியோபில் வினைபுரியும் (நிலையானது).

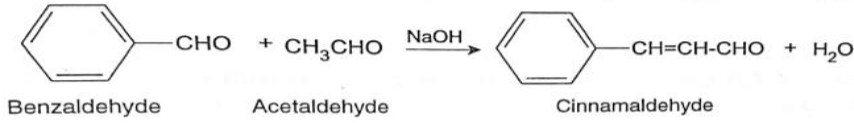


ஆல்டால் ஒடுக்கம் என்பது ஒரு பொதுவான எதிர்வினை மற்றும் ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்களுடன் .இது அமிலங்களால் வினையூக்கப்படுத்தப்படலாம்.

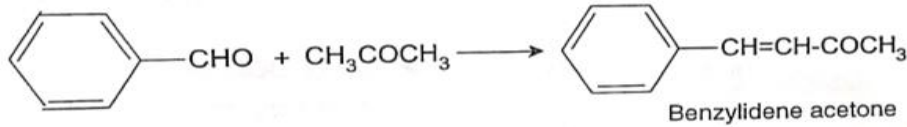


உரிமைகோல் எதிர்வினை) :கிளைசென்-ஸ்கிமிட் எதிர்வினை என்றும் அழைக்கப்படுகிறது(

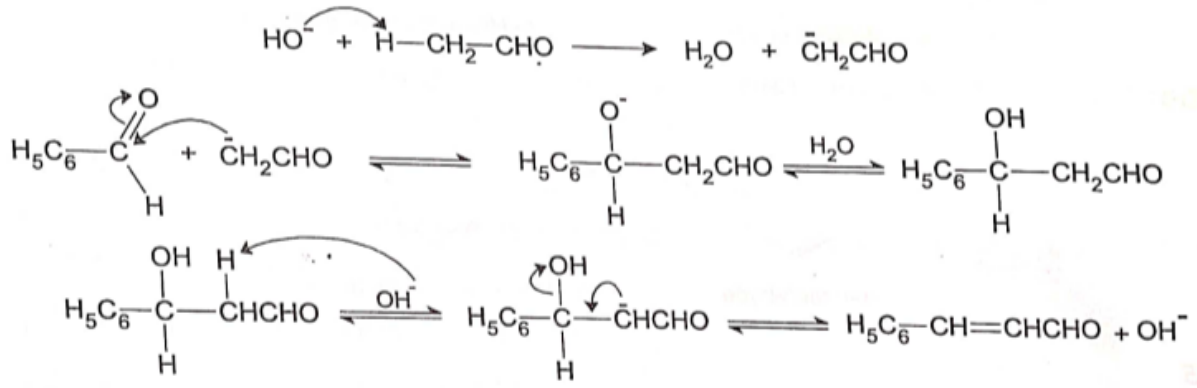
•பென்சால்டிஹைட் ,நீர்த்த காரத்தின் முன்னிலையில் ,அலிபாடிக் ஆல்டிஹைட் அல்லது  $\alpha$ -ஹைட்ரஜனைக் கொண்ட கீட்டோன்களுடன் ஒடுங்குகிறது ,எ.கா ,.அசிடால்டிஹைடுடன் இது சினமால்டிஹைட்டைக் கொடுக்கும்.



அசிட்டோனுடன் இது பென்சிலிடின்-அசிட்டோனை அளிக்கிறது.



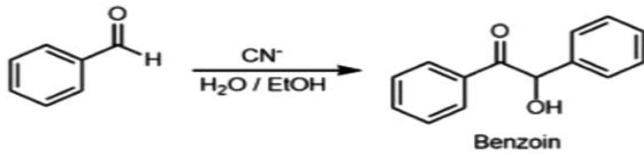
வினைவேகம்



பென்சோயின் நிபந்தனை:

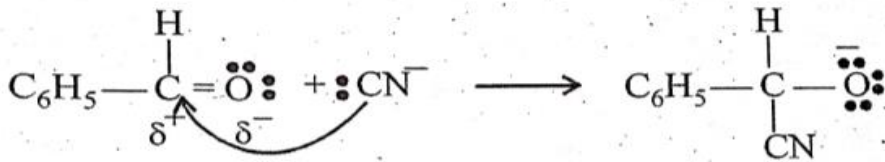
பென்சால்டிஹைட் நீர்த்த-எத்தனாலிக் NaCN அல்லது KCN உடன் சூடேற்றப்படும்போது, அது பென்சோயின் எனப்படும் α-ஹைட்ராக்ஸி கீட்டோனை உருவாக்குகிறது.

வினையூக்கியாக சயனைடு அயனின் முன்னிலையில் ஒரு நறுமண ஆல்டிஹைட்டின் சய-ஒடுக்கம் சம்பந்தப்பட்ட இந்த எதிர்வினை பென்சோயின் ஒடுக்கம் என குறிப்பிடப்படுகிறது.

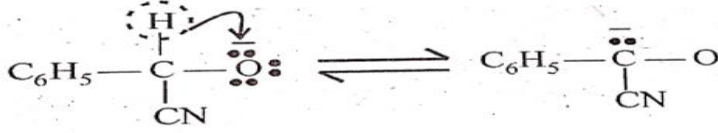


வினைவேகம்

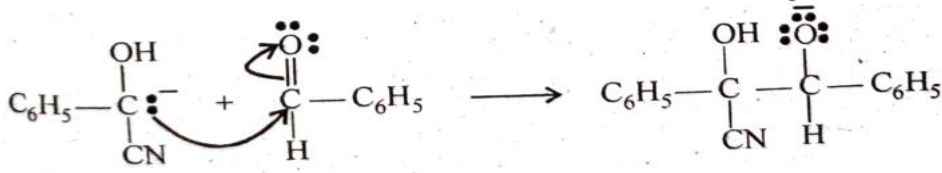
நான்கார்போனைல் கார்பனுடன் ஒரு சயனைடு அனானின் நியூக்ளியோபிலிக் சேர்த்தல்.



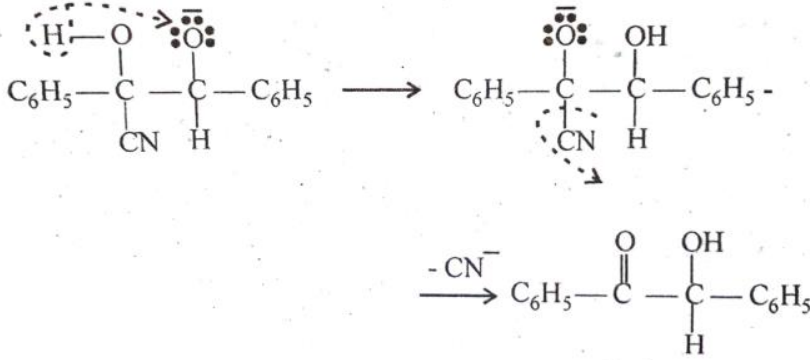
ii. சயனைடு. குழு முன்னாள் ஆல்டிஹைட் புரோட்டான் அணுவை அமிலமாக்குகிறது, இது முன்னாள் கார்போனைல் குழுவிற்கு இடம்பெயர்கிறது.



iii. அதிர்வு உறுதிப்படுத்தப்பட்ட கார்பனியன் பென்சால்டிஹைட்டின் மற்றொரு மூலக்கூறின் கார்போனைல் கார்பனுடன் சேர்க்கிறது.



iv. சுயனைடு அனானின் சுருக்கம் மூலம் ஆக்ஸிஜனுக்கு OH இன் புரோட்டானின் இடம்பெயர்வு பென்சோயினை உருவாக்குகிறது.

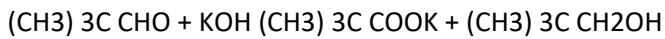


பென்சோயின்

கன்னிசரோ எதிர்வினை:

Al ஆல்காலி (%50)NaOH அல்லது KOH) செறியூட்டப்பட்ட கரைசலுடன் சிகிச்சையளிக்கும்போது α-ஹைட்ரஜன் அணு இல்லாத ஆல்டிஹைடுகள் சுய ஆக்ஸிஜனேற்றத்திற்கும் குறைப்புக்கும் உட்பட்டு அமிலம் மற்றும் ஆல்கஹால் உருவாகின்றன. இந்த எதிர்வினை கன்னிசரோ எதிர்வினை என்று அழைக்கப்படுகிறது.

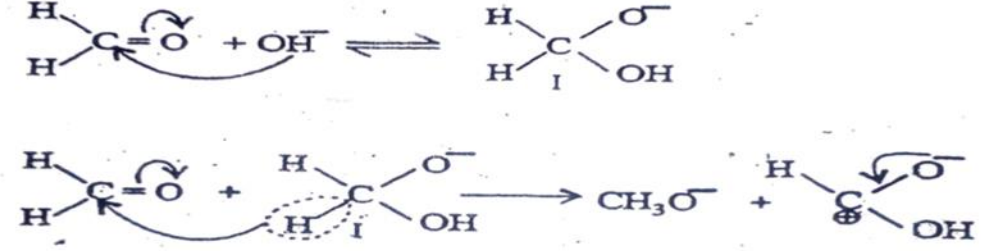
**2HCHO + KOH → HCOOK + CH<sub>2</sub>OH** ஃபார்மால்டிஹைட் பொட்டாசியம் ஃபார்மேட் மீதில் ஆல்கஹால்



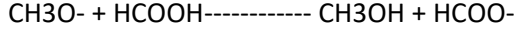
வினைவேகம்

.1கார்போனைல் குழுவில் ஹைட்ராக்ஸில் அயனியின் )OH-) நியூக்ளியோபிலிக் சேர்த்தல் சிக்கலான அயனி ி ஐ வழங்குகிறது.

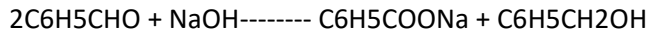
.2அயனி ஒரு ஹைட்ரைடு )H-) அயனியை ஃபார்மால்டிஹைட்டின் மற்றொரு மூலக்கூறுக்கு மெத்தாக்ஸைடு அயனியாக )CH3O) குறைக்கிறது ,அதே நேரத்தில் நானே அயனி ஃபார்மிக் அமிலத்திற்கு ஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது.



.3CH3O- மற்றும் HCOOH ஐப் பெறுகிறோம் .இதன் விளைவாக வரும் மெத்தாக்ஸைடு அயன் மற்றும் ஃபார்மிக் அமிலம் ஒரு புரோட்டானை பரிமாறிக்கொண்டு மீதில் ஆல்கஹால் மற்றும் ஃபார்மேட் அயனியை உருவாக்குகின்றன.



NaOH உடன் சிகிச்சையில் பென்சால்டிஹைட் ,ஒரு பிசின் கொடுக்கவில்லை ,ஆனால் கன்னிசரோ எதிர்வினைக்கு உட்படுகிறது.



பென்சால்டிஹைட் சோடியம் பென்சோயேட் பென்சில் ஆல்கஹால்

கன்னிசரோ எதிர்வினை இரண்டு வெவ்வேறு ஆல்டிஹைடுகளுக்கு இடையில் நிகழக்கூடும் , மேலும் இது 'கிராஸ்ட் கன்னிசரோ 'எதிர்வினை என்றும் அறியப்படுகிறது.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCOOH}$  பென்சால்டிஹைட் ஃபார்மால்டிஹைட் பென்சில் ஆல்கஹால் சோடியம் வடிவமைப்பு

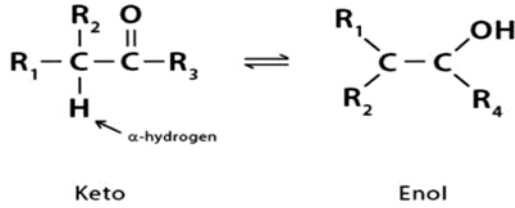
டாடோ மெரிசம்

•இது ஒரு வகை ஐசோமெரிசம் ஆகும் (இதில் ஐசோமர்கள் இயல்பான நிலையில் மாற்றக்கூடியவை) .tauto - same: meros - part), ஒரு டாடோமெரிக் பொருள் என்பது இரண்டு பரஸ்பர இடை-மாற்றக்கூடிய ஐசோமர்களின் கலவையாகும்.

கீட்டோ ஈனால் டாடோமெரிசம்

ஒரு மெத்திலீன் குழு இரண்டு கார்போனைல் குழுக்களுடன் இணைக்கப்படும்போது ,ஹைட்ரஜன் அணு ஒன்று அல்லது வேறு கார்போனைல் குழுவிற்கு இடம்பெயர்கிறது.

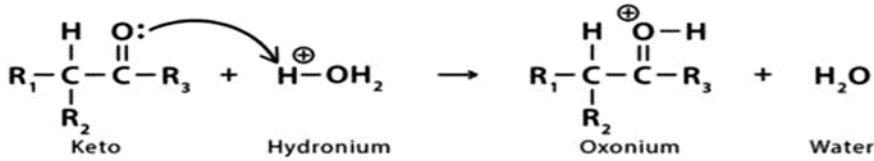
இந்த வகை டாடோமெரிசை கீட்டோ-ஈனோல்டாடோமெரிசம் என்று அழைக்கப்படுகிறது . இந்த டாடோமெரிசில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு கார்பன் அணுவிலிருந்து ஆக்ஸிஜன் அணுவுக்கு நகர்கிறது.



வினைவேகம்

.1அமில வினையூக்கிய வழிமுறை:

படி :1-கார்போனைலின் புரோட்டானேஷன்



படி :2- $\alpha$ - ஹைட்ரஜனின் டிப்ரோட்டானேஷன் மற்றும் ஈனோலின்

WCEq uí \_ù



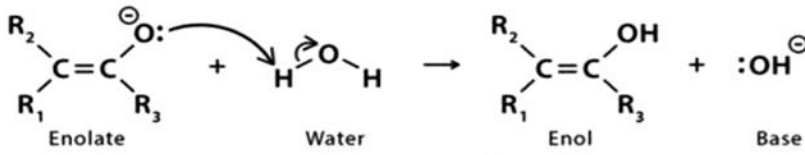


.2அடிப்படை வினையூக்கிய வழிமுறை:

படி :1-- ஹைட்ரஜனின் டிப்ரோனேஷன் விளைவாக ஈனோலேட் ஆனது

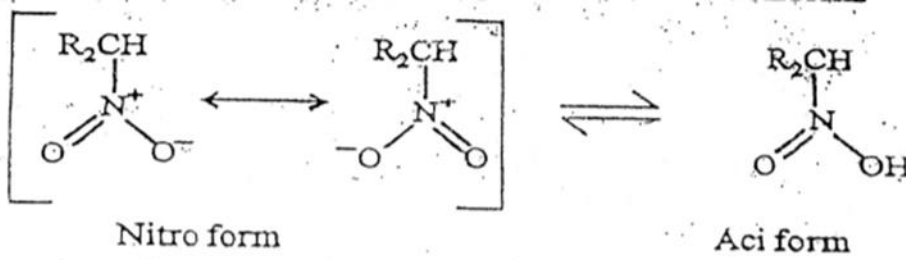


படி :2-ஈனோலேட்டின் புரோட்டானேஷன் ஈனோலைக் கொடுக்கிறது



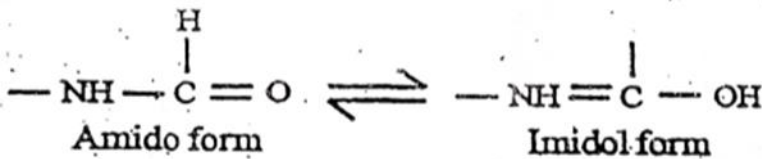
நைட்ரோ அசினிட்ரோ டாடோமெரிசம்:

அலிபாடிக் நைட்ரோ கலவைகள் அசிஃபார்ம்களுடன் சமநிலையில் உள்ளன.



நைட்ரோ படிவம் நைட்ரோசோ-ஆக்சைம் டாடோமெரிஸத்தின் இணையான வழக்குக்கு கூர்மையான ஒப்பந்தத்தில் உள்ள ஏசி வடிவத்தை விட மிகவும் நிலையானது ,சந்தேகத்திற்கு இடமின்றி நைட்ரோ வடிவத்தில் நைட்ரோசோ வழக்கில் அதிர்வு இல்லை.

அமிடோ-இமிடோல் அமைப்பு:



ஆல்டிஹைட் மற்றும் கீட்டோன்

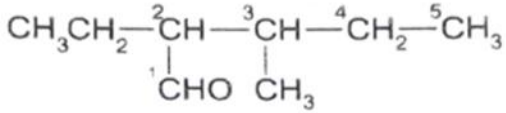
•ஆல்டிஹைட் மற்றும் கீட்டோன் பொது மன்றம்  $C_nH_{2n}O$  ஐக் கொண்டுள்ளன .ஆல்டிஹைட்டின் சிறப்பியல்பு குழு  $-CHO$  அல்லது  $-CH=O$  மற்றும் இந்த குழு சங்கிலியின் முடிவில் மட்டுமே நிகழ்கிறது.

கீட்டோன்களின் சிறப்பியல்பு குழு  $<C=O$  என்பது சங்கிலியின் முடிவில் ஏற்பட முடியாது , ஏனெனில் இரண்டு வேலன்சிகளும் ஒவ்வொன்றும் ஒரு கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப்படுகின்றன.

பெயரிடுதல்

ஆல்டிஹைடு

ஆல்டிஹைட்டின் பொதுவான சூத்திரம்  $RCHO$  ஆகும் .குடும்பத்தின் உயர் உறுப்பினர்களுக்கு சரியான பெயரைக் கொடுக்க ,ஆல்டிஹைட் குழுவைக் கொண்ட மிக நீளமான சங்கிலி பெற்றோர் ஹைட்ரோகார்பனாகத் தேர்ந்தெடுக்கப்படுகிறது .ஆல்டிஹைடிக் குழு மட்டுமே செயல்பாட்டில் இருந்தால்.



கீட்டோன்

கீட்டோன்களுக்கான பொதுவான சூத்திரம்  $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R' \end{array}$

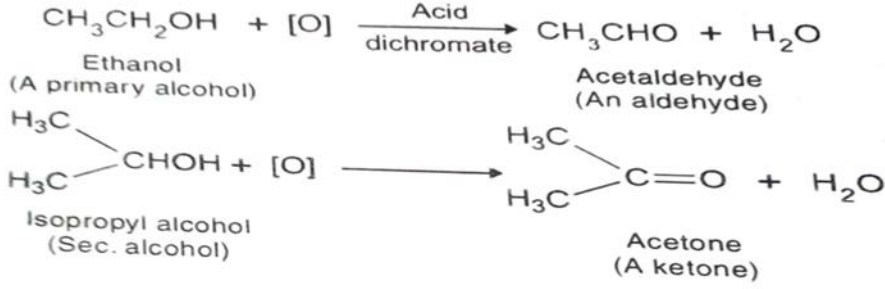
இரண்டு அல்கைல் குழு ஒரே மாதிரியாக இருக்கும்போது ,கீட்டோன் ஒரு எளிய கீட்டோன் என்றும் ,இரண்டு வெவ்வேறு அல்கைல் குழுக்களைக் கொண்ட மற்றொரு கலப்பு கீட்டோன் என்றும் அழைக்கப்படுகிறது.

உறுப்பினர் கீட்டோனிக் குழுவில் இணைக்கப்பட்டுள்ள அல்கைல் குழுக்களின்படி கீழ் உறுப்பினர்கள் பொதுவாக பெயரிடப்படுகிறார்கள்.

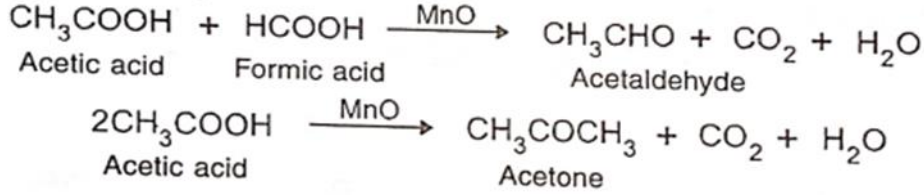
ஆல்டிஹைட் மற்றும் கெட்டோன் தயாரித்தல்

1.அமில டைக்ரோமேட்டுடன் ஆல்கஹால் ஆக்ஸிஜனேற்றம்:

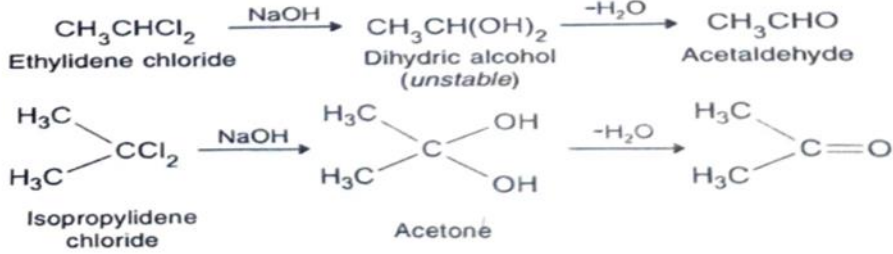
முதன்மை ஆல்கஹால் ஆல்டிஹைட்டையும் இரண்டாம் நிலை ஆல்கஹால் கீட்டோனையும் தருகிறது.



2. 570 K இல் வினையூக்கியாக மாங்கனிக ஆக்சைடுகளுக்கு மேல் கொழுப்பு அமிலத்தின் நீராவிிகள்:



3. ஆல்கைலிடின் ஹைலைடுகளின் நீராற்பகுப்பு மூலம்:



ஆல்டிஹைடு மற்றும் கீட்டோனின் பண்புகள்:

இயற்பியல் பண்புகள்:

கீழ் ஆல்டிஹைட் மற்றும் கீட்டோன்கள் நிறமற்ற கொந்தளிப்பான திரவங்கள், அதிக ஆல்டிஹைட் மற்றும் கீட்டோன் ஆகியவை திடப்பொருள்கள்.

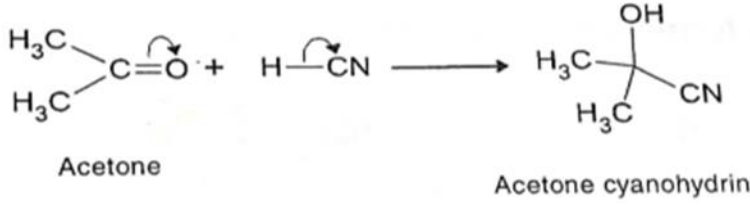
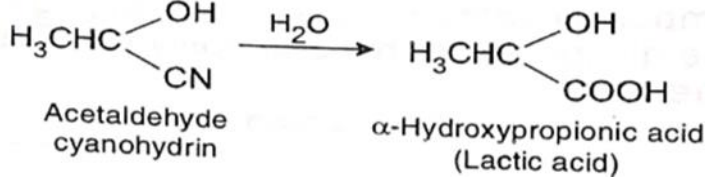
லோயர் ஆல்டிஹைட் விரும்பத்தகாத வாசனை மற்றும் கீட்டோனுக்கு இனிமையான வாசனையும், அதிக ஆல்டிஹைடு பழ வாசனையும் கொண்டது.

• ஃபார்மால்டிஹைடு, அசிடால்டிஹைடு மற்றும் ஆக்டோன் ஆகியவை தண்ணீரில் சுதந்திரமாக கரையக்கூடியவை. அசிடோன் மற்றும் பிற கீட்டோன் மிகவும் நல்ல கரைப்பான்கள்.

வேதியியல் பண்புகள்:

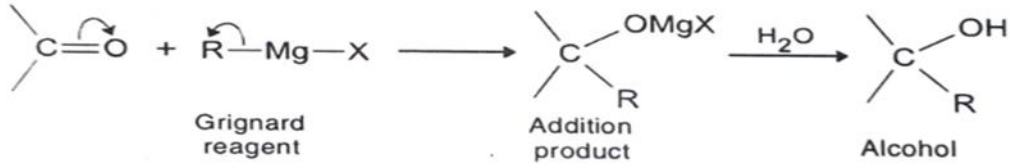
.1ஹைட்ரோசியானிக் அமிலம் சேர்த்தல்:

சோடியம் சயனைடுடன் சிகிச்சையளிக்கப்பட்டு கந்தக அமிலத்தை நீர்த்துப்போகும்போது கார்போனைல் குழு ஹைட்ரஜன் சயனைடு சேர்த்து சயனோஹைட்ரின்னை உருவாக்குகிறது.



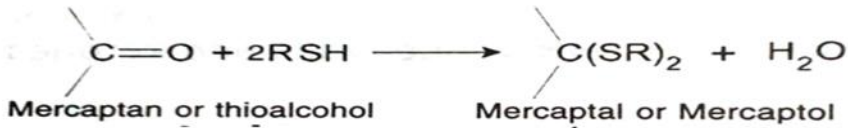
.2கிரிக்னார்ட் மறுஉருவாக்கம் சேர்த்தல்:

கார்போனைல் குழு கிரிக்னார்ட் மறுஉருவாக்கத்தில் நீராற்பகுப்பில் கூடுதல் தயாரிப்பு அளிக்க, ஒரு ஆல்கஹால் கொடுக்கிறது.



.3தியோல்கோஹோல்களுடன் )மெர்காப்டன்:(

•ஆல்டிஹைட் மற்றும் கீட்டோன்கள் மெர்காப்டான்களுடன் ஒன்றிணைந்து முறையே மெர்காப்டல் அல்லது மெர்காப்டால் உருவாகின்றன

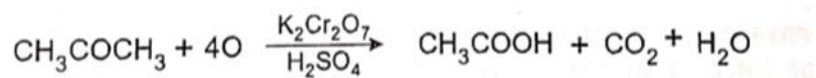
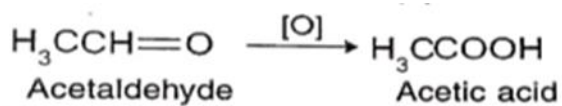


.4குறைப்பு:

conc.HCl அமிலம் மற்றும் Zn / Hg உடன்  $C=O$  குழு ஒரு மெத்திலீன்  $-CH_2-$  குழுவாகக் குறைக்கப்படுகிறது.



.5ஆக்ஸிஜனேற்றம்:



## UNIT IV

### 2 மதிப்பெண்கள்

1. என்-பி-கோரோபென்சீன் அமிலம் பென்சோயிக் அமிலத்தை விட அதிக அமிலமானது.
2. அமிலத்தன்மையை அதிகரிக்கும் வரிசையில் பின்வருவனவற்றை ஒழுங்கமைக்கவும்.  
i) பென்சோயிக் அமிலம் ii) பி-டோலுயிக் அமிலம் iii) பி-நைட்ரோபென்சோயிக் அமிலம்
3. மாலோனிக் அமிலத்தை அடிபிக் அமிலமாக எவ்வாறு மாற்றுவீர்கள்.
4.  $\text{LiAlH}_4$  உடன் எத்தில் அசிட்டோ அசிட்டிக் எஸ்டர் குறைக்கப்படும் போது என்ன நடக்கும்
5. சிட்ரிக் அமிலத்தின் பயன்பாடுகளை எழுதுங்கள்.
6. சுசினிக் அமிலத்திற்கான இரண்டு தயாரிப்புகளையும் எழுதுங்கள்.
7. கார்பாக்சிலேட் அனானின்கட்டமைப்பைக் கொடுங்கள்.
8. ஹேமெட்சமன்பாட்டை எழுதுங்கள்.
9. ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் பண்புகளைக் கொடுங்கள்.
10. எதிர்வினை மெத்திலீன் குழுவின் பண்புகளை எழுதுங்கள்.

### 5 மதிப்பெண்கள்.

1. விளக்கஹாம்மெட்சமன்பாடு.
2. மோனோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் எதிர்வினைகளைப் பற்றி விவாதிக்கவும்.
3. அடிபிக் அமிலத்தை விவரிக்கவும்.

சிட்ரிக் அமிலத்தின் தயாரிப்பு மற்றும் பண்புகளைக் கொடுங்கள்.

### 10 மார்க்ஸ்

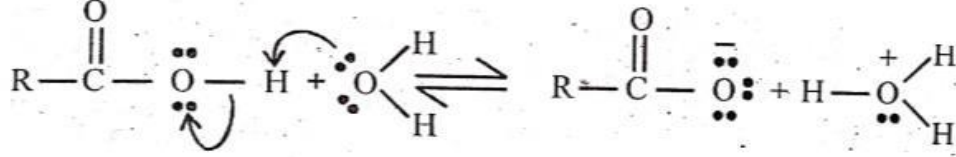
1. பென்சோயிக் அமிலத்தின் அமிலவலிமையை மாற்றீடுகள் எவ்வாறு பாதிக்கின்றன.
2. அசிட்டோ அசெடிக் எஸ்டரின் செயற்கை பயன்பாடுகளைப் பற்றி விவாதிக்கவும்.
3. மாலோனிக் எஸ்டரின் செயற்கை பயன்பாடுகளைப் பற்றி ஒரு கணக்கைக் கொடுங்கள்

UNIT - 4

கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்

கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் அமிலத்தன்மை:

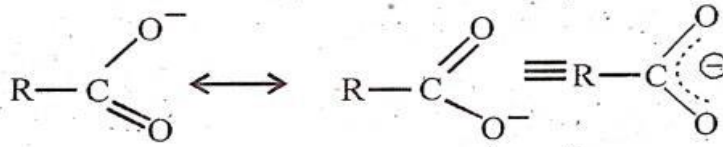
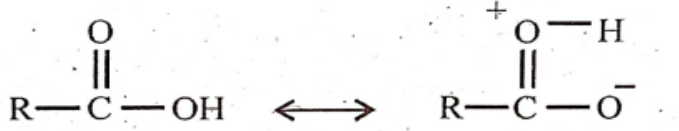
- அக்வஸ்கரைசலில், இந்த அமிலங்களின் மூலக்கூறு நீர் மூலக்கூறுடன் கார்பாக்சிலேட் அயனிகள் மற்றும் ஹைட்ரோனியம் அயனிகளை உருவாக்குகிறது.



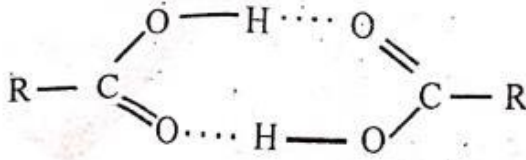
- மிகவும் எளிமையான கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் தண்ணீரில் சற்று அயனியாக்கம் செய்யப்படுகின்றன, இவை மிகவும் பலவீனமான அமிலங்கள்.
- அசிட்டிக் அமிலத்தின் ஒரு மோலார்கரைசல் அறை வெப்பநிலையில் சுமார் 0.5% மட்டுமே அயனியாக்கம் செய்யப்படுகிறது, அதே நேரத்தில் HCl அல்லது H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> போன்ற வலுவான அமிலம் முற்றிலும் அயனியாக்கம் செய்யப்படுகிறது. கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் தொடர்பாக நீர் மூலக்கூறு மிகவும் வலுவான புரோட்டான் ஏற்பிகள் அல்ல, அவை ஒப்பீட்டளவில் பலவீனமான புரோட்டான் நன்கொடையாளர்கள்.

கார்பாக்சிலிக் அமிலம் மற்றும் கார்பாக்சிலேட் அயனியின் அமைப்பு

- கார்பாக்சிலிக் அமிலம் மற்றும் கார்பாக்சிலேட் அயனி உடனடி அமைப்புகளைக் கருதுவது கடுதப்படுகின்றன.



- ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் இரண்டிலும் எதிர்மறை கட்டணம் சமமாக விநியோகிக்கப்படுகிறது. அமிலமூலக்கூறில் அதிர்வுகாரணமாக C=O பிணைப்பு சில ஒற்றை பிணைப்பு தன்மையையும், C-OH பிணைப்பில் சில இரட்டை பிணைப்பு தன்மையும் இருக்கும்.
- எனவே C=O நீளம் கீட்டோனில் 'CO' ஐவிட அதிகமாக உள்ளது. இதேபோல் C-OH பிணைப்பு ஆல்கஹால்களில் C-OH பிணைப்பை விட குறைவாக உள்ளது. COOH இல் உள்ள 'CO' எதிர்வினை கீட்டோன்களாக இல்லாததற்கு இதுவே காரணம்.
- கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் கரைசலிலும் திரவநிலையிலும் மிகவும் தொடர்புடையவை. முன்பு சுட்டிக்காட்டப்பட்டபடி அமிலமோலில் அதிர்வு உள்ளது. இந்த காரணங்களால், 'COOH' இல் உள்ள 'OH' ஆல்கஹால்களில் 'OH' குழுகாண்பிக்கும் அனைத்து எதிர்வினைகளையும் காட்டாது.



ஹேமெட்சமன்பாடு:

- இது நேர்க்கோட்டுக் கட்டினா ஆற்றல் தொடர்பு, இது நறுமணசேர்மங்களில் வினைத்திறன் மீது துருவகாரணிகள் I மற்றும் R விளைவை விவரிக்கிறது.

சமன்பாடு:

- ஹேமெட்சமன்பாட்டின் இரண்டு வடிவங்கள் உள்ளன. அவை

$$i. \log K/KO = \alpha \rho$$

$$ii. \log k/ko = \alpha \rho$$

பயன்பாடு :

- ஹேமெட்சமன்பாடு மோனோமாற்று பென்சீன்களுடன் மட்டுமே செயல்படுகிறது, அதுவும் m- மற்றும் p ஐ எதிர்வினை தளத்திற்கு மட்டுமே மாற்றுகிறது.

விளக்கம்:

- ஈத்தைல் பென்சோயேட் மற்றும் m- மற்றும் p-பதிலீடு செய்யப்பட்ட எத்தில் பென்சோயேட்டுகளின் நீராற்பகுப்பு.



இதுஒருகுறிப்பிட்டமதிப்பீடாககருதப்படுகிறது.

எந்தவொருகுறிப்பிட்டஎதிர்வினையும்விகிதமாறிலிகள்அல்லதுசம நிலைமாறிலிகளின்தொகுப்பாகஇருக்கும்.

இந்ததொகுப்புஎதிர்வினைகள்தொடர்என்றுஅழைக்கப்படுகிறது.

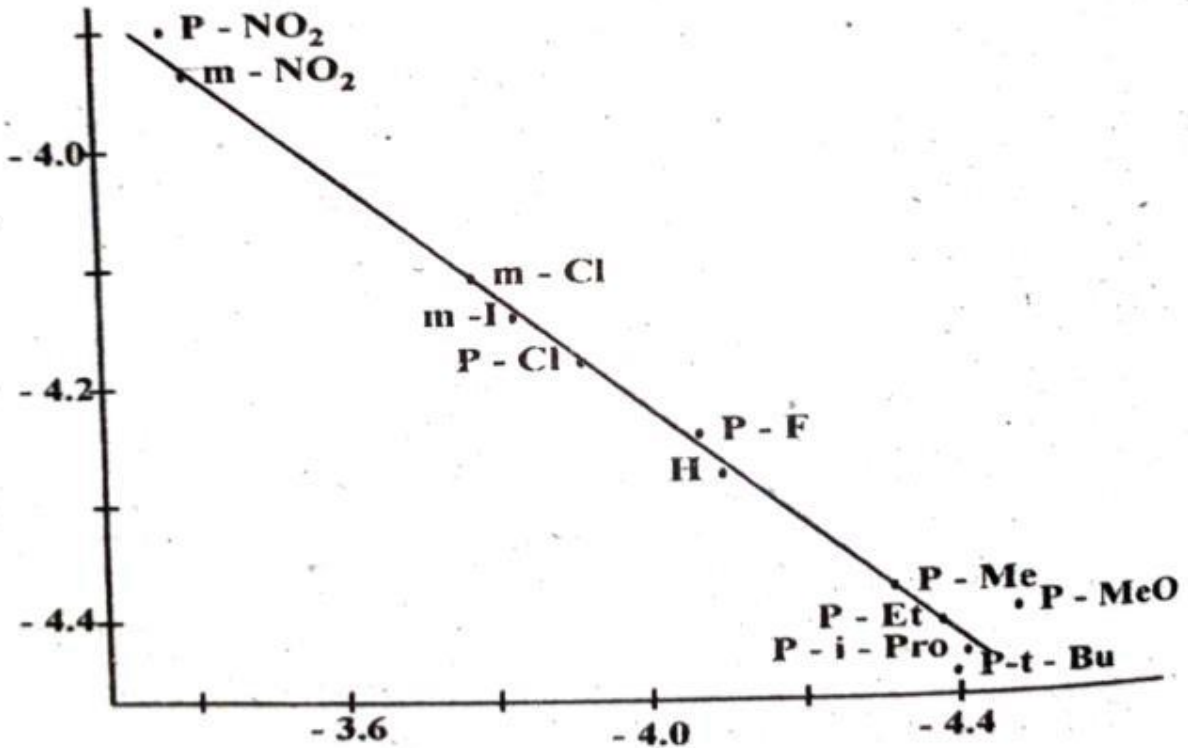
- K என்பது m- மற்றும் p- பதிலீடுசெய்யப்பட்டபென்சோயிக்அமிலங்களின்அயனியாக்கம்மாறிலியின்தொகுப்பாகஇருக்கட்டும். K 'என்பது m- மற்றும் p- மாற்றுஃபீனைல்அசிட்டிக்அமிலங்களின்அயனியாக்கம்மாறிலிகளின்தொகுப்பாகஇருக்கட்டும்.
- $\log K'$  மதிப்புகள்நிலையட்சிலும் $\log K$  மதிப்புகள்கிடையட்சிலும்எடுத்துவரைபடம்வரைந்தால், நமக்குநேர்கோடுகிடைக்கும். இந்தவரிசமன்பாட்டால்வழங்கப்படுகிறது.

$$\log K' = \rho \log K + C \quad (1)$$

- இங்கேρஎன்பதுநேர்கோட்டின்சரிவுமற்றும்cஎன்பதுவெட்டுத்துண்டு.

ஒருஆதாரமற்றபென்சோயிக்அமிலத்தைஒருசிறப்புநிகழ்வாக நாம்கருதலாம், இதில்மாற்றுH, பின்னர்சமன்பாடு,

$$\log K'_0 = \rho \log K_0 + C \quad (2)$$



- லிருந்து (2) கழிக்க

$$\log \left( \frac{K'}{K'_0} \right) = \log \left( \frac{K}{K_0} \right)$$

- ஒரேமாதிரியாகவெவ்வேறுஎதிர்வினைதொடர்கள்ஒருவருக்கொருவர்தொடர்புடையதாகஇருக்கலாம். இந்தஅயனியாக்கம்மாறிலிகள்பலமிகத்துல்லியத்துடன்அளவிடப்படுவதால், நிலையானஎதிர்வினையாக 25 ° C வெப்பநிலையில்நீரில்மாற்றப்பட்டபென்சோயிக்அமிலங்களின் அயனியாக்கத்தைஹேமெட்தேர்வுசெய்தார். ஹேமெட்ஒருபுதியமாறிலிஎன்றுவரையறுத்தார்.

$$\alpha = \log (\text{substitutedbenzoicacid})/(\text{benzoicacid})$$

(3) உள்ள (4) பதிலீடு

$$\log K'/K_0 = \alpha \rho$$

எந்தவினைக்கும்பின்வரும்சமன்பாடுஎழுதப்படுகிறது

$$\log K/K_0 = \alpha \rho$$

வினைவேகமாறாலிகள்தொடர்புபடுத்தப்படவேண்டுமாயின்சமன்பாடுபின்வருமாருஆகும்.

$$\log K/K_0 = \alpha \rho$$

$\alpha$  வின்முகியத்துவம்

- $\alpha$ பதிலீடுமாறிலிஎன்றுஅழைக்கப்படுகிறது. ஹைட்ரஜனைப்பொறுத்தவரைஒரும அல்லதுபதிலீட்டின்எந்தஎதிர்வினையிலும்துருவவிளைவின்அளவுஅளவீடுஆகும். அதிகநேர்மறை $\alpha$ என்றால்அதிகஎலக்ட்ரான்சுமும்பப்பெறுவதுமாற்றாகும். அதிகஎதிர்மறை $\alpha$ அதாவதுஅதிகஎலக்ட்ரான்வெளியீடுஎன்பது ஹைட்ரஜனின்மாற்று $\alpha$ மதிப்புபூஜ்ஜியமாகும்.

$\rho$ வின்முகியத்துவம் :

- எதிர்வினைமாறிலிஎன்றுஅழைக்கப்படுகிறது. இதுவளையத்தின்துருவவிளைவுகளுக்குகொடுக்கப்பட்டஎதிர்வினைதொடரின்உணர்திறன்அளவீடுஆகும்.

மாற்றீடுகள்:

- வேறுவிதமாகக்கூறினால்,  
கொடுக்கப்பட்டஎதிர்வினைதொடரின்மாற்றங்களின்உணர்திற  
ன்அளவீடு $\alpha$ மாற்றீட்டின்மதிப்பு.
- நேர்மறையாகஇருந்தால்,  
எலக்ட்ரான்நிறம்பப்பெறும்குழுக்களால்இத்தகையஎதிர்வினை  
உதவும்.
- எதிர்மறையாகஇருந்தால்,  
எலக்ட்ரான்நிறம்பப்பெறும்குழுக்களால்இத்தகையஎதிர்வினை  
தடைபடும்என்பதாகும்.

ஹேமெட்சமன்பாட்டின்பயன்கள்:

6. படிவம் $\alpha$ மதிப்பு, துருவவிளைவுகள் m-நிலையைவிட o-  
நிலையில்மிகச்சிறந்தவைஎன்பதைக்காண்கிறோம்.  
ஹாலோஜன்கள்எதிர்பார்ப்புகள்.

$\alpha$  தொகுதிகளின்ஆற்றுப்படுத்துதல்திறனும்:

7. -m- நிலையைவிட p-  
க்கு $\alpha$ மதிப்புஎதிர்மறையாகஇருக்கும்பதிலீடுகள்எலக்ட்ரோஃபிலிக்  
உலைகளுக்கானவளையத்தின்பொதுவானவினைத்திறனைஅதிக  
ரிக்கும். அவை o- மற்றும் p- இயக்கும். (எ.கா).  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ .
8. -m-நேர்மறையைவிட p-  
க்குநேர்மறையானமதிப்புடையபதிலீடுகள்எலக்ட்ரோஃபிலிக்உலைகளுக்கானவ  
ளையத்தின்பொதுவானவினைத்திறனைக்குறைக்கின்றன. அவர்கள் m-  
இயக்குகிறார்கள். (எ.கா).  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COCH}_3$ .

ஆலஜன்களின்ஒழுகலாற்றைவிளக்குதல்:

- ஆலஜன்கள்நேர்மறை $\alpha$ மதிப்பைக்கொண்டுள்ளன.  
இதுவளையத்தின்பொதுவானவினைத்திறனைக்குறைப்பதைவிளக்  
குகிறது.ஆனால் p- மதிப்பு m-  
மதிப்புகளைவிடஎதிர்மறையானது.எனவேஆலஜன்கள் o- மற்றும் p-  
இயக்கும்.

தூண்டல்மற்றும்உடனினைவுவிவகளைவிளக்குதல்:

- $\alpha_m$ மற்றும் $\alpha_p$ வெவ்வேறுஅறிகுறிகளைக்கொண்டிருக்கும்போது, I  
மற்றும் Rவிளைவுகளும்எதிர்திசையில்இருக்கும்.

பதிலீடுசெய்யப்பட்டபென்சோயிக்அமிலங்கள்:

அமிலங்களின்வலிமை:

9. பென்சோயிக்அமிலம்மற்றும்அசிட்டிக்அமிலத்தின்வலிமையைநாம்ஒப்பிடும்போது, பென்சோயிக்அமிலம்வலிமைமிக்கது.

காரணம்:

ஃபென்யல் குழு + R மற்றும் -I இரண்டையும் கொண்டுள்ளது. இது COOH குழுவுடன் நேரடியாக இணைக்கப்படும் போது.

I-I விளைவு அமிலவலிமையை அதிகரிக்கிறது. ஆனால்

+R விளைவு அமிலவலிமையை குறைக்கிறது. நிகரவிளைவு சேர்க்கையாக இருக்கும்.

ஃபீனைல் குழுவின நிகரவிளைவு (-I, +R) மீதில் +I

விளைவை விட குறைவாக உள்ளது.

எனவே பென்சோயிக்அமிலம் அசிட்டிக்அமிலத்தை விட வலிமையானது.

அமிலத்தன்மையின் மாற்றீடுகளின் விளைவு

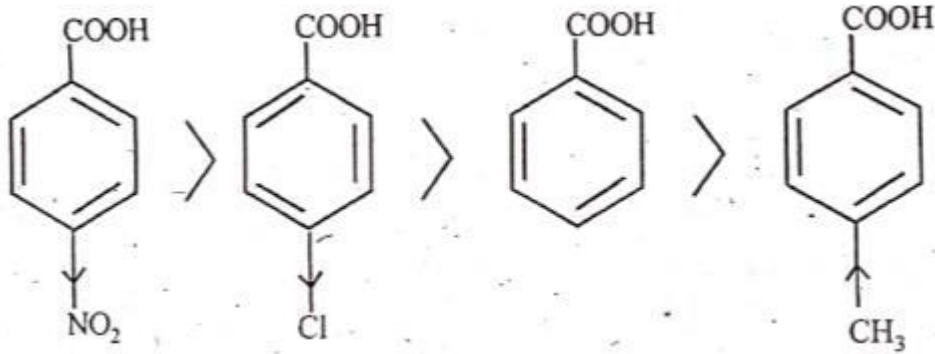
எலக்ட்ரான்திரும்பப்பெறும் குழு அமிலவலிமையை அதிகரிக்கும்,

அதே நேரத்தில் எலக்ட்ரான் அதிகரிக்கும் குழுக்கள் அமிலவலிமையை குறைக்கும்.

உதாரணமாக:

P-நைட்ரோ மற்றும் P

குளோரோ பென்சோயிக்அமிலம் இரண்டும் பென்சோயிக்அமிலத்தை விட வலிமையானவை, ஏனெனில் இவை இரண்டும் எலக்ட்ரான்திரும்பப்பெறும் குழுக்கள் (-I விளைவு).

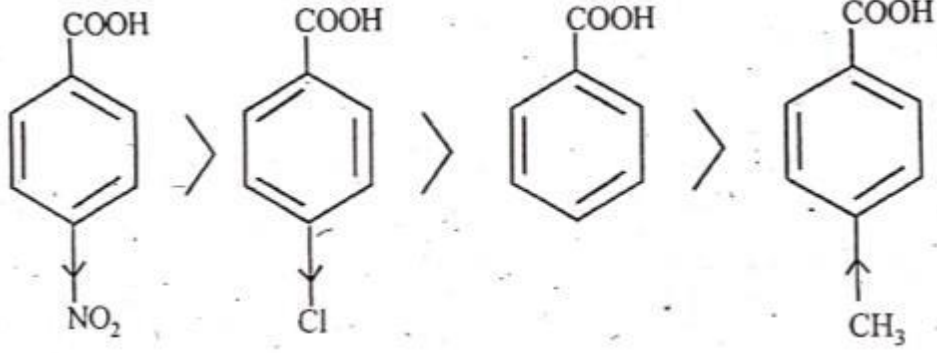


ii. P-நைட்ரோ பென்சோயிக்அமிலம் P-

குளோரோ பென்சோயிக்அமிலத்தை விட வலிமையானது. P-நைட்ரோ குழுவில் -I மற்றும் +R விளைவு இரண்டும் இயங்குவதால்தான். நிகரமுடிவு என்னவென்றால், P-குளோரோ பென்சோயிக்அமிலத்தை விட வரைபட விளைவு கொண்ட எலக்ட்ரான் P-நைட்ரோ பென்சோயிக்அமிலத்தில் அதிகம். அதனால்

p-நைட்ரோ பென்சோயிக்அமிலம் p-

குளோரோ பென்சோயிக்அமிலத்தை விட வலிமையானது.



iii. P-டோலுயிக்அமிலம்பென்சோயிக்அமிலத்தைவிடபலவீனமானஅமிலமாகும். COOH க்கு p- நிலையில் உள்ளமெத்தில்குழு + I மற்றும்ஹைப்பர்கான்ஜுகேஷன்காரணமாக + R விளைவைஏற்படுத்துகிறது. இந்தஎலக்ட்ரான்வெளியீட்டுவிளைவுகள்பென்சோயிக்அமிலத்தைவிடபலவீனமானஅமிலத்தைஉருவாக்குகின்றன.

iv. ஹைட்ராக்ஸிபென்சோயிக்அமிலத்தைப்பொறுத்தவரை, P-ஹைட்ராக்ஸிபென்சோயிக்அமிலம் < பென்சோயிக்அமிலம் < m-ஹைட்ராக்ஸிபென்சோயிக்அமிலம் < o-ஹைட்ராக்ஸிபென்சோயிக்அமிலம். HOH குழு -I மற்றும் + R விளைவு -I விளைவைப்பொறுத்தவரைவலுவானது. ஆகவே o மற்றும் p நிலைகளில்நிகரஎலக்ட்ரான்வெளியீட்டுவிளைவுகள் உள்ளமற்றும்எலக்ட்ரான் திரும்பப்பெறுதல்மட்டுமே - m-நிலையில்நான்விளைவு. எனவே m-ஹைட்ராக்ஸிபென்சோயிக்அமிலம்பென்சோயிக்அமிலத்தைவிடவலிமையானதுமற்றும் p-ஹைட்ராக்ஸிபென்சோயிக்அமிலம்பென்சோயிக்அமிலத்தைவிடபலவீனமானது.

ஆக்ஸாலிக்அமிலம் (ஈத்தேன்டையோயிக்அமிலம்), (COOH)<sub>2</sub>:

10. இதுதாவரஇராச்சியத்தில்பரவலாகவிநியோகிக்கப்படுகிறது. இதுதற்போதுகீரை, உருளைக்கிழங்கு, தக்காளி, ருபார்ப்கால்சியம்ஆக்சலேட்வடிவத்தில்உள்ளது. இதுமரசிவந்த (ஆக்சலிஸ்அசிட்டோசெல்லா) பொட்டாசியம்ஆக்சலேட்டாகஏற்படுகிறது.

தயாரிப்பு:

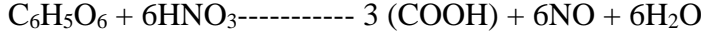
1. மேலேஉள்ளமுறையில்தேவைப்படும்சோடியம்ஆக்சலேட் 360 ° C வெப்பநிலையில்சோடியத்துடன் CO<sub>2</sub>இன்றேடிஇணைப்பால்தயாரிக்கப்படலாம்.

360 ° C.

2CO<sub>2</sub> + 2Na----- (COONa)<sub>2</sub>

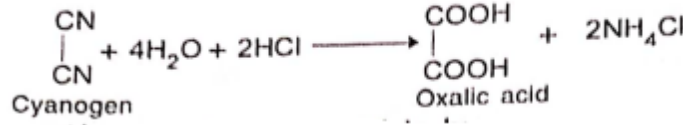
சோடியம்ஆக்சலேட்

2. வணிகரீதியாக இதுகுளுக்கோஸ், சுகரோஸ் மற்றும் செல்லுலோஸ்போன்ற கார்போஹைட்ரேட்டுகளை நேரிக் அமிலத்துடன் ஆக்ஸிஜனேற்றுவதன் மூலமும் பெறலாம், இது வினையூக்கியாக பயன்படுத்தப்படும்  $FeSO_4$  மற்றும்  $V_2O_5$  முன்னிலையில்.



3. சயனோஜனின் அமிலநீராற்பகுப்பு அல்லது

$K_2Cr_2O_7$  அமிலத்துடன் எத்திலீன் கிளைகோலின் ஆக்சிஜனேற்றம் மூலமாகவும் ஆக்ஸாலிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.



இயற்பியல் பண்புகள்:

11. ஆக்ஸாலிக் அமிலம் நீரிழிப்பு ( $HOOC-COOH \cdot 2H_2O$ )

வடிவத்தில் நீரிலிருந்து பிரிஸ்மாடிக் நிறமற்ற படிகங்களாக படிகமாகக் குகிறது. அன்ஹைட்ரஸ் ஆக்சாலிக் அமிலம்  $190^\circ C$  க்கு உருகும், நீரேற்றம் வடிவம்  $102^\circ C$  இல் உருகும்.

அதிக உருகும் மற்றும் கொதிநிலைகளும் இடைநிலைஹைட்ரஜன்பிணைப்பின் காரணமாக இருக்கின்றன.

12. இது தண்ணீர் மற்றும் ஆல்கஹால்கரையக்கூடியது, ஆனால் தரில்கரையாதது.

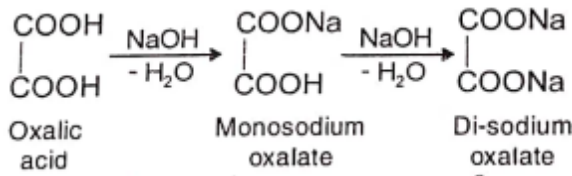
வேதியியல் பண்புகள்:

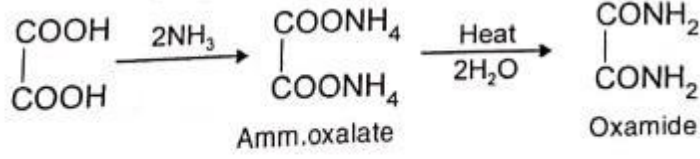
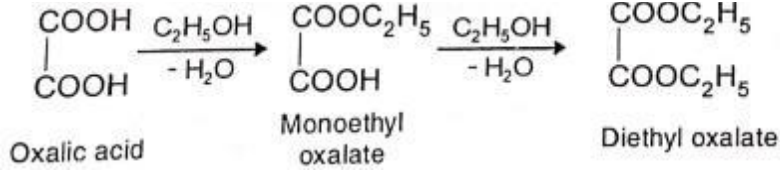
1. அமில தன்மை:

- இது முன்னர் விளக்கிய படிகவலுவான டைகார்பாக்சிலிக் அமிலமாகும்.

2. உப்புகள், எஸ்டர்கள்,

அமிலஹைலைடுகள் மற்றும் அமைடுகளின் உருவாக்கம்:





3. கிளிசரால்எதிர்வினை: 120 ° C

இல்கிளிசரால்சூடேற்றும்போதுஆக்ஸாலிக்அமிலம்ஃபார்மிக்அமிலத்தை யும் 260° C வெப்பநிலையில்அல்லைல்ஆல்கஹால்கொடுக்கிறது.

4.. H2SO4 உடன்:

5.ஆக்ஸிஜனேற்றம்:

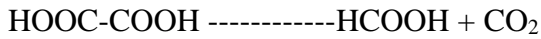
இதுகார்பன்டஆக்சைடுமற்றும்தண்ணீருக்குKMnO4 அமிலத்தால் 60 ° C க்குஆக்ஸிஜனேற்றப்படுகிறது, KMnO4இன்றிறமாற்றத்துடன்.



இந்தஎதிர்வினைஆக்சிஜனேற்றம்-

குறைப்புதலைப்புகளில்பயன்படுத்தப்படுகிறது

6. 190 ° C க்குதனியாகசூடாக்கும்போதுஃபார்மிக்அமிலம்கிடைக்கும்.



பயன்கள்:

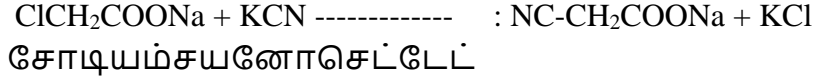
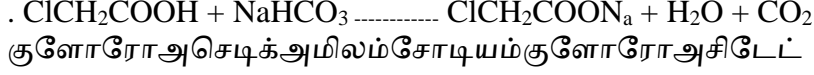
1. ஃபார்மிக்அமிலம்மற்றும்அல்லைல்ஆல்கஹால்தயாரிப்பதற்கு,
2. குறிப்பாககாலிகோபிரிண்டிங்கில்சாயமிடுவதில்ஒருமோர்டெண்டாக,
3. பிளாட்டினத்தில்பொட்டாசியம்ஃபெரிக்ஆக்சலேட்வடிவத்தில்புகைப்படங்களைஅச்சிடுகிறது,
4. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில்ஒருநிலையானதீர்வாக- குறைப்புதலைப்புகள்மற்றும்மைகறைகளைஅகற்ற.

மெலோனிக்அமிலம் (Propanedioic acid), H2C (COOH) 2.

- மெலோனிக்அமிலம்முதலில்மாலிக்அமிலத்தின்ஆக்சிஜனேற்றத்தால்தயாரிக் கப்பட்டது,

எனவே இதற்கு மெலோனிக் அமிலம் என்ற பெயர் வழங்கப்பட்டது

தயாரிப்பு:

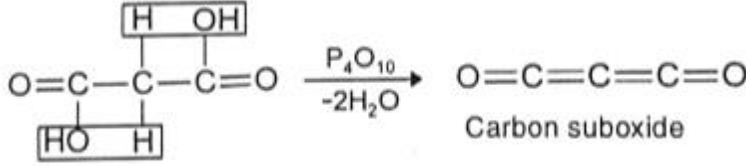


பண்புகள்:

இது ஒரு வெள்ளைப் படி கதிட, உருகும் புள்ளி 135 ° C, நீரிலும் எத்தனாலிலும் கரையக்கூடியது ஆனால் ஈதரில் கரையாது.

1. வெப்பத்தின் விளைவு:  
140-150 ° C வெப்பநிலையில், அசிட்டிக் அமிலத்தை உருவாக்க CO<sub>2</sub> இன் மூலக்கூறையிழக்கிறது.  
140-150° C.  
HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH ----- CH<sub>3</sub>COOH + CO<sub>2</sub>

2. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> உடன்கூடாக்கும் போது:



3. ஒரு அமிலத்தின் முன்னிலையில் எத்தனால்கொண்டு இதுடை எத்தில் மெலோனேட் டைக்கொடுக்கும்  
H<sub>2</sub>C (COOH)<sub>2</sub> + 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ----- H<sub>2</sub>C (COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O  
டை எத்தில் மெலோனேட் (எஸ்டர்)

4. புரோமைடுடன் செயல்:  
ஈதரில் அதன் இடைநீக்கம் புரோமினுடன் சிகிச்சையளிக்கப்படும் போது இது மோனோப்ரோமோ மெலோனிக் அமிலத்தை அளிக்கிறது.  
H<sub>2</sub>C (COOH) + Br<sub>2</sub> ----- BrHC (COOH) + HBr

பயன்கள்:

இது எஸ்டர் டெரிவேட்டிவ் (டைதில் மெலோனேட்) என்பது அமிலங்கள், பார்பிட்யூரேட்டுகள் போன்றவற்றின் தொகுப்புக்கான மிகவும் செயற்கை கரிம கலவை ஆகும்.

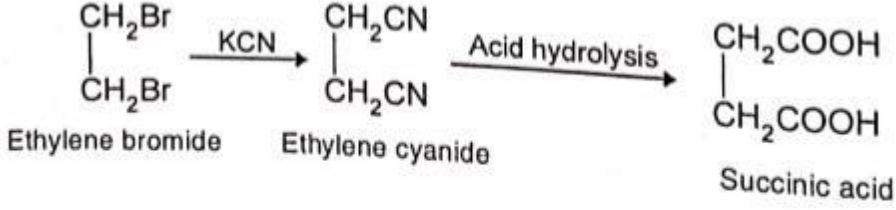
சக்சீனிக் அமிலம் (Butanedioic acid), HOOC.CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.COOH



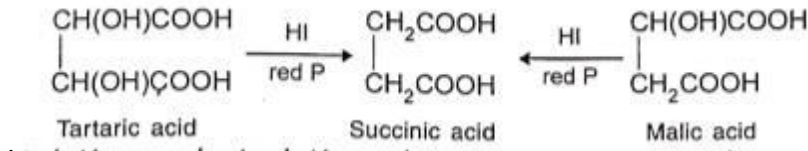
இதுமுதலில்லத்தீன்மொழியில்சுசினம்எனப்படும்அம்பர்வடிகட்டப்பட்டது.  
இதுசர்க்கரைநொதித்தல்போதுஉருவாகிறது

தயாரிப்பு: 1.

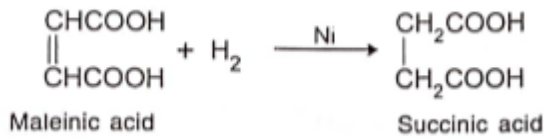
இதுஎத்திலீன்புரோமைடைபொட்டாசியம்சயனைடுடன்சிகிச்சையளிப்பதன்மூலம்தயாரிக்கப்படுகிறது,  
அதன்பிறகுஹைட்ரோகுளோரிக்அமிலத்துடன்எத்திலீன்சயனைட்டின்நீராற்பகுப்புசெய்யப்படுகிறது.



2.ஹைட்ரியோடிக்அமிலம்மற்றும்சிவப்புபாஸ்பரஸுடன்சீல்செய்யப்பட்டகுழாயில்மாலிக் அமிலம்அல்லதுடார்டாரிக்அமிலத்தைகுடாக்குவதன்மூலம்இதுபெறப்படுகிறது



3. மெலிக்அமிலத்தின்வினையூக்கிகுறைப்புஅல்லதுமின்னாற்பகுப்புகுறைப்புமூலம்இதைபெரியஅளவில்தயாரிக்கலாம்.



இயற்பியல்பண்புகள்:

இதுஒருவெள்ளைபடிகதிட (உருகும்இடம் 185 ° C) ஆகும்,  
இதுநீர்மற்றும்ஆல்கஹால்ஆகியவற்றில்மிதமாககரையக்கூடியது,  
ஆனால்ஈதரில்மிகக்குறைவாககரையக்கூடியது.

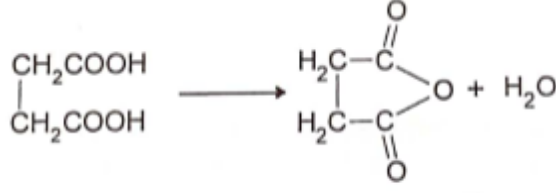
வேதியியல்பண்புகள்:

1. வெப்பத்தின்செயல்:

•சக்சீனிக்அமிலம்பொதுவாகவெப்பமயமாக்கலில்விழுமியமாகஇருக்கும்.

இருப்பினும்,

வலுவானவெப்பமாக்கலில்ஒருசிறியஅளவுசக்சீனிக்அன்ஹைட்ரைடுபெறப்படுகிறது.

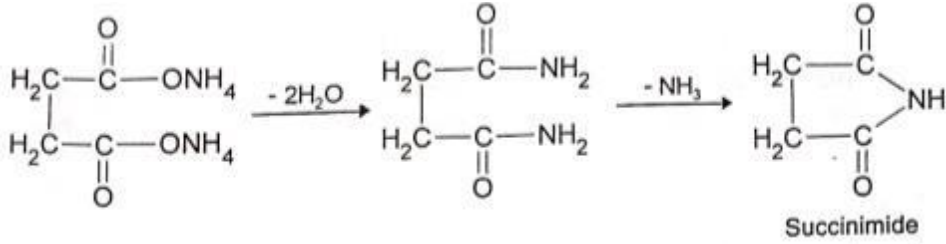


Succinic acid

Succinic anhydride

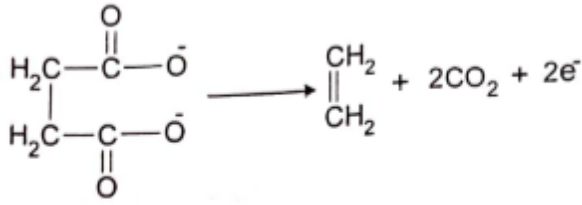
2. . அம்மோனியாவின்செயல்:

அம்மோனியம்சக்ஸீனேட்டைகூடாக்கும்போது, சக்ஸீனிமைடு உருவாகிறது, இதுமேலும்வெப்பமடையும்போதுசக்ஸீனிமைடைகொடுக்கஅம்மோனியாவின்மூலக் கூறையிழக்கிறது.



Succinimide

3.சோடியம்அல்லதுபொட்டாசியம்சக்ஸீனேட்டினைஆகியவற்றினீர்வாழ்கரைசலின்மின்னாற்பகுப்பில்பெறப்படுகிறது.



பயன்கள்:

சக்ஸீனிக்அமிலம்அளவீட்டுபகுப்பாய்வு,

மருத்துவம்மற்றும்சாயங்கள்மற்றும்வாசனைதிரவியங்கள்தயாரிப்பில்பயன்பாட்டைக்காண்கிறது.

சிட்ரிக்அமிலம்

(2-ஹைட்ராக்ஸிபிரோபேன் -1: 2: டிரை-கார்பாக்சிலிக்அமிலம்), HOOC.CH<sub>2</sub>-C(OH).COOHCH<sub>2</sub>COOH.

இலவசசிட்ரிக்அமிலத்தைக்கொண்டஎலுமிச்சை, சுண்ணாம்பு,

ஆரஞ்சுமற்றும்கல்கல்போன்றசிட்ரஸ்பழங்கள்அமிலத்தின்இயற்கைமூலங்களாகஇருக்கின்றன.

தயாரிப்பு:

1. சிட்ரஸ்பழங்களிலிருந்து:

மேலேகுறிப்பிட்டுள்ளசிட்ரஸ்பழங்களில்ஏதேனும்சாறுபிரித்தெடுக்கப்பட்டுவேகவைக்கப்படுகிறது. ஆல்புமினஸ்விஷயம்உறைந்துவடிகட்டப்படுகிறது.

வடிகட்டிசுண்ணாம்புடன்நடுநிலையானதுமற்றும்மீண்டும்வடிகட்டப்படுகிறது.

வடிகட்டிவேகும்போதுகால்சியம்சிட்ரேட்டெபாசிட்செய்யப்படுகிறது.

இதுசல்பூரிக்அமிலத்தின்கணக்கிடப்பட்டஅளவுடன்பிரிக்கப்பட்டுசிதைக்கப்படுகிறது. கால்சியம்சல்பேட்வளிமண்டலம்அகற்றப்பட்டு,

சிட்ரிக்அமிலபடிகங்களைப்பெறதீர்வுகுவிந்துள்ளது.

2. சர்க்கரைஅல்லதுவெல்லப்பாகுகளிலிருந்து:

இப்போதுஅமிலம்நீர்த்தசர்க்கரைகரைசல்அல்லதுநீர்த்தமோலாலைநொதித்தல்மூலம்உற்பத்திசெய்யப்படுகிறது,

பல்வேறுஅச்சுகள்அல்லதுபூஞ்சைகளால்சிலகனிமஉப்புக்கள்முன்னிலையில், எ.கா. சிட்ரோமைசஸ்பெர்பெரியனஸ்.

இயற்பியல்பண்புகள்:

•சிட்ரிக்அமிலம்வெள்ளைமோனோஹைட்ரேட்ட்படிகங்களாகபடிகமாக்குகிறது, இது 403 K இல்அதன்மிருதுவானநீரைஇழந்து 426 K இல்உருகும்.

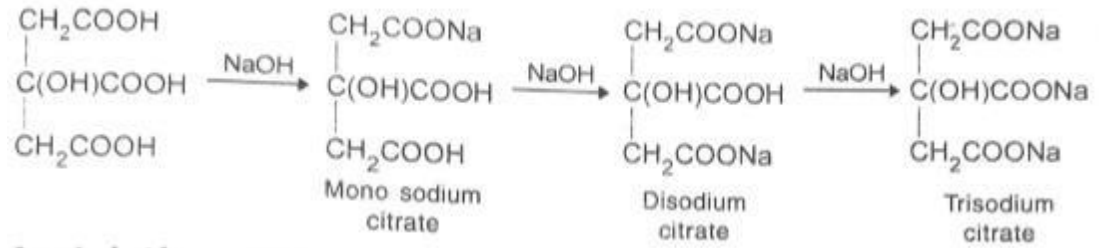
இதுதண்ணீரிலும்ஆல்கஹாலிலும்எளிதில்கரையக்கூடியது,

ஆனால்ஈதரில்கரையாதது. இதுஒளியியல்ரீதியாகசெயல்படவில்லை.

வேதியியல்பண்புகள்:

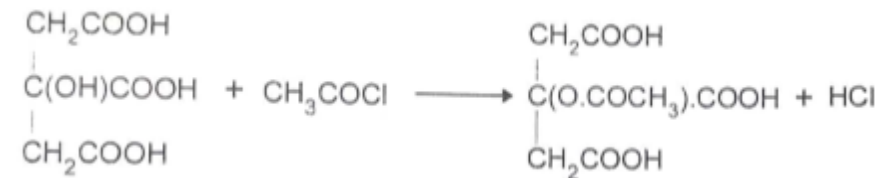
i. உப்புகளின்உருவாக்கம்: ஆல்காலிஸ்அல்லதுஆல்கஹால்மூலம்,

சிட்ரிக்அமிலம்மூன்றுதொடர்உப்புகள்மற்றும்எஸ்டரைக்கொடுக்கிறது.



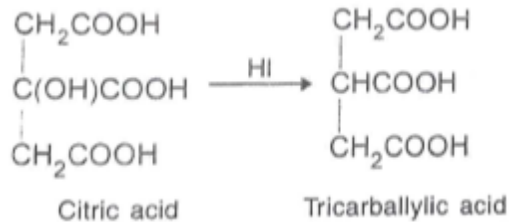
ii. அசிடேலேஷன்: அசிடேல்குளோரைடுடன்,

இதுஒருமோனோசெட்டில்வழித்தோன்றலைஉருவாக்குகிறது.



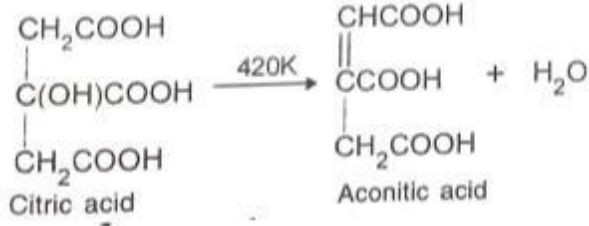
iii. குறைப்பு: ஹைட்ரியோடிக்அமிலத்துடன்குறைக்கும்போது,

சிட்ரிக்அமிலம்ட்ரைகார்பல்லிக்அமிலத்தைக்கொடுக்கும்.



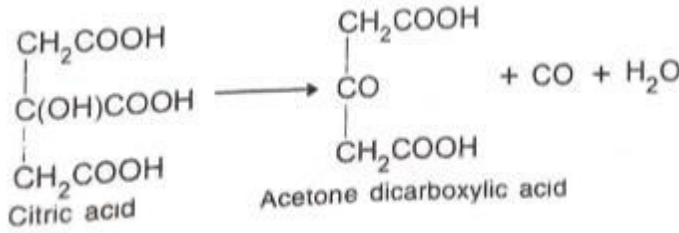
iv. வெப்பத்தின்செயல்: 420 K க்குவெப்பமடையும்போது,

அதுஅசோனிடிக்அமிலத்தைக்கொடுக்கஒருநீர்மூலக்கூறைஇழக்கிறது.



v. செறிவூட்டப்பட்ட சல்பூரிக் அமிலத்தின் செயல்:

செறிவூட்டப்பட்ட கந்தக அமிலத்துடன் வெப்பமடையும் போது, அசோனிக் அமிலம் பெறப்படுகிறது, ஆனால் கந்தக அமிலத்துடன், சிட்ரிக் அமிலம் அசிட்டோன்டைகார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை உருவாக்குகிறது.



பயன்கள்:

1. பானங்கள்தயாரிப்பதில், எ.கா. ; எலுமிச்சைப்பழங்கள்.
2. சாயமிடுதல் மற்றும் காலிகோ-பிரிண்டிங்கில் ஒரு மோர்டெண்டாக.
3. ஃபெரிக் அம்மோனியம் சிட்ரேட், மெக்னீசியம் சிட்ரேட், சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் சிட்ரேட் ஆகியவை மருத்துவத்தில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.
4. ஃபெரிக் அம்மோனியம் சிட்ரேட் நீல அச்சிட்டோயாரிப்பதில் பயன்பாட்டைக்காண்கிறது.
5. சிட்ரிக் அமிலத்தின் எஸ்டர்கள் அரக்கு மற்றும் வார்னிஷ் ஆகியவற்றிற்கான பிளாஸ்டிசைசர்களாக பயன்படுத்துகின்றன.

வினைபடுமெத்திலீன் தொகுதியின்பண்புகள்:

ஒரு மெத்திலீன்குழு - சிஎச் 2-

இரண்டு எலக்ட்ரானால் வரைபடக்குழுக்களுடன் சூழப்பட்டிருக்கும் போது, கார்பனுடன் பிணைக்கப்பட்ட ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அமிலமாகவும் எதிர்வினையாகவும் மாறும்.

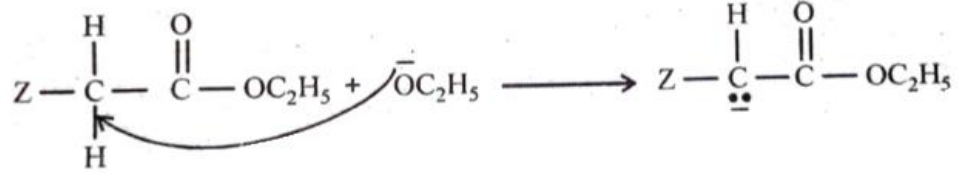
அத்தகைய மெத்திலீன்குழுவைக் கொண்ட கலவை செயலில் மெத்திலீன் சேர்மங்கள் என குறிப்பிடப்படுகிறது.

செயலில் உள்ள மெத்திலீன்குழுவின மேம்பட்ட செயல்பாடு அருகிலுள்ள லக்ட்ரான் வித்திராயிங்குழுக்களின் செல்வாக்கு மற்றும் அதிர்வு உறுதிப்படுத்துதல் கார்பனியனின் உருவாக்கம் காரணமாகும்.

மெத்திலீன்குழுவின கார்பன்-

ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் பலவீனமடைந்து அதன் எச் அணுவை அமிலமாகவும் எதிர்வினையாகவும் ஆக்குகின்றன.

ஈத்தாக்கஸைடு அயன்போன்ற ஒரு தளத்தின் முன்னிலையில்.



மெலானிக் எஸ்டர் டைஈத்தைல் மெலானேட்

• மெலானிக் எஸ்டர் என்பது மெலானிக் அமிலத்தின் டைஎத்தில் எஸ்டர் ஆகும்.

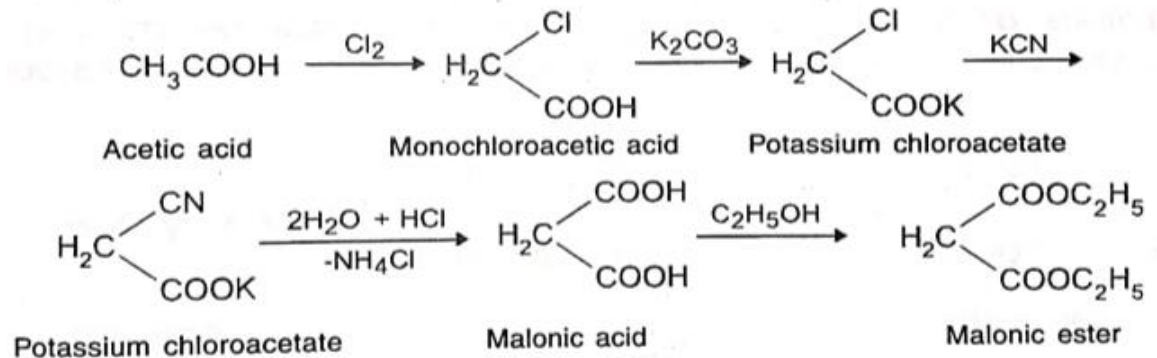
இது ஒரு நிறமற்ற திரவம், கொதிக்கும் நிலை 472 K ஒரு இனிமையான வாசனையுடன். அசிட்டோ அசெடிக் எஸ்டரைப் போலவே,

இது ஒரு எதிர்வினை மெத்திலீன்குழுவையும் கெட்டோ மற்றும் எனோல் வடிவங்களின் டோமெரிக்கலவையையும் கொண்டுள்ளது.



தயாரிப்பு:

1. குளோரோ அசெடிக் அமிலத்திலிருந்து:



செயற்கை பயன்கள்:

வினைபடு மெத்திலீன் தொகுதி:

• மெலானிக் எஸ்டரில் செயலில் மெத்திலீன்குழு உள்ளது.

ஒரு மெத்திலீன்குழு இரண்டு CO குழுக்களுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது.

$\text{H}_5\text{C}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$

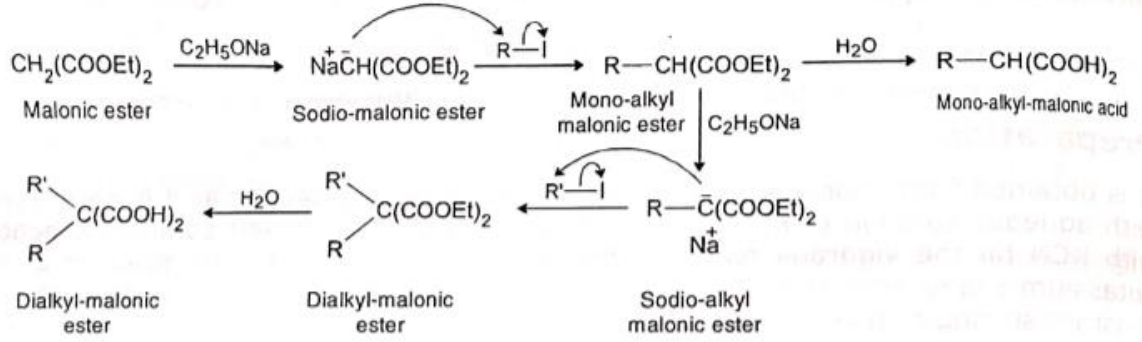
மெத்திலீன்குழுஎலக்ட்ரான்ஈர்க்கும்குழுவானஇரண்டுஎதிர்மறைகுழுக்களுக்குஇடையில்உள்ளது, CH<sub>2</sub> இல்உள்ளஹைட்ரஜன்அணுக்கள்எதிர்வினை.

ஆல்கஹால்சி 2 எச் 5

ஒனாவுடன்சிகிச்சையளிக்கும்போதுஹைட்ரஜன்அணுசோடியத்தால்மாற்றப்படும்போது. மற்றஹைட்ரஜன்அணுவும்மாற்றப்பட்டன.

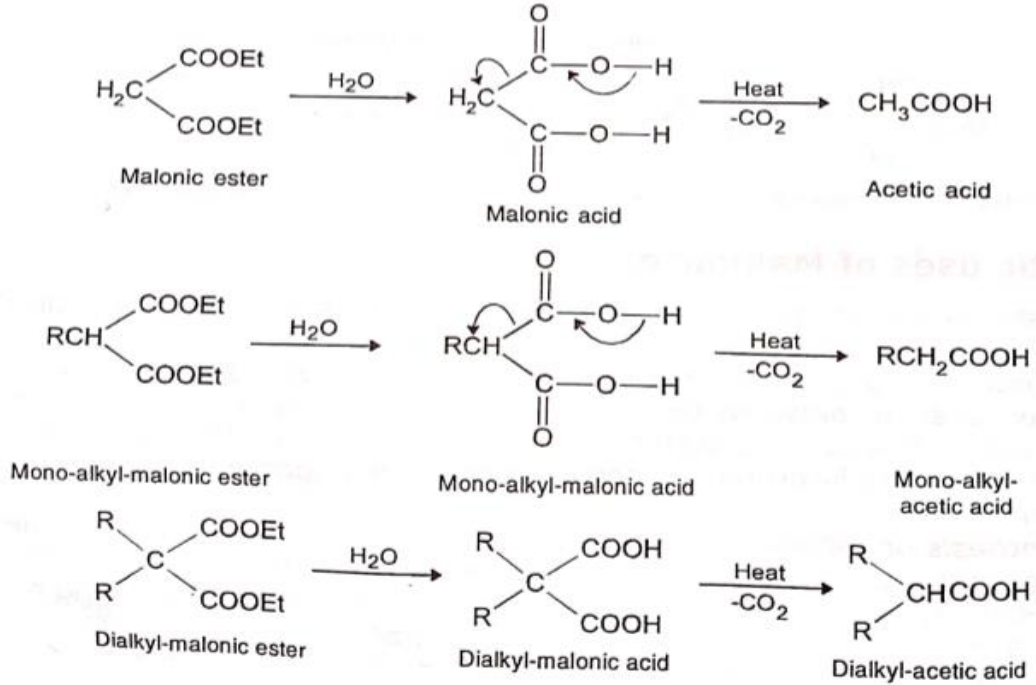
CO மாலோனிக்எஸ்டர்என்பதுசாதாரணஎஸ்டர்கள்அல்லதுஒற்றை COOH குழுவைக்கொண்டசேர்மங்களைக்காட்டிலும்மிகவும்வலுவானஅமிலமாகும்.

1. பதிலீடுசெய்யப்பட்டமெலானிக்அமிலம்:



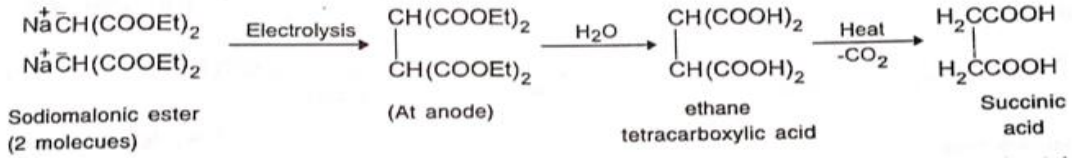
1. கொழுப்புஅமிலத்தின்:

நீராற்பகுப்புமற்றும்அடுத்தடுத்தவெப்பமாக்கலில்மாலோனிக்எஸ்டர்அல்லதுமாற்றுமாலோனிக்எஸ்டர்கார்பன்டைஆக்சைடுஇழப்புடன்ஒருகொழுப்புஅமிலத்தைக்கொடுக்கும்.



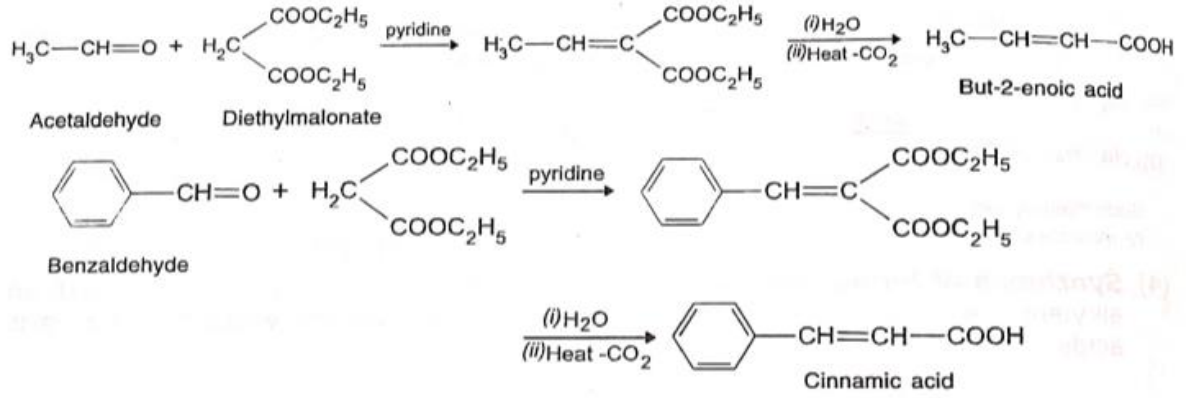
2. இரட்டைகார்பாக்சிலிக்அமிலங்கள்:

சக்சினிக் அமிலத்தைப் பெற மலோனிக் எஸ்டர் எத்தில் குளோரோ அசிட்டேட்டுடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது.

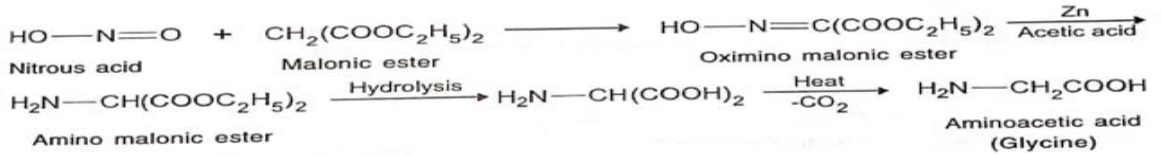


3. நிறைவுறா அமிலங்கள்:

மெலானிக் அமிலம் ஆல்டிஹைடுகளுடன் வினைப்படுத்தி மற்றும் பெறப்பட்ட தயாரிப்பு நிறைவுறா அமிலத்தைப் பெற நீராற்பகுப்பு செய்யப்படுகிறது.



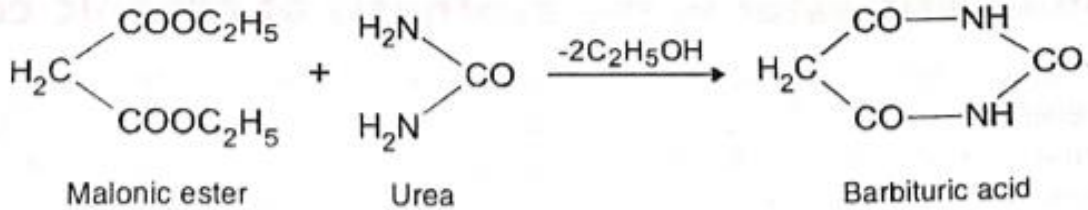
4. அமினோ அமிலம்:



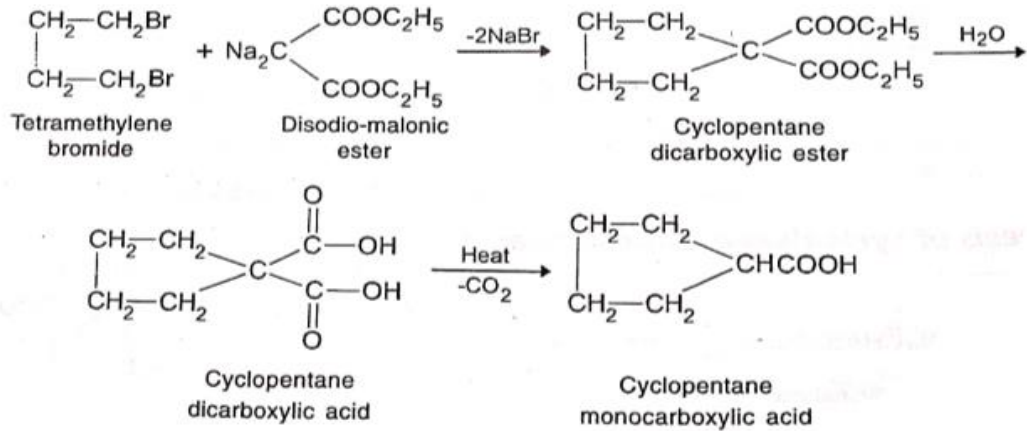
கிளைசின் பின்வருமாறு தயாரிக்கப்படலாம்.

5. பலதனிமவளையச் சேர்மங்கள்

டைஎத்தில் மெலானேட்டியூரியாவுடன் மின்தேக்கி மலோனியல் யூரியா அல்லது பார்பிட்யூரிக் அமிலத்தை உருவாக்குகிறது.



6. வளையச்சேர்மங்கள்:



அசிட்டோஅசிட்டிக்எஸ்டர் (எத்தில்அசிட்டோஅசெட்டேட்)

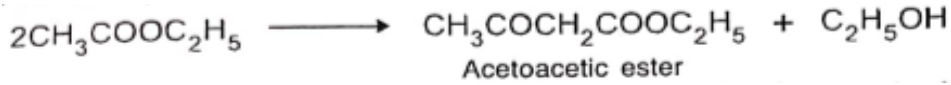
CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:

தயாரிப்பு:

அசிட்டோஅசெடிக்எஸ்டர்தயாரிக்கப்படுகிறதுEt

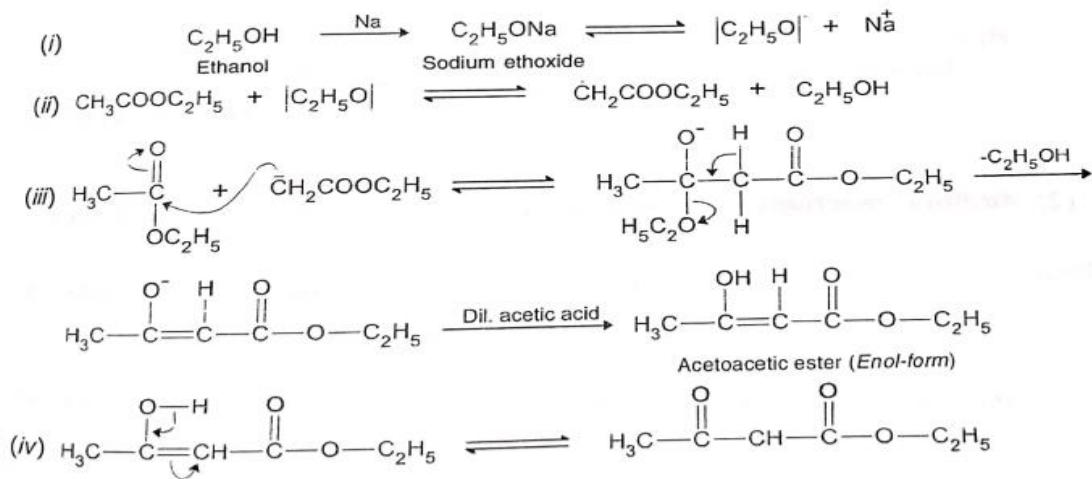
எத்தில்ஆல்கஹால்முன்னிலையில்எத்தில்அசிட்டேட்சோடியத்தின்செயலால்அசிட்டோஅசெடிக்எஸ்டர்தயாரிக்கப்படுகிறது.

சோடியம்எத்தோக்ஸைடுமுன்னிலையில்எத்தில்அசிட்டேட்இரண்டுமூலக்கூறுகளுக்கிடையில்ஒடுக்கத்தின்விளைவாகஅசிட்டோஅசெடிக்எஸ்டர்தயாரிக்கப்படுகிறது.



Eth

எத்தில்அசிட்டேட்டின்இரண்டுமூலக்கூறுகளுக்கிடையேயானமேலேஉள்ளஒடுக்கம் கிளாசியன்எஸ்டர்ஒடுக்கம்என்றுஅழைக்கப்படுகிறது.



விளக்கம்:



படி -1: EtO-

ஒருகார்பனியனைக்கொடுக்கும்எத்திலாசெட்டேட்டின்ஹைட்ரஜனைசுருக்குகிறது.

படி -2: படி -1

இல்கிடைத்தஅயனிஎஸ்டரின்இரண்டாவதுமூலக்கூறுடன்ஒன்றிணைந்துமற்றொருஅயனியைஉருவாக்குகிறது.

படி -3: படி -2 நீக்குதல் EtOH

இல்பெறப்பட்டஅயனிமற்றும்அசிட்டோஅசிட்டிக்எஸ்டரின் enolate ஐஉருவாக்குகிறது.

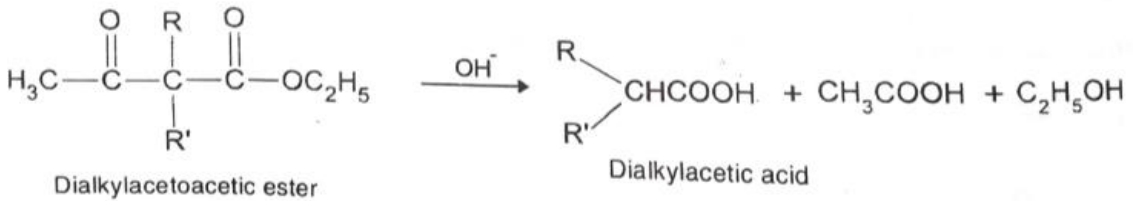
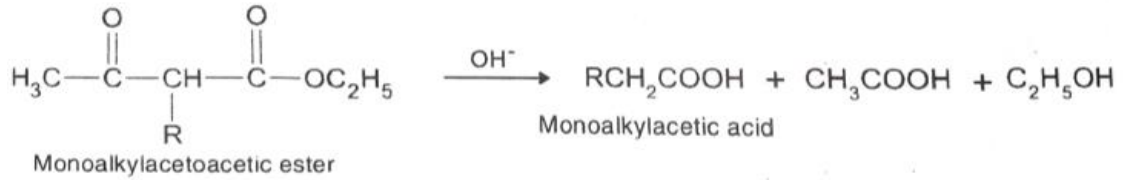
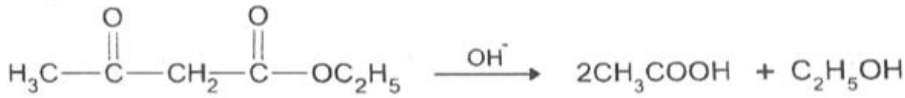
படி -4:

என்லேட்அசிட்டிக்அமிலத்திலிருந்துஒருபுரோட்டானைசுருக்கி, அசிட்டோஅசெடிக்எஸ்டரின்கெட்டோவடிவத்தைக்கொடுக்கஒருபுரோட்டானின்டோமெரிக்மாற்றத்தின்கீழ்செல்லும்எனோலைக்கொடுக்கிறது.

செயற்கைபயன்கள்:

1. . கொழுப்புஅமிலம்:

அசிட்டோஅசெடிக்எஸ்டர்அல்லதுஅதன்அல்கைல்வழித்தோன்றல்கள்கான்மூலம் சூடாகும்போது. ஆல்கஹால்பாட்ஷ், கொழுப்புஅமிலங்கள்உற்பத்திசெய்யப்படுகின்றன.

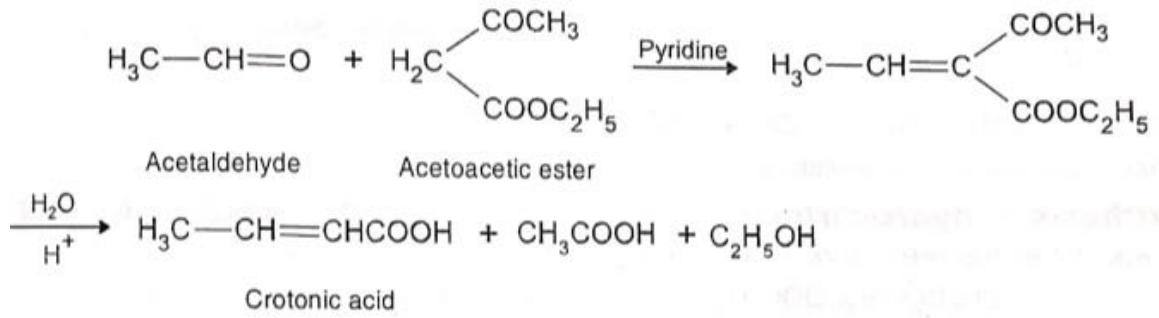


2. α βநிறைவுறாஅமிலங்கள்:

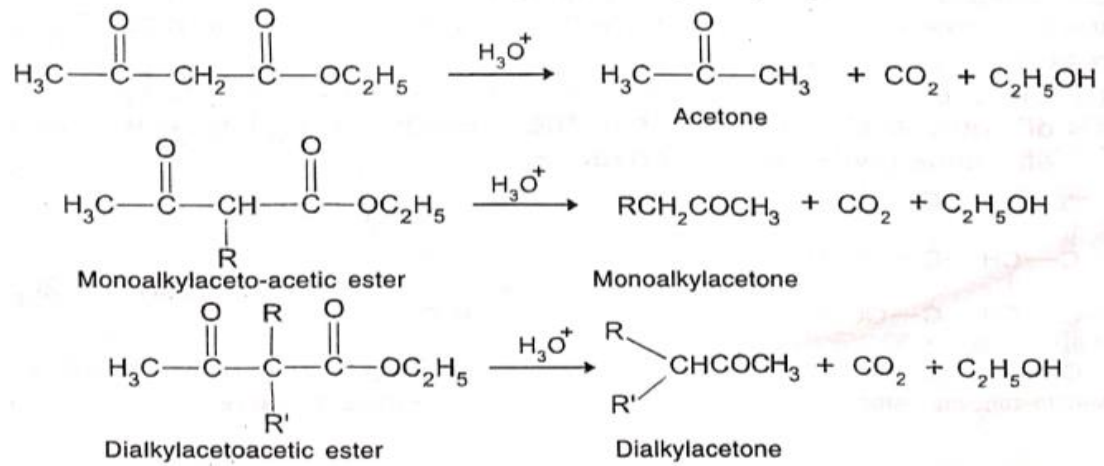
செயலில்மெத்திலீன்குழுவின்இருப்புக்காரணமாகஅசிட்டோஅசெடிக்எஸ்டர்நொவெனகல்எதிர்வினைக்குஉட்படுகிறது.

இதுஒருஅடித்தளத்தின்முன்னிலையில்ஆல்டிஹைடுகள்அல்லதுகீட்டோனுடன்ஒடுக்கப்படுகிறதுமற்றும்தயாரிப்பு α அமிலநீராற்பகுப்புமகசூல்α, β-

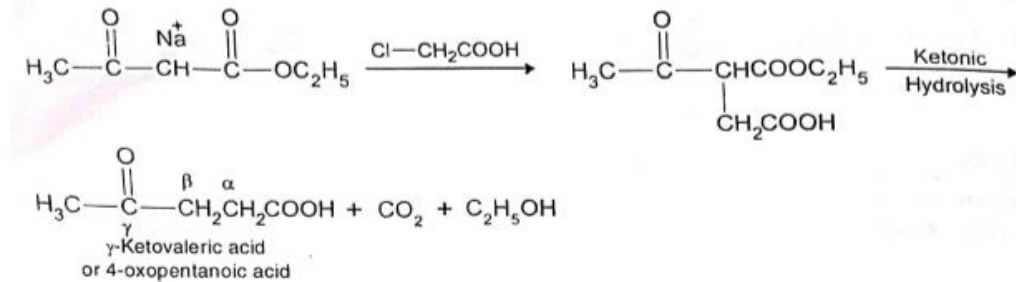
நிறைவுறா அமிலங்கள்.



3. கீட்டோன்:



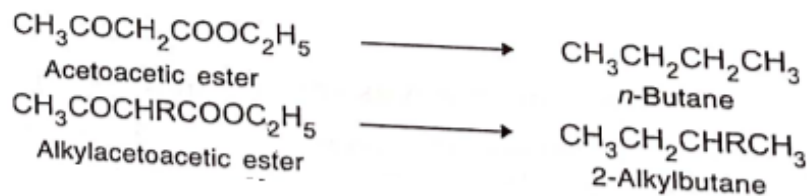
4. கீட்டோனிக் அமிலங்கள்:



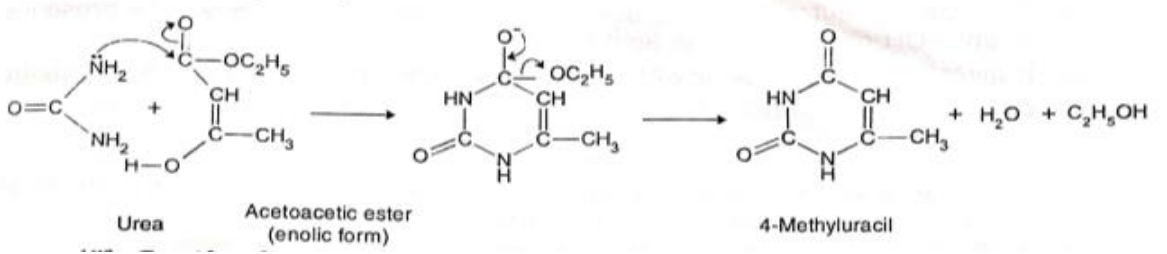
5. ஹைட்ரோகார்பன்கள்:

எலக்ட்ரோலைடிக்குறைப்பில்,

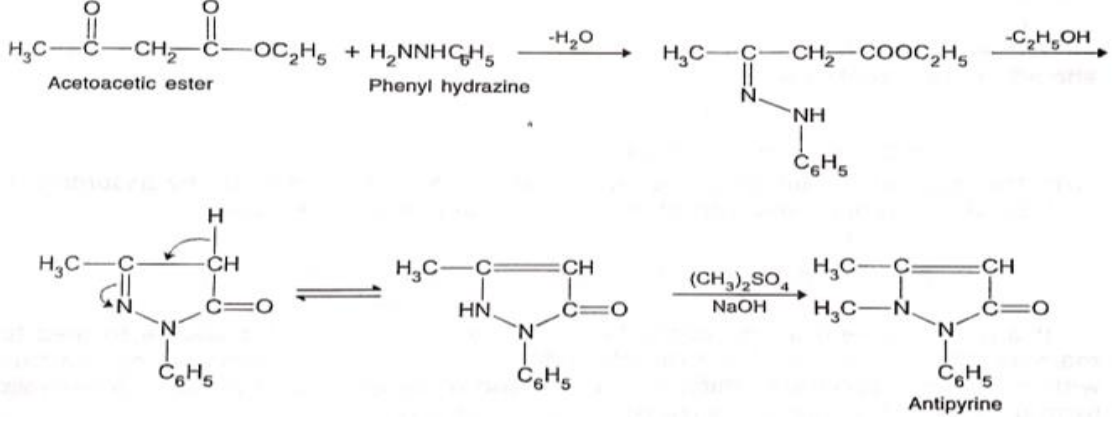
அசிட்டோ அசெடிக் எஸ்டர் மற்றும் அதன் அல்கைல் வழித்தோன்றல்கள் ஹைட்ரோகார்பன்களை உருவாக்குகின்றன.



6. ஹெட்டோரோசைக்ளிக்கலவைகள்:



7. ஆன்ட்டிப்பைரீன்:



## UNIT 5

### 2 மார்க்ஸ்

1. ஹீட்டோரோசைக்ளிக்கலவைகள் என்ன. ஒரு உதாரணம் கொடுங்கள்.

பைரோலைவிட பைரிடின் வலுவான அடிப்படை. ஏன்

3. குயினோலின் ஸ்க்ராப்தொகுப்பை எழுதுங்கள்.

4. பிஷ்லர் நாபிகிரால் ஸ்கிமுறையால் ஐசோக்வினோலின் தொகுப்பைக் கொடுங்கள்.

5. ஹோவிஸ்பைரோல் ஃபுரானில் இருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

6. பைபெரிடைன் மற்றும் இந்தோலின் கட்டமைப்பை வரையவும்.

7. பைரோல் அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு டன்சிகிச்சையளிக்கப்படும் போது என்ன நடக்கும்.

8. பைரோலில் எலக்ட்ரோஃபிலிக் மாற்றீடு பென்சீன்-விளக்கத்தை விட எளிதானது.

9. எப்படி ஃபர்ஃபுரல் ஃபுரானாக மாற்றப்படுகிறது.

10.பிரோல்ஒருபலவீனமானஅமிலம்மற்றும்பலவீனமானஅடிப்படைஆகும். எப்படி.

5 மார்க்ஸ்

1. ஃபுரானில்எலக்ட்ரோஃபிலிக்மாற்றுஎதிர்வினைவிளக்குங்கள் '
2. குயினோலின்ஸ்க்ராப்தொகுப்பைவிவரிக்கவும்.
- 3.இண்டோலின்வேதியியலைப்பற்றிவிவாதிக்கவும்.
4. பைரிடினின்வேதியியல்மறுசீரமைப்புகளைப்பற்றிவிவாதிக்கவும்

10 மார்க்ஸ்

1. பைரிடின், பைபெரிடைன்மற்றும்பைரோலின்அடிப்படைதன்மையைஒப்பிடுக.
2. பின்வருவனவற்றைஎவ்வாறுமாற்றுவீர்கள்.
  - i) குயினோலின்முதல்நிகோடினிக்அமிலம்.
  - ii) குயினோலின்முதல் 3- நைட்ரோகுயினோலின்
  - iii) இந்தோல்முதல்இந்தோலெமைன்வரை
  - iv) ஐசோக்வினோலின்முதல்சின்கோமெரோனிக்அமிலம்.

2. பைரோல், ஃபைரான்

தியோபீன்மற்றும்பைரிடின்ஆகியவற்றின்நறுமணப்பண்புகளைப்பற்றிவிவாதிக்கவும்

அலகு 5-

ஹெட்டோரோசைக்ளிக் கலவைகள்

ஹெட்டோரோசைக்ளிக் கலவைகள்

கூடுதலாக ,கார்பன் அணுக்களுக்கு ,ஓ ,என் மற்றும் எஸ் போன்ற ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பாலி வாலண்ட் அணுக்கள் ஹெட்டோரோசைக்ளிக் கலவைகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன .எ.கா ,பியுரான் ,தியோபீன் ,பைரோல் ,பைரிடின் போன்றவை...

வேதியியல் வேதியியல்) ,C4H4O)

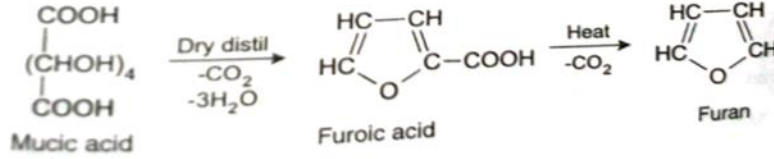
• மூலக்கூறு சூத்திரம் :C4H4O. அதன் வளையத்தில் ஒரு ஆக்ஸிஜன் அணு உள்ளது.

1ஆக்ஸிஜன் அணுவுக்கு எண் 1வழங்கப்படுகிறது). ஒரு ஹீட்டோரோ-அணுவைக் கொண்ட அனைத்து ஹைட்ரோசைக்ளிக் சேர்மங்களிலும், எண் 1எப்போதும் ஹீட்டோரோ அணுவுக்கு வழங்கப்படுகிறது.)

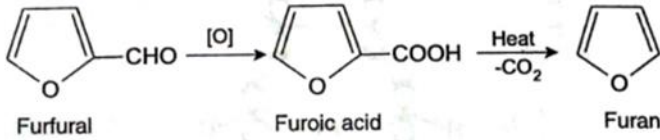


தயாரிப்பு:

- முக்கிக அமிலம் சூடாகிறது. எங்களுக்கு ஃபுரோயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இது சோடா சுண்ணாம்புடன் வடிகட்டப்படுகிறது, நமக்கு பியுரான் கிடைக்கிறது.



2. ஃபர்ஃபுரான் ஆக்ஸிஜனேற்றத்திற்கு உட்பட்டு, அதைத் தொடர்ந்து வெப்பப்படுத்தும்போது அது பியுராணைக் கொடுக்கும்.



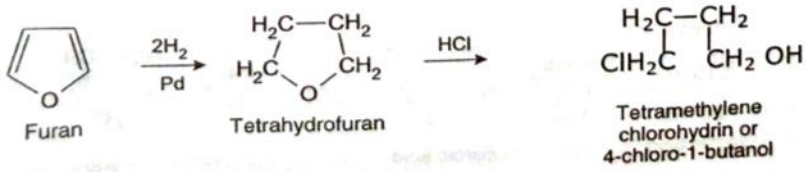
பண்புகள்:

- இது நிறமற்ற திரவமாகும். இது தண்ணீரில் கரையாதது ஆனால் ஆல்கஹால் மற்றும் பிறவற்றில் கரையக்கூடியது.

- இது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் ஈரப்படுத்தப்பட்ட ஒரு பைன் பிளவுகளை மாற்றுகிறது.

.1எதிர்வினைகள்:

Ni அல்லது PCI முன்னிலையில் H2 உடன் ஃபுரான் வினையூக்கமாகக் குறைக்கப்படும்போது, டெட்ராஹைட்ரோஃபுரான் (THF) கிடைக்கிறது, இது நீர் அல்லாத கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

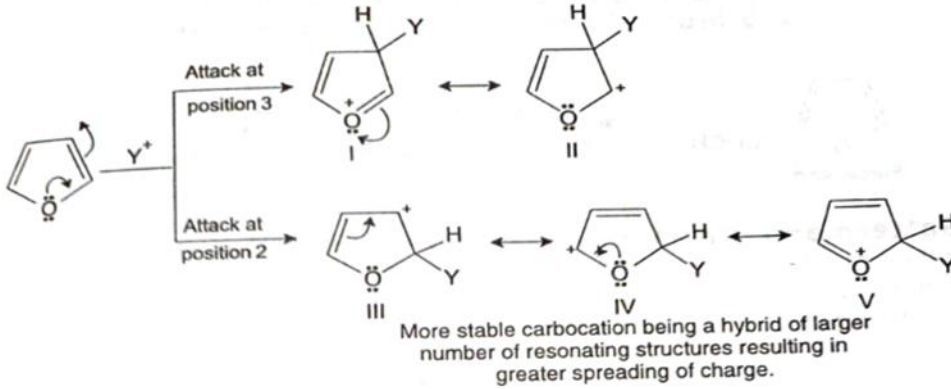


.2எலக்ட்ரோஃபிலிக் மாற்று எதிர்வினை:

•பியுரான் என்பது பின்வரும் ஐந்து அதிர்வு கட்டமைப்பின் )I முதல் V) அதிர்வு கலப்பினமாகும்.

ஹுக்கேலின் விதிக்குக் கீழ்ப்படிந்து  $4(n + 2) \pi$  எலக்ட்ரான் இருந்தால் )இங்கே  $n =$  மோதிரங்களின் எண்ணிக்கை .( $1 =$ மூலக்கூறு திட்டமிடுபவர் .எனவே இது ஒரு நறுமண கலவை.

• இது பென்சீனை விட குறைவான நறுமணமானது .இது 3அல்லது 4ஐ விட 2முதல் 5நிலையில் பெரிய எலக்ட்ரான் அடர்த்தியைக் கொண்டுள்ளது.



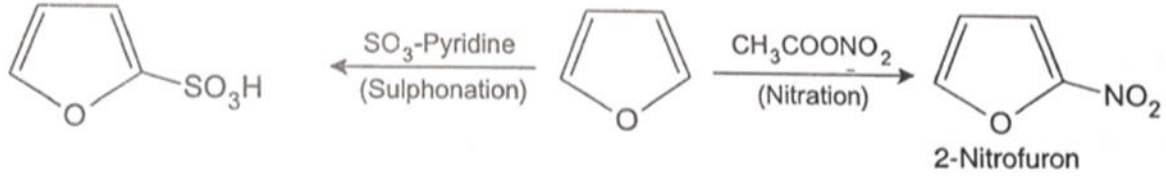
2ஏனென்றால் ,நிலை 2இல் எலக்ட்ரோஃபிலிக் மறுஉருவாக்கத்தின் இணைப்பு மிகவும் நிலையான கார்போனியம் அயனியை உருவாக்குகிறது ,இது III, IV மற்றும் V ஆகிய மூன்று கட்டமைப்புகளின் அதிர்வு கலப்பினமாகும்.

•பியுரான் பென்சீனை விட வினைபுரியும் ,அதாவது பென்சீனை விட குறைந்த நறுமணமானது , ஏனெனில் ஆக்ஸிஜன் அணுவில் உள்ள தனி ஜோடி அதிர்வுக்கு உட்பட்டுள்ளது.

a) நைட்ரோஏற்றம் மற்றும் சல்பர் ஏற்றம்:

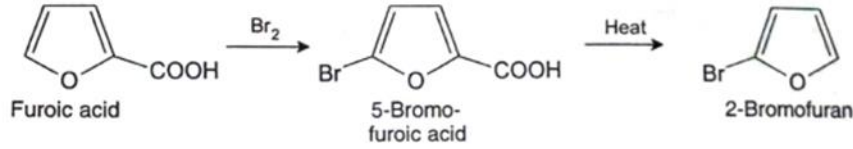
பியுரான் அசிடைல் நைட்ரேட் அல்லது நைட்ரிக் அமிலம் மற்றும் அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைட்டின் சூடான கரைசலுடன் நைட்ரேட் செய்யப்படும்போது, நமக்கு -2 நைட்ரோஃபுரான் கிடைக்கிறது.

பியுரான் பைரிடின் மற்றும் எஸ்ஓ 3 கலவையுடன் சிகிச்சையளிக்கப்படும்போது நமக்கு பியுரான் - 2 சல்போனிக் அமிலம் கிடைக்கிறது



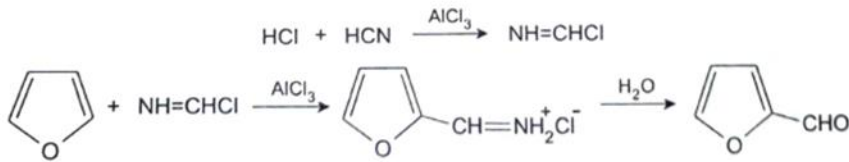
b) ஆலசன்:

3 233 K இல் பியுரான் குளோரின் மூலம் சிகிச்சையளிக்கப்படும்போது நமக்கு -2 குளோரோபியுரான் மற்றும் -2,5 டிக்ளோரோ பியுரான் கிடைக்கிறது.



c) கேட்டர்மேன் எதிர்வினை:

இது கீழ் பர்பியூரால் தயாரிப்பாக கொடுக்க கேட்டர்மேன் எதிர்வினை செல்கிறது.

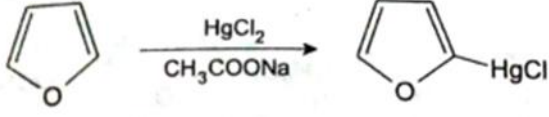


d) ஃப்ரீடெல்-கிராஃப்ட்ஸ் அசைலேஷன்:

2 பியூராணை அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடுடன் பி.எஃப் 3 அல்லது எஸ்.என்.சி.எல் 4 முன்னிலையில் 273 கே இல் -2 அசிடைல் பியூரான் விளைவிக்கும்.

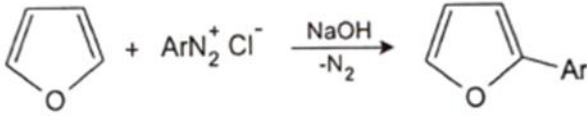
e) மெர்குரேஷன்:

-2 2குளோரோமெர்குரி பியூரான் கொடுக்க இது பாதரசம் செய்யப்படலாம்.



f) கோம்பெர்க் எதிர்வினை:

2இது -2அரைல்பியூரானின் தொகுப்பில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.



பைரோலின் வேதியியல்), சி 4எச் 5என்(

• மூலக்கூறு சூத்திரம் :C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N. இது ஒரு நைட்ரஜன் அணுவைக் கொண்ட ஐந்து நினைவூட்டப்பட்ட வளைய கலவை ஆகும்.

தயாரிப்பு:

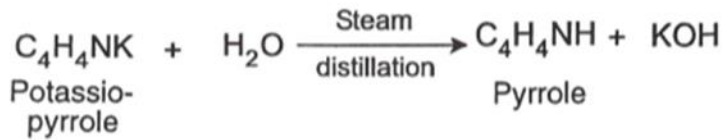
நான் .எலும்பு எண்ணெயிலிருந்து தனிமைப்படுத்துதல்:

3 373K மற்றும் 423K க்கு இடையில் கொதிக்கும் பின்னத்தில் பைரோல் வடிகட்டுகிறது.

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் உமிழ்வதன் மூலம் இது சுத்திகரிக்கப்படலாம் .திட பொட்டாசியோ பைரோல் உருவாகிறது .இது நீராவி வடிகட்டுதல் தூய பைரோலை அளிக்கிறது.

ii. அம்மோனியம் மியூகேட்டிலிருந்து உற்பத்தி:

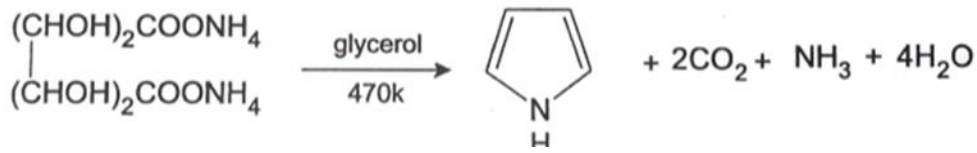
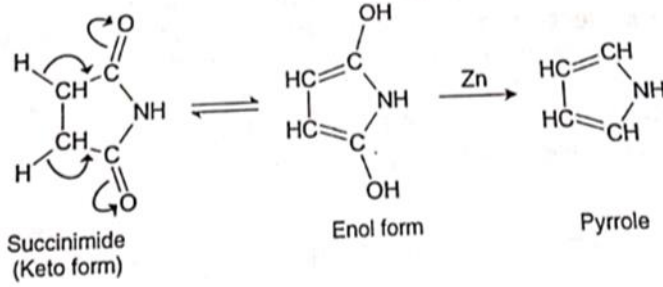
• இது அம்மோனியம் மியூகேட்டிலிருந்து ஸ்டார்டின் பொருளாக ஒருங்கிணைக்கப்படலாம்.



iii. வசதியான தயாரிப்பு:

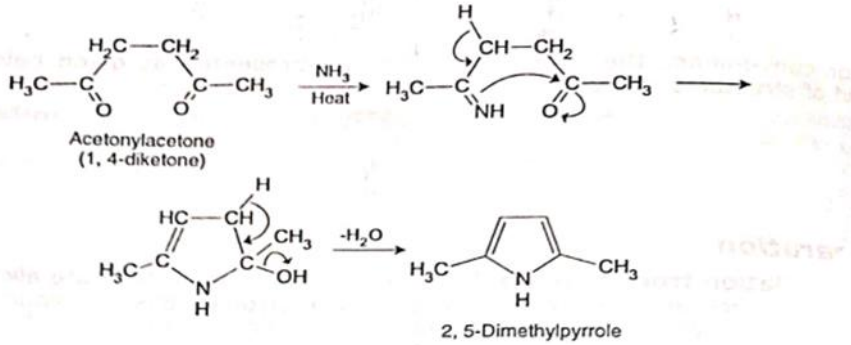


சுசிளிமைடு கீட்டோஈனால் டோமெரிஸத்திற்கு உட்படுகிறது மற்றும் ஈனால் வடிவம் துத்தநாக தூசியில்முன்னிலையில் எதிர்வினைக்கு உட்படுகிறது.



iv. பால் நோர் தொகுப்பு மூலம்:

-1,4 டிகெட்டோன் அம்மோனியாவுடன் சூடாகிறது .எங்களுக்கு பைரோல் கிடைக்கிறது



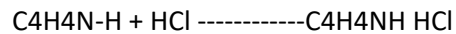
பண்புகள்:

• இது நிறமற்ற திரவமாகும் .இது தண்ணீரில் சிறிதளவு கரையக்கூடியது ,ஆனால் ஆல்கஹால் மற்றும் பிறவற்றில் உடனடியாக கரையக்கூடியது.

எதிர்வினைகள்:

.1குறைப்பு

இது ஒரு பலவீனமான தளமாகும் .இது குளிர்ந்த நீர்த்த அமிலங்களில் கரைகிறது.



பைரோல் ஹைட்ரோகுளோரைடு

.2எலக்ட்ரோஃபிலிக் மாற்று:

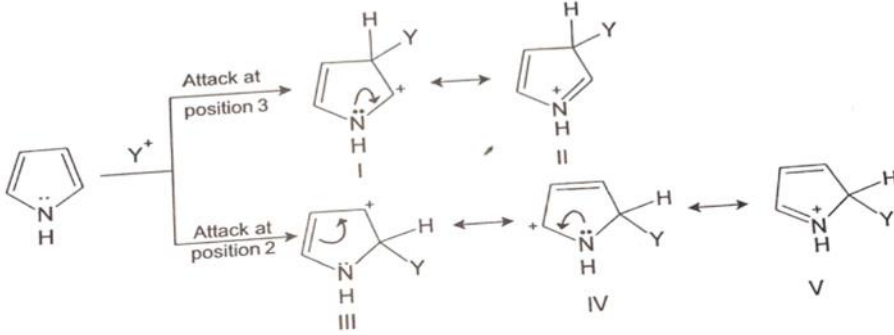
பைரோல் என்பது பின்வரும் ஐந்து ஒத்ததிர்வு கட்டமைப்புகளின் )I முதல் V) ஒரு காரண ஹைப்ரைடு ஆகும்

ஹக்கலின் விதிக்குக் கீழ்ப்படிந்து  $4(n + 2) \pi$  எலக்ட்ரான் இருந்தால்.

• மூலக்கூறு பிளானர் ஆகும் .எனவே இது அணு கலவை .இது பென்சீனை விட குறைவான அணுக்கரு ஆகும்.

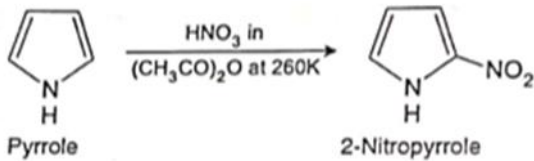
ஏனென்றால் ,நிலை 2இல் எலக்ட்ரோஃபிலிக் மறுஉருவாக்கத்தை இணைப்பது மிகவும் நிலையான கார்போனியம் அயனியை உருவாக்குகிறது ,இது III, IV மற்றும் V ஆகிய மூன்று கட்டமைப்புகளின் அதிர்வு கலப்பினமாகும்.

பைரோல் பென்சீனை விட வினைபுரியும் )அதாவது ,பென்சீனை விட குறைந்த நறுமணம்(



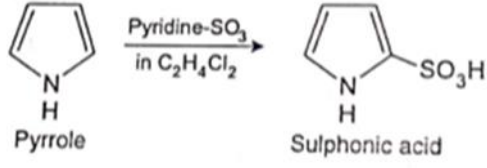
a. நைட்ரோ ஏற்றம்:

அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடில் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் பைரோல் நைட்ரேட் செய்யப்படும்போது நமக்கு பைரோல் கிடைக்கிறது.



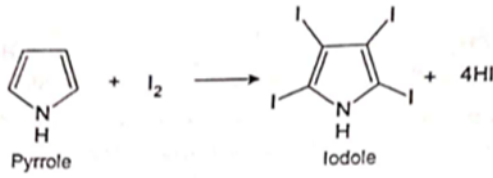
b. சல்பர் ஏற்றம்:

எத்திலீன் குளோரைடில் பைரோலின் மற்றும் எஸ்ஓ 3உடன் பைரோல் வினைபுரியும் போது , பைரோல் -2-சல்போனிக் அமிலத்தைப் பெறுகிறோம்.



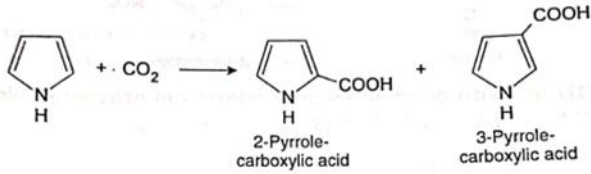
c. ஹாலஜன் ஏற்றம்

ஆலஜனேஷனில் நாம் -2,3,4,5டெட்ரா ஹாலோஜனோபைரோல் எ.கா .பெறுகிறோம் , அயோடின் கரைசலுடன் இது -2,3,4,5டெட்ராயோடோபிரோரோலைக் கொடுக்கிறது.

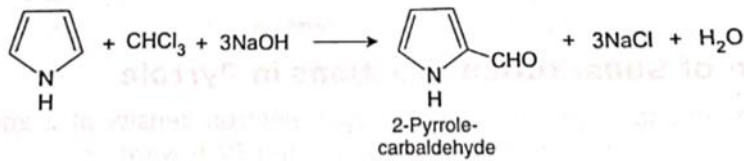


.3பைரோல் பினோலை ஒத்த எதிர்வினைகள்:

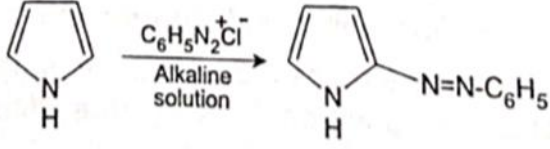
a) கோல்பேவின் எதிர்வினை:



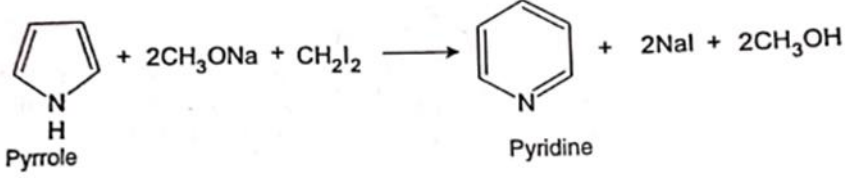
b) ரீமர் -டைமன் எதிர்வினை:



c) இணைப்பு எதிர்வினை:



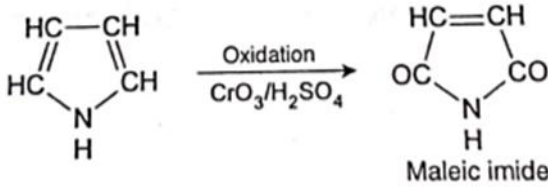
.4மோதிரம் விரிவடையும் எதிர்வினை:



சோடியம் மீத்தாக்சைடு முன்னிலையில் மெத்திலீன் அயோடைடு ,பைரோல் வளையம் பைரிடினைக் கொடுக்கும்.

.5ஆக்ஸிஜனேற்றம்:

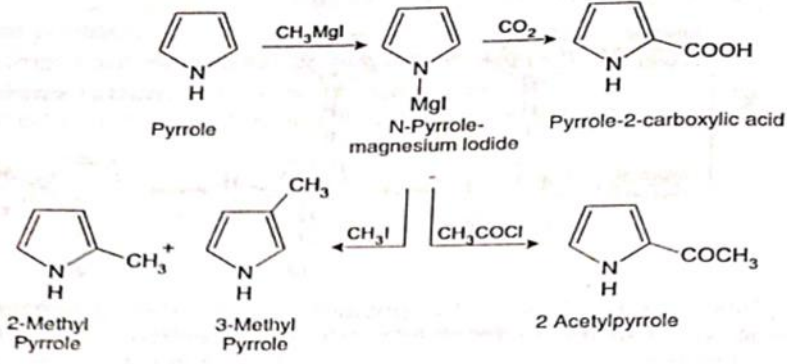
பைரோல் குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்டு மெலிக் இமைட் கொடுக்கப்படுகிறது.



.6கிரினார்ட் மறுஉருவாக்கத்துடன் எதிர்வினை:

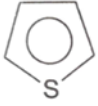
R பைரோல் கிரினார்ட் மறுஉருவாக்கத்துடன் வினைபுரிந்து என்-பைரில் மெக்னீசம் அயோடைடு கொடுக்கிறது.

G எம்ஜிஐ குழு 2வது இடத்தில் மாற்றாக உள்ளது ,எனினில் 2மாற்று பைரோல்களைக் கொடுங்கள்.



தியோபனின் வேதியியல்):சி 4எச் 4எஸ்:(

• மூலக்கூறு சூத்திரம் :சி 4எச் 4எஸ் .அதன் வளையங்களில் ஒரு சல்பர் அணு உள்ளது .எண் 1 கந்தக அணுவுக்கு வழங்கப்படுகிறது



Thiophene

தயாரிப்பு:

நான் .நிலக்கரி தாரிலிருந்து தனிமைப்படுத்துதல்:

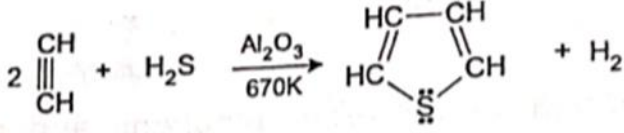
• நிலக்கரி தார் பகுதியளவு வடிகட்டப்பட்டது° 170 .C வரை சேகரிக்கப்பட்ட பின்னம் ஒளி எண்ணெய் என்று அழைக்கப்படுகிறது .அவற்றின் கொதிநிலைகளும் ஒருவருக்கொருவர் மிகவும் நெருக்கமாக உள்ளன.

தியோபீன் கலவையை அக்வஸ் மெர்குரிக் அசிடேட் மூலம் எதிரொளிப்பதன்

மூலம் பிரிக்கப்படுகிறது .தியோபீன் அளவிடப்படுகிறது.

ii. உற்பத்தி:

670K இல் அல் 2ஓ 3கொண்ட ஒரு குழாய் வழியாக அசிட்டிலீன் மற்றும் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு கலவையை கடந்து தியோபீன் தயாரிக்கப்படுகிறது.

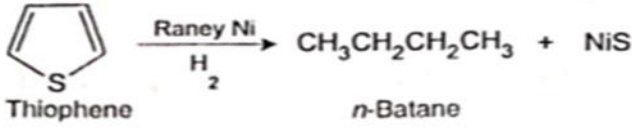


பண்புகள்:

• இது நிறமற்ற திரவம், பென்சீன் போல வாசனை, இது தண்ணீரில் கரையாதது ஆனால் ஆல்கஹால் மற்றும் ஈதரில் கரையக்கூடியது.

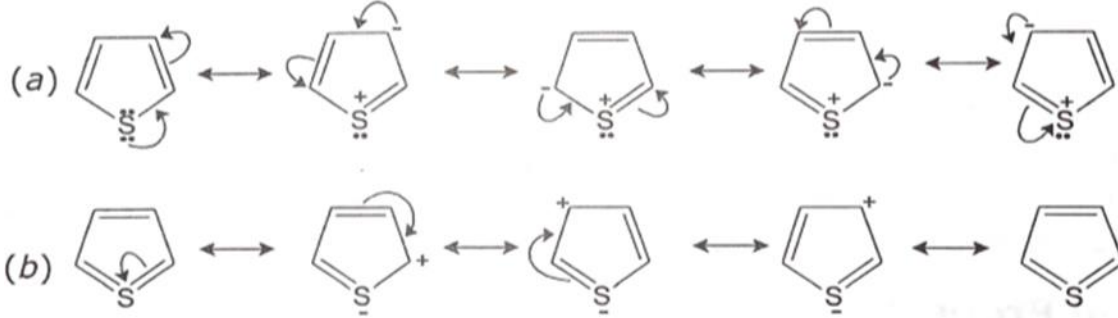
எதிர்வினை:

.1 குறைப்பு:



.2 எலக்ட்ரோபிலிக் மாற்று:

• தியோபீன் என்பது பத்து ஒத்ததிர்வு கட்டமைப்புகளின் ஒரு காரண கலப்பினமாகும்.

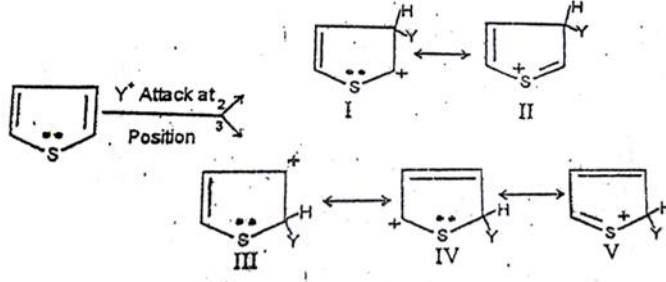


• இது ஹக்கலின் விதிக்குக் கீழ்ப்படிகிறது மற்றும்  $4n + 2$  ஐக் கொண்டுள்ளது. மூலக்கூறு பிளானர் ஆகும். சல்பர் அணு குறைந்த எலக்ட்ரோநெக்டிவ் பின்னர் ஆக்ஸிஜன் அல்லது ஹைட்ரஜன் அணுக்கள்.

சல்பர் அதன் பி-சுற்றுப்பாதைகளைப் பயன்படுத்தும் போது I முதல் V வரையிலான கட்டமைப்பு கிடைக்கிறது. சல்பர் அதன் 3'டி' சுற்றுப்பாதையையும் பயன்படுத்தும் போது VI முதல் X வரை கட்டமைப்பு.

நிலை 2இல் எலக்ட்ரோஃபிலிக் மறுஉருவாக்கம் மிகவும் நிலையான கார்போனியம் அயனியை உருவாக்குகிறது, இது III, IV மற்றும் V ஆகிய மூன்று கட்டமைப்புகளின் அதிர்வு கலப்பினமாகும்.

3நிலை 3 ஒரு நிலையான கார்போனியம் அயனியை உருவாக்குகிறது, இது I மற்றும் II கட்டமைப்புகளின் அதிர்வு கலப்பினமாகும்.



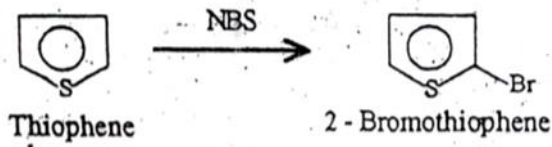
a) நைட்ரோ ஏற்றம் மற்றும் சல்பர்ஏற்றம்:

அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடில் நைட்ரிக் அமிலத்தைத் தூண்டும் தியோபீனின் நைட்ரஜன் -2 நைட்ரோதியோபீனைத் தருகிறது.

குளிர்ந்த செறிவூட்டப்பட்ட சல்பூரிக் அமிலத்துடன் சல்போனேஷன் தியோபீன் 2-சல்போனிக் அமிலத்தை அளிக்கிறது.

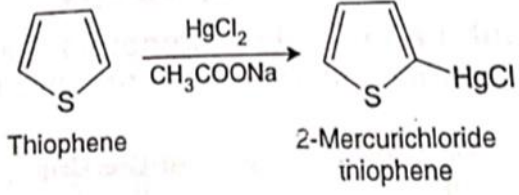
b) ஹாலஜன் ஏற்றம்:

Th தியோபீன் என்-ப்ரோமோசுசினிமைடு )என்.பி.எஸ் (உடன் சிகிச்சையளிக்கப்படும்போது அது -2புரோமோதியோபீனை அளிக்கிறது.

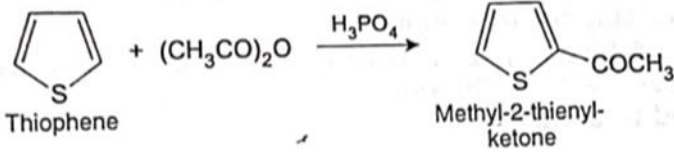
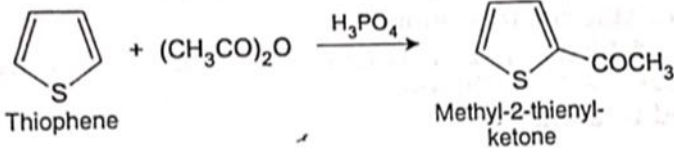


c) மெர்குரேஷன்:

சோடியம் அசிடேட்டின் ப்ரீசினில் தியோபீன் HgCl<sub>2</sub> உடன் சிகிச்சையளிக்கப்படும்போது, நமக்கு -2குளோரோமெர்குரி தியோபீன் கிடைக்கிறது.



d) ஃப்ரீடெல்-கிராஃப்ட் எதிர்வினை:



1p தியோபீன் பாஸ்போரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடுடன் அல்லது மீதில் -2-தியெனில் கீட்டோனை விளைவிக்க ஸ்டானிக் குளோரைடு முன்னிலையில் அசிடைல் குளோரைடுடன் அசிடைலேட்டாக இருக்கலாம்.

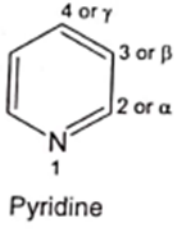
e) இந்தோபெனின் எதிர்வினை:

•தியோபீன் ஐசாடின் மூலம் சிகிச்சையளிக்கப்படுகிறது மற்றும் சல்பூரிக் அமில நீல நிறம் உருவாகிறது. பென்சீனில் தியோபீன் இருப்பதைக் கண்டறிய இந்த சோதனை பயன்படுத்தப்படுகிறது.

பிரிடின் வேதியியல்), சி 5எச் 5என்(

• மூலக்கூறு சூத்திரங்கள்:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . இது ஒரு நைட்ரஜன் அணுவைக் கொண்ட ஆறு நினைவூட்டப்பட்ட வளைய கலவை ஆகும்.

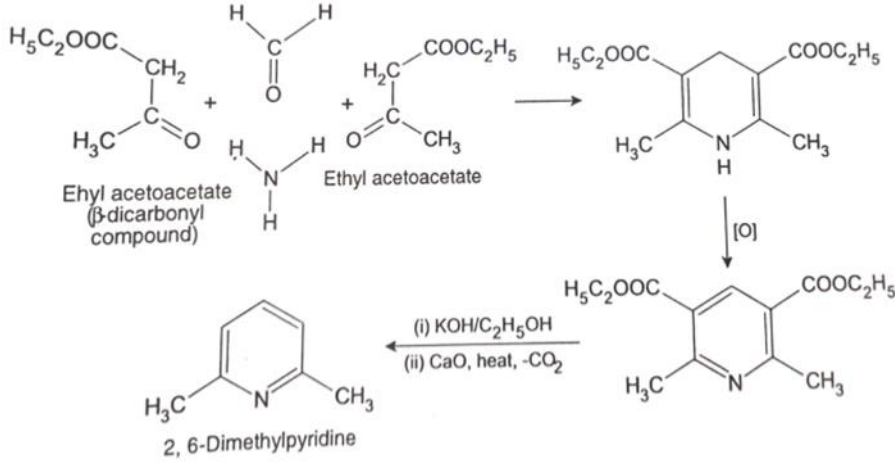




தயாரிப்பு:

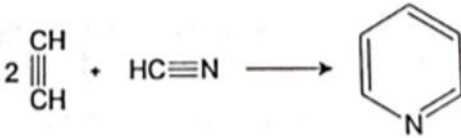
a) ஹான்ட்ஸ் தொகுப்பு:

P இது பிரிடின் வழித்தோன்றல்களைத் தயாரிப்பதற்கான ஒரு முறையாகும்.



b) அசிட்டிலினிலிருந்து:

• அசிட்டிலீன் மற்றும் எச்.சி.என் ஆகியவை சிவப்பு சூடான குழாய் வழியாக அனுப்பப்படுகின்றன, எங்களுக்கு பிரிடின் கிடைக்கிறது.



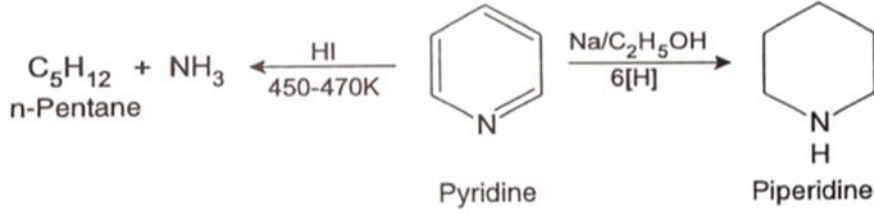
பண்புகள்:

பிரிடின் ஒரு நிறமற்ற திரவம், கொதிநிலை  $^{\circ}115C$ , இது எரிச்சலூட்டும் வாசனையைக் கொண்டுள்ளது, இது எல்லா விகிதாச்சாரத்திலும் தண்ணீருடன் தவறாக உள்ளது மற்றும் ஹைக்ரோஸ்கோபிக் ஆகும், இது அடிப்படை இயல்பு.

எதிர்வினை:

.1எதிர்வினைகள்:

Ni இது Ni மற்றும் H<sub>2</sub> உடன் வினையூக்கமாகக் குறைக்கப்படும்போது அல்லது சோடியம் மற்றும் ஆல்கஹால் குறைக்கப்படும்போது நாம் போபெரிடின் ஜெர் செய்கிறோம்.

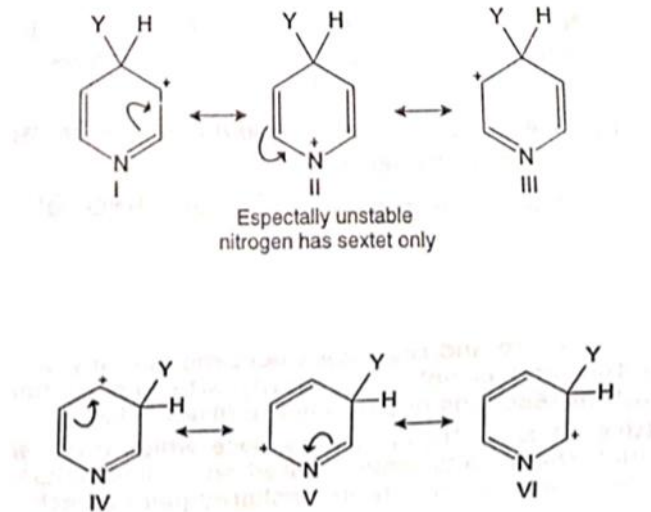


.2எலக்ட்ரோஃபிலிக் மாற்று:

பிரிடின் என்பது ஐந்து ஒத்ததிர்வு கட்டமைப்புகளின் ஒரு காரண ஹைட்ரிட் ஆகும் .இவை நைட்ரஜன் அணுவில் நீண்ட ஜோடியை உருவாக்குகின்றன ,இது பைரோலை விட அடிப்படை.

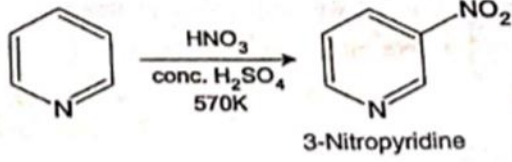
பிரிடின் ஹக்கலின் விதிக்குக் கீழ்ப்படிகிறது மற்றும்  $4)n + 2)$  π எலக்ட்ரான் கொண்டுள்ளது . மூலக்கூறு பிளானர் ,இது ஒரு நறுமண கலவை ,இது பென்சீனை விட நறுமணமானது.

நைட்ரஜன் அணுவின் எலக்ட்ரான் திரும்பப் பெறுவதால் ,பென்சீன் மீதான தாக்குதலுக்கான தொடர்புடைய கட்டமைப்புகளை விட I முதல் VI வரையிலான கட்டமைப்புகள் குறைவாக நிலையானவை ,எனவே பிரிடினில் மாற்றீடு பென்சீனை விட மெதுவாக உள்ளது.



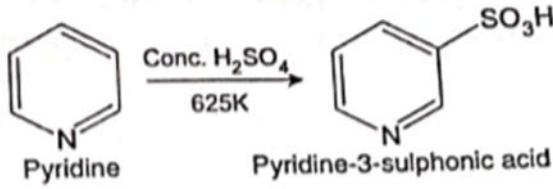
a) நைட்ரோ ஏற்றம்:

H எச்.என்.ஓ 3எரியும் பிரிடின் நைட்ரேட் செய்யப்படும்போது நமக்கு -3நைட்ரோபிரிடைன் கிடைக்கிறது.



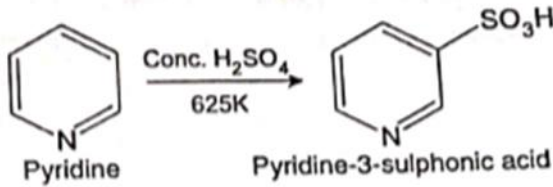
b) சல்பர் ஏற்றம்:

3 573 K இல் பிரிடின் H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> அல்லது SO<sub>3</sub> உடன் சல்போனேட் செய்யப்படும்போது ,பிரிடின் -3-சல்போனிக் அமிலத்தைப் பெறுகிறோம்.



c) ஆலசன்:

பிரிடின் மற்றும் புரோமின் நீராவி 573கே இல் கரி வினையூக்கியின் வழியாக அனுப்பப்படுகின்றன-3 .புரோமோபிரிடின் மற்றும் -3,5டிப்ரோமோபிரிடின் கலவையைப் பெறுகிறோம்.

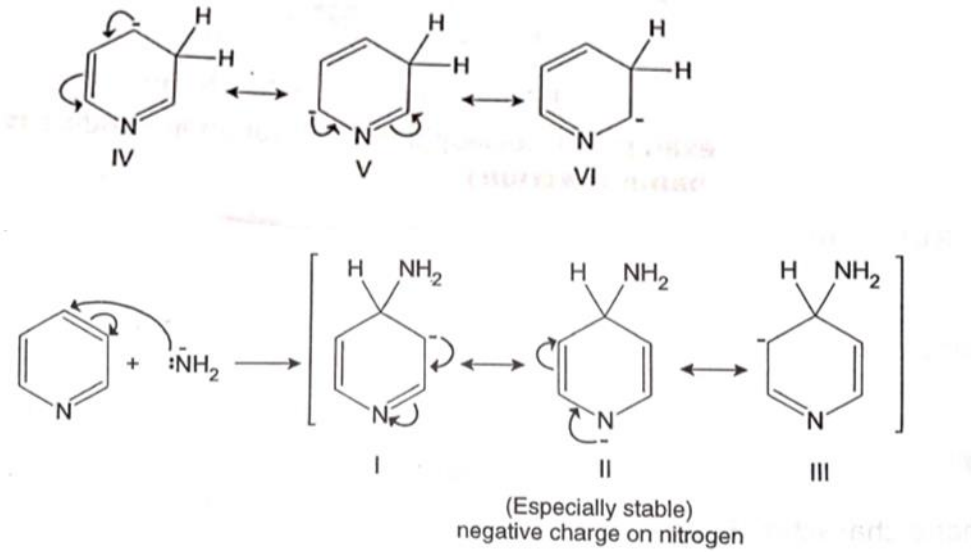


.3நியூக்ளியோபிலிக் மாற்று எதிர்வினைகள்:

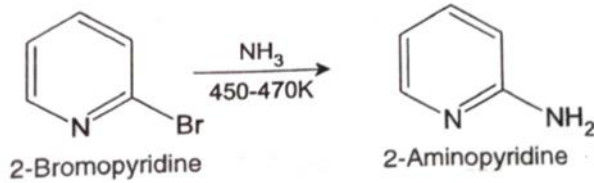
வலுவான எலக்ட்ரான் திரும்பப் பெறும் குழுக்களைக் கொண்ட பென்சீன் வளையத்தை பிரிடின் வளையம் எனவே நிலை 2 மற்றும் 4 சற்று எலக்ட்ரான் குறைபாடாக மாறும். நிலை 4 இல் நியூக்ளியோபிலிக் தாக்குதல் ஒரு கார்பனியன் I, II மற்றும் III கட்டமைப்பின் அதிர்வு கலப்பினமாகும். நிலை 2 இல் தாக்குதல் நிலை 4 இல் தாக்குதலுக்கு ஒத்ததாகும். தாக்குதல் நிலை 3 விளைச்சல் ஒரு கார்பனியன் என்பது அதிர்வு கலப்பின கட்டமைப்புகள் IV, V மற்றும் VI ஆகும்.

நைட்ரஜன் அணுவின் எலக்ட்ரான் திரும்பப் பெறுவதால் மேலே உள்ள அனைத்து அமைப்புகளும் பென்சீனை விட நிலையானவை. III நிலையானது, ஏனெனில் எதிர்மறை கட்டணம் நைட்ரஜன் அணுவில் இருப்பதால் கார்பன் அணுவை விட எலக்ட்ரோநெக்டிவ் ஆகும்.

பிரிடின் ஒரு எதிர்வினை எலக்ட்ரோபிலிக் பதிலீடு மற்றும் நியூக்ளியோபிலிக் மாற்றீட்டில் மிகவும் எதிர்வினை.

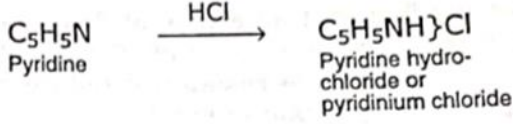


a. அமினோ ஏற்றம்:



.4 அடிப்படை இயல்பு:

• இது ஒரு வலுவான தளமாகும், ஏனெனில் இது ஒரு புரோட்டானை ஏற்றுக்கொள்ளக்கூடிய தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்களுடன் மூன்றாம் நிலை நைட்ரஜன் அணுவைக் கொண்டுள்ளது. இது கனிம அமிலங்களுடன் உப்புகளை உருவாக்குகிறது.



பைரோலைன் பைரோலை விட மிகவும் வலிமையானது

காரணம்:

பைரோலில் உள்ள நைட்ரஜனில் உள்ள தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் நறுமண செக்ஸ்டெட்டில் ஈடுபட்டுள்ளன .எனவே இது ஒரு புரோட்டானுக்கு நன்கொடை கிடைக்காது.

நைட்ரஜனில் உள்ள நீண்ட ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் பைரிடின் நறுமண செக்ஸ்டெட்டில் ஈடுபடவில்லை .எனவே அவை ஒரு புரோட்டானுக்கு நன்கொடையாக கிடைக்கின்றன.

பிரிடின் அமைப்பு:

1. KMnO<sub>4</sub> குரோமிக் அமிலம் மற்றும் HNO<sub>3</sub> போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்ற முகவர்களை நோக்கி இது மிகவும் நிலையானது.

.2மூலக்கூறு சூத்திரத்தின் மூலம் மூலக்கூறில் நிறைவுறாமல் இருப்பதை பரிந்துரைக்கிறது ,இது குளோரின் மற்றும் புரோமைனுடன் மாற்று தயாரிப்புகளை மட்டுமே தருகிறது.

.3இது நைட்ரேட் மற்றும் சல்போனேட் செய்யப்படலாம்.

.4இது அமினோ வழித்தோன்றல்களை டயஸோடைஸ் செய்து ,சாதாரண வழியில் இணைக்க முடியும்.

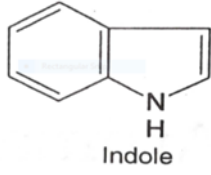
.5பிரிடினில் ஐந்து கார்பன்கள் ,ஒரு மூன்றாம் நைட்ரஜன் மற்றும் மூன்று இரட்டை பிணைப்புகள் உள்ளன .இது பென்சீன் போன்றது .இது நறுமணமானது.

.6அதன் பகுப்பாய்வு தரவு மற்றும் மூலக்கூறு எடை நிர்ணயம் ஆகியவற்றிலிருந்து விலக்கப்பட்ட பிரிடினின் மூலக்கூறு சூத்திரம் C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N ஆகும்.

வேதியியல்),பென்சோபிரோல் (சி 8எச் 7என்:

இந்தோலின் மூலக்கூறு பைரோல் வளையத்துடன் இணைக்கப்பட்ட பென்சீன் வளையம் வரை உருவாக்கப்பட்டுள்ளது.

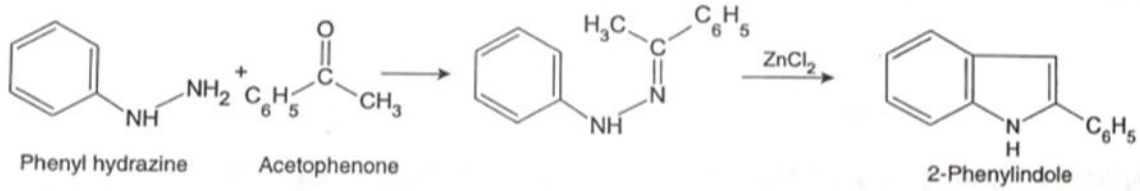
நிலக்கரி தார் ,மல்லிகைப் பூக்கள் மற்றும் ஆரஞ்சு மலர்களில் இந்தோல் ஏற்படுகிறது .இது இயற்கை இண்டிகோவின் பெற்றோர் பொருள்.



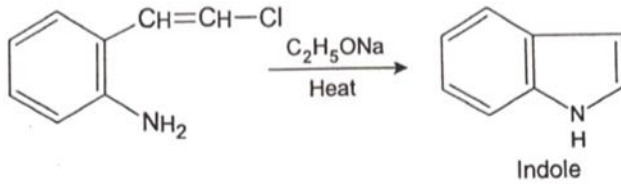
தொகுப்பு:

.1.பிஷ்ஷர்-இந்தோல் தொகுப்பு:

• இதில் சல்பூரிக் அமிலம் அல்லது அன்ஹைட்ரஸ்  $ZnCl_2$  அல்லது பிற அமில வினையூக்கிகள் முன்னிலையில் ஒரு ஆல்டிஹைட் அல்லது ஒரு கீட்டோனின் ஃபீனைல் ஹைட்ராஜோன் சுழற்சி செய்யப்படுகிறது.



• ஒ-அமினோ -ch- குளோரோஸ்டீனை சோடியம் எத்தாக்ஸைடுடன் சூடாக்குவதன் மூலம்



பண்புகள்:

இயற்பியல் பண்புகள்:

• இந்தோல் ஒரு படிக திட ,உருகும் புள்ளி 325கே ஆகும் ,இது தட்டு போன்ற படிகங்கள்.

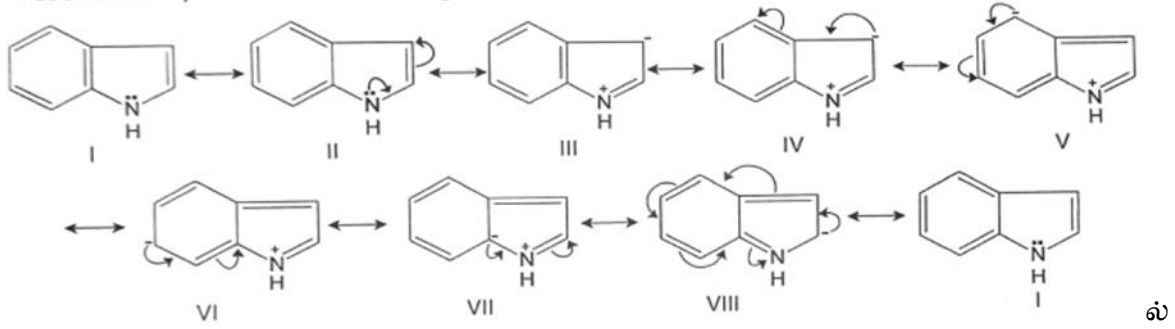
இந்தோல் ஒரு வலுவான விரும்பத்தகாத மல வாசனையைக் கொண்டுள்ளது ,நீர்த்த கரைசல்களில் தூய இந்தோல் ஒரு இனிமையான வாசனையைக் கொண்டுள்ளது மற்றும் மல்லிகை மற்றும் ஆரஞ்சு மலரும் கலவைகளைத் தயாரிப்பதற்கு வாசனை திரவியத்தில் பயன்படுத்துகிறது.

வேதியியல் பண்புகள்:

.1.எலக்ட்ரோபிலிக் மாற்று எதிர்வினை:

இந்தோல் ஐந்து நியமன கட்டமைப்புகளின் அதிர்வு கலப்பினமாக கருதப்படுகிறது.இணைந்த கட்டமைப்பு நான் மிகவும் நிலையானது .III மற்றும் IV ஆகிய இரண்டு கட்டமைப்புகள் 3வது

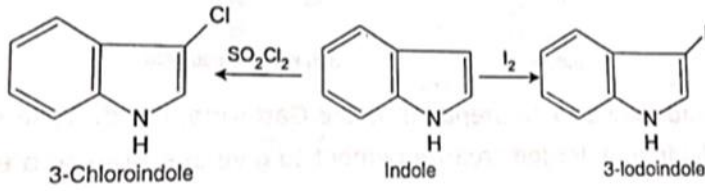
இடத்தில் எதிர்மறையான கட்டணத்தைக் கொண்டுள்ளன .ஆகையால் ,இந்தோலில் எலக்ட்ரோஃபிலிக் மாற்றீடு பொதுவாக -3நிலையி



நிகழ்கிறது.

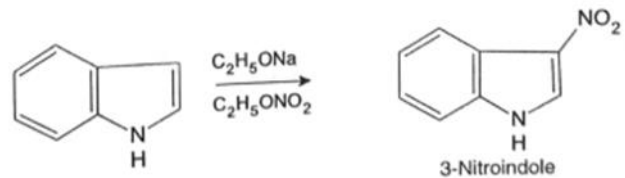
a) ஹாலஜன்.ஏற்றம்:

• இது -3நிலையில் புரோமினேட் அல்லது அயோடினேட் செய்யப்படுகிறது .SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> உடன் இது -3 குளோரோஇண்டோலை வழங்குகிறது.



b) நைட்ரோ ஏற்றம்:

Ind எத்தில் நைட்ரேட்டுடன் கலந்த சோடியம் எத்தாக்கைட்டுடன் இந்தோலுக்கு

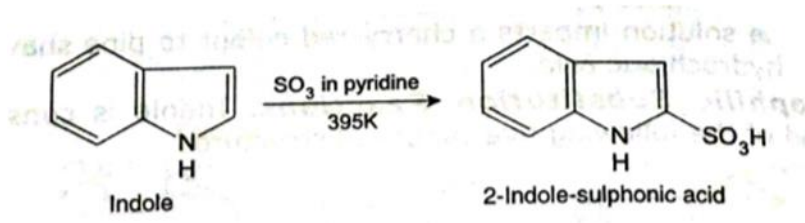


சிகிச்சையளிக்கும்போது-3 ,நைட்ராய் பெறப்படுகிறது.

டோல்

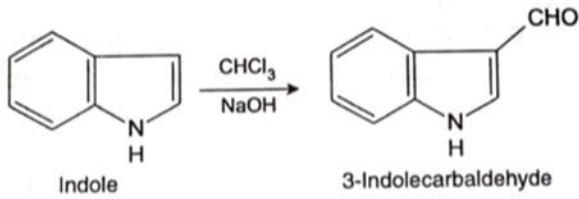
c) சல்பர் ஏற்றம்:

90சுமார் 390K இல் பிரிடினில் SO<sub>3</sub> உடன் இந்தோலுக்கு சிகிச்சையளிக்கும்போது-2 ,இந்தோல் சல்போனிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.



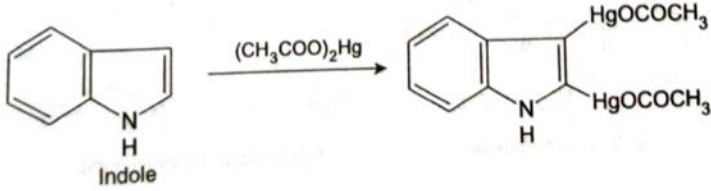
.3 ரீமர் -டைமன் எதிர்வினை:

Ch குளோரோபாரம் மற்றும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன், இந்தோல் இந்தோல் -3-ஆல்டிஹைடை அளிக்கிறது.



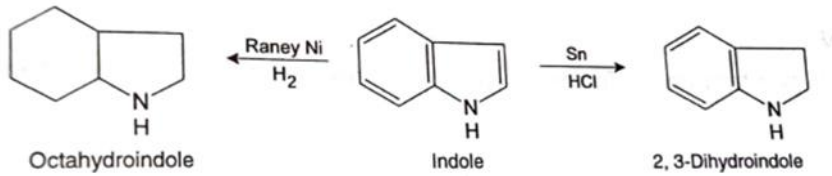
.4மெர்குரேஷன்:

மெர்குரிக் அசிடேட் உடன் மெர்குரேஷனில், இந்தோல் -2,3-டயசெடோக்ஸிமெர்குரி-இந்தோலை வழங்குகிறது.



.5குறைப்பு:

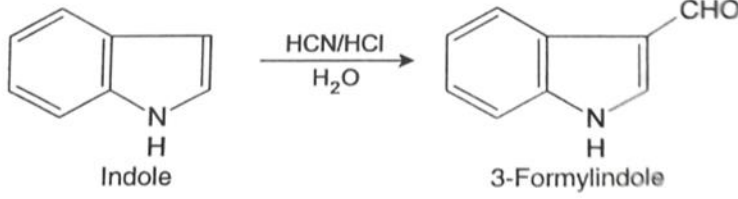
எலக்ட்ரோலைடிக் குறைப்பு மீதான இந்தோல் -2,3-டைஹைட்ரோயிண்டோலைக் கொடுக்கிறது.



.6கெட்டர்மேன் எதிர்வினை:

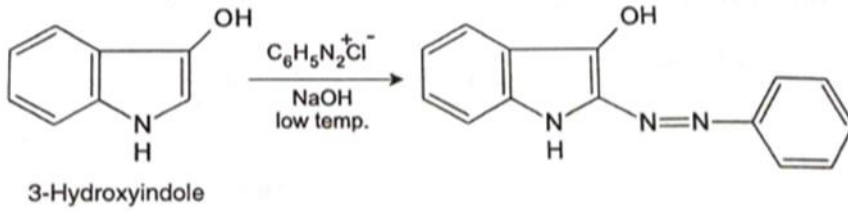


• இந்தோல் எச்.சி.என் மற்றும் எச்.சி.எல் உடன் வினைபுரிந்து -3ஃபார்மில்-இந்தோலை உருவாக்குகிறது.



.7 டயலோ இணைப்பு:

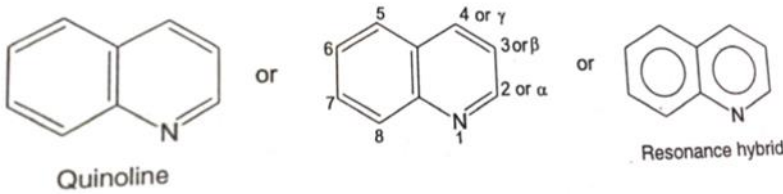
-டயலோனியம் உப்பு ஜோடி -3ஹைட்ராக்ஸிண்டோலில் -2நிலையில் -2இடத்தில் டயலோ இணைப்பு தயாரிப்பு உருவாக்குகிறது.



குயினோலின் வேதியியல்), பென்சோபிரைடின், (சி 9 எச் 7 என்

குயினோலினில், ஒரு பென்சீன் மற்றும் ஒரு பைரிடின் கிரிங் ஆகியவை ஆர்த்தோ நிலைகளில் ஒன்றாக இணைக்கப்படுகின்றன.

• இது இயற்கையில் இலவசமாக நிகழ்கிறது, ஆனால் இந்த வளைய அமைப்பிலிருந்து பெறப்பட்ட பல ஆல்கலாய்டுகள் குயோனைன், அட்டார்பிரைன் பன்றவை நன்கு அறியப்பட்டவை....

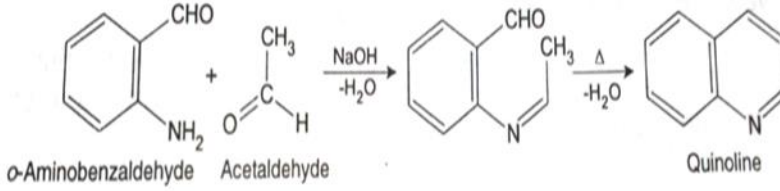


தயாரிப்பு:

.1ஸ்க்ராப் தொகுப்பு:இதில் அனிலின் ,நைட்ரோபென்சீன் ,கிளிசரால் ,செறிவூட்டப்பட்ட சல்பூரிக் அமிலம் மற்றும் இரும்பு சல்பேட் கலவையை வெப்பமாக்குவது அடங்கும் .நைட்ரோபென்சீன் ஆக்ஸிஜனேற்ற முகவராக செயல்படுகிறது ,அதே நேரத்தில் இரும்பு சல்பேட் இருப்பதால் எதிர்வினை குறைவான வன்முறையை ஏற்படுத்துகிறது.

(i) அக்ரோலின் விளைவிக்க கிளிசரால் தண்ணீரை இழக்கிறது.

(ii) அனிலின் -1,4நிலையில் அசெரோலினுடன் சேர்க்கிறது.



.2பிரைட்லேண்டர் தொகுப்பு:

• இது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் அசிடால்டிஹைடுடன் ஓ-அமினோ பென்சால்டிஹைட்டுக்கு இடையில் ஒரு ஒடுக்கம் அடங்கும்.

குயினோலின் பண்புகள்:

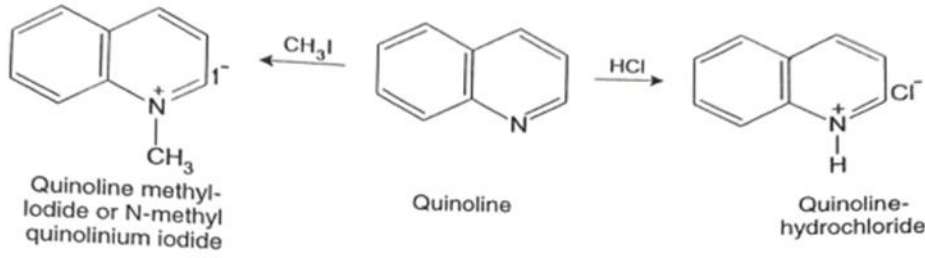
இயற்பியல் பண்புகள்:

• குயினோலின் ஒரு நிறமற்ற எண்ணெய் திரவம் ,கொதிநிலை 511கே ,நீரில் சிறிதளவு கரையக்கூடியது ,ஆனால் ஆல்கஹால் மற்றும் ஈதரில் எளிதில் கரைந்துவிடும் ,இது நீராவியில் கொந்தளிப்பானது.

வேதியியல் பண்புகள்:

.1அடிப்படை இயல்பு:

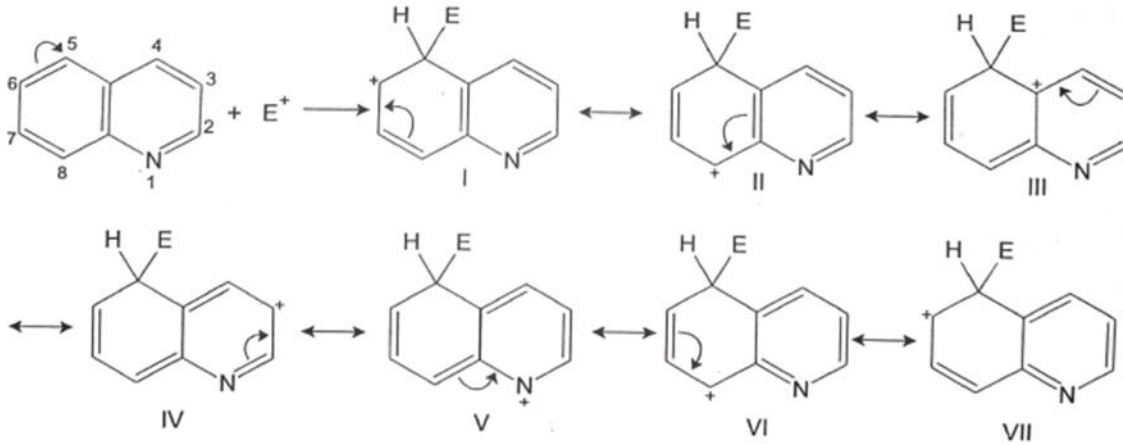
• குயினோலின் ஒரு மூன்றாம் தளமாகும் மற்றும் அதன் பல எதிர்விளைவுகளில் பைரிடினை ஒத்திருக்கிறது .இது கனிம அமிலங்களுடன் குயினோலினியம் உப்புகளையும் ,அல்கைல் ஹைலைடுகளுடன் குவாட்டர்னரி உப்புகளையும் உருவாக்குகிறது.



2. எலக்ட்ரோஃபிலிக் மாற்று எதிர்வினைகள்:

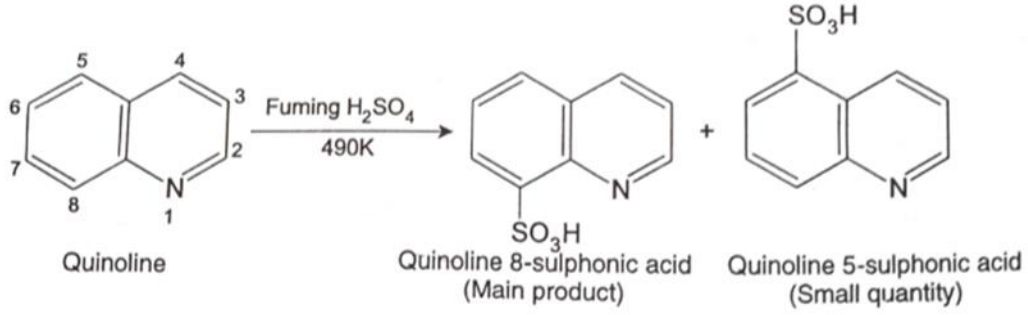
குயினோலின் என்பது  $264.9 \text{ KJ mol}^{-1}$  இன் அதிர்வு ஆற்றலுடன் ஒரு அதிர்வு கலப்பினமாகும்.

இது 8 மற்றும் 5 நிலைகளில் எலக்ட்ரோஃபிலிக் மறுஉருவாக்கமாகவும் 2, மற்றும் 4 நிலைகளில் நியூக்ளியோபிலிக் ரீஜென்ட்களாகவும் தாக்கப்படுகிறது. 5 அல்லது 8 நிலையில் உள்ள எலக்ட்ரோஃபிலிக் தாக்குதல் ஒரு கார்போகேஷனைக் கொடுக்கிறது, இது ஏழு நியமன கட்டமைப்புகளின் அதிர்வு கலப்பினமாகும்.



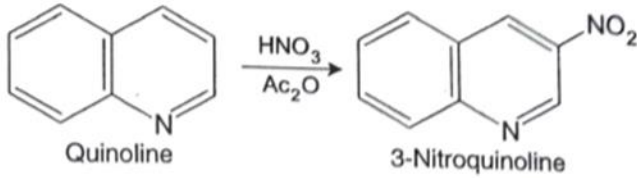
a. சல்போனேஷன்:

490 K இல் சல்பூரிக் அமிலத்தை எரிப்பது குயினோலின் 8-சல்போனிக் அமிலத்தை ஒரு சிறிய அளவு குயினோலின் -5-சல்போனிக் அமிலத்துடன் தருகிறது.



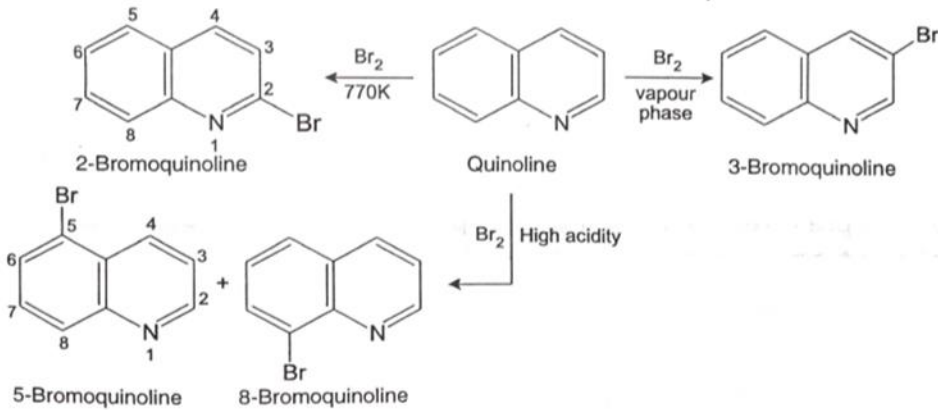
b. நைட்ரேஷன்:

- குயினோலின் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிகிறது மற்றும் அசிட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு -3 நைட்ரோக்வினோலின் கொடுக்கிறது.



c. புரோமினேஷன்:

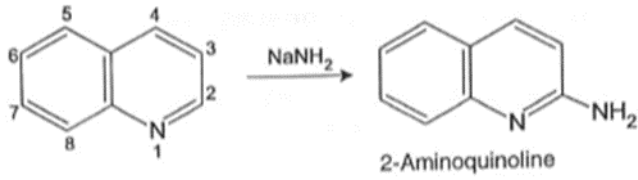
- Qu குயினோலின் நீராவி கட்ட புரோமினேஷன் 770K இல் -3புரோமோக்வினோலின் கொடுக்கிறது, தயாரிப்பு -2புரோமோக்வினோலின் ஆகும். 5.ஹைட் அமிலத்தன்மையின் கீழ் புரோமினேஷன் 5மற்றும் 8புரோமோக்வினோலின் உற்பத்தி செய்யப்பட்டது.



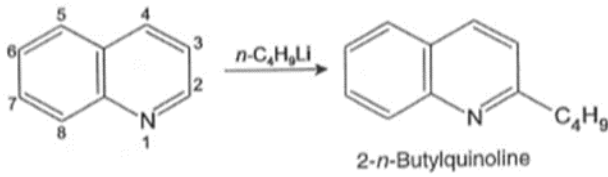
.3நியூக்ளோபிலிக் மாற்று எதிர்வினைகள்:

- குயினோலின் அன்ட் நியூக்ளியோபிலிக் மாற்று எதிர்வினைகள் நிலை 2-இல் செல்கிறது.

a) சோடமைடுடன்:

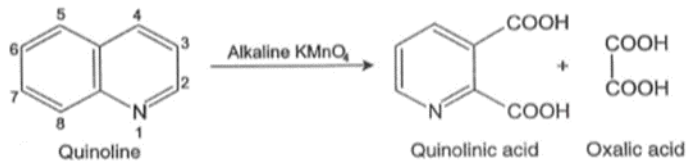


b) n-butyl-lithium உடல்:



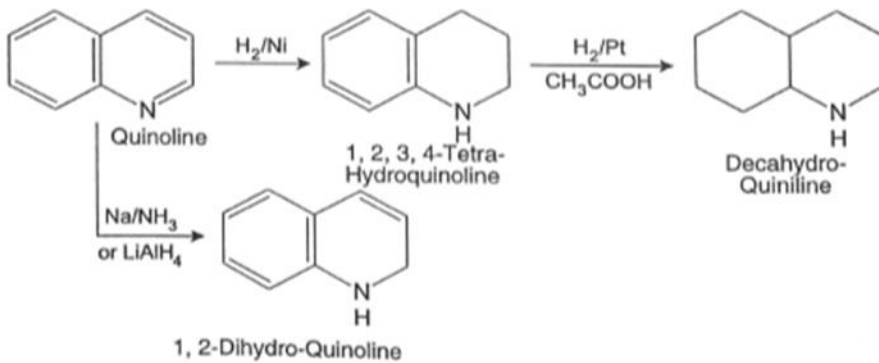
.4ஆக்ஸிஜனேற்றம்:

ஆக்ஸிஜனேற்றம் பொதுவாக குயினோலினிக் அமிலம் மற்றும் ஆக்சாலிக் அமிலம் உருவாகி பென்சீன் வளையத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றுகிறது.



.5குறைப்பு:

திரவ அம்மோனியா அல்லது லித்தியம் அலுமினிய ஹைட்ரைடில் சோடியம் போன்ற முகவரைக் குறைத்து, அதை 1,2-டைஹைட்ரோகுயினோலின் ஆகக் குறைத்தது.



குயினோலின் பயன்கள்:

சில உலோகங்களின் மழைப்பொழிவுக்கான பகுப்பாய்வுப் பணியில் ,இது ஒரு கிருமி நாசினியாக அதிக கொதிக்கும் கரைப்பான் ஆகும்.

குயினோலின் அரசியலமைப்பு:

.1குயினோலின் மூலக்கூறு சூத்திரம் அதன் பகுப்பாய்வு தரவு மற்றும் மூலக்கூறு வெகுஜன தீர்மானத்திலிருந்து விலக்கப்படுவது  $C_9H_7N$  ஆகும்.

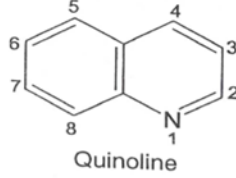
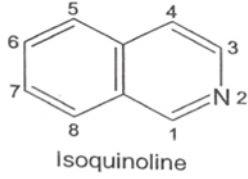
.2பென்சீன் குயினோலின் நைட்ரேஷன் மற்றும் சல்போனேஷனுக்கு உட்படுகிறது.

.3இது அல்கைல் ஹைலைடுகளுடன் குவாட்டர்னரி உப்புகளை உருவாக்குகிறது .மூன்றாம் நிலை நைட்ரஜன் அணுவின் இருப்பு

.4அல்கலைன் பெர்மாங்கனேட்டுடன் கூடிய தீவிர ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் இது குயினோலினிக் அமிலம் மற்றும் ஆக்சாலிக் அமிலத்தை அளிக்கிறது.

ஐசோக்வினோலின் வேதியியல் ,சி 9எச் 7என்

குயினோலின் போலவே ஐசோக்வினோலின் மூலக்கூறு ஒரு பைரிடின் வளையத்துடன் இணைக்கப்பட்ட பென்சீன் வளையம் வரை உருவாக்கப்படுகிறது ,ஆனால் வேறு நிலையில் உள்ளது



தயாரிப்பு:

• இஸ்குவினோலின் எப்போதும் குயினோலினில் உள்ளது மற்றும் கலவையை சல்பேட்டுகளாக மாற்றுவதன் மூலம் அதிலிருந்து பிரிக்கப்படலாம் ,அவை ஆல்கஹால் பகுதியளவு படிமயமாக்கலால் பிரிக்கப்படுகின்றன.

.1பிஷ்லர் -நாபியரலிஸ்கி தொகுப்பு:

• இதில் -2ஃபெனிலெதிலாமின் ஒரு அசைல் ஹைலைடுடன் ஒரு அமைடு உருவாகிறது ,இது பாஸ்பர்ஸ் ஆக்ஸிகுனோரைடுடன் சுழற்சி செய்து டைஹைட்ரோயிசோகுவினோலின் உற்பத்தி செய்யப்படுகிறது.

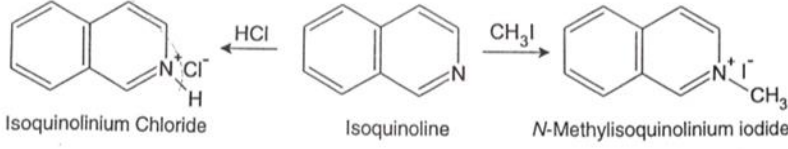
பல்லேடியம் வினையூக்கியுடன் பிந்தையதை நீரிழப்பு செய்வது இஸ்குவினோலின் கொடுக்கிறது.

இஸ்குவினோலின் பண்புகள்:

• இஸ்குவினோலின் நிறமற்ற திரவம் ,உருகும் புள்ளி 296கே ,கொதிநிலை 513கே பென்சால்டிஹைடை ஒத்த வாசனையைக் கொண்டுள்ளது.

வேதியியல் பண்புகள்:

.1அடிப்படை இயல்பு :குயினோலினுடன் ஒப்பிடும்போது இது ஒரு வலுவான தளமாகும்.



.2எலக்ட்ரோஃபிலிக் மாற்று:

a) நைட்ரேஷன்:

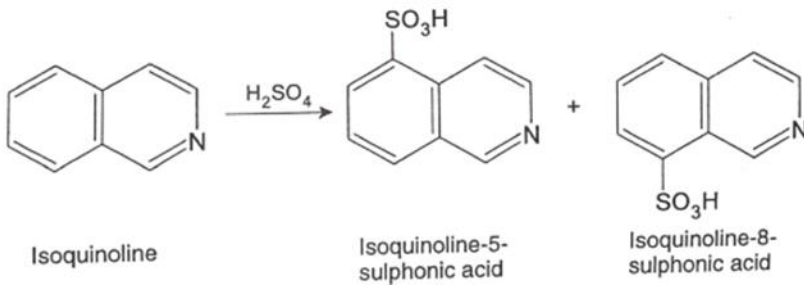
நைட்ரேஷனில் பெறப்பட்ட முக்கிய தயாரிப்பு -5நைட்ரோயிசோகுவினோலின் மற்றும் ஒரு சிறிய



அளவு -8வழித்தோன்றல் ஆகும்

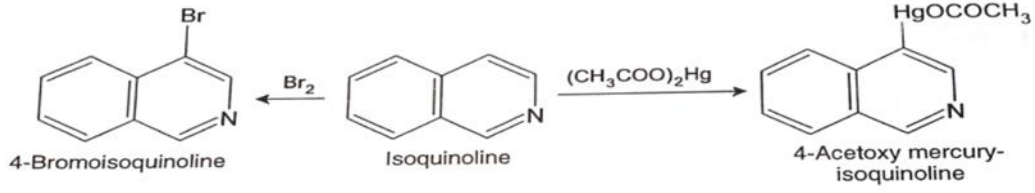
b) சல்போனேஷன்:

ஐசோக்வினோலின் சல்போனேஷன் முக்கியமாக -5இடத்திலும் ,ஒரு சிறிய அளவிற்கு -8 நிலையிலும் நடைபெறுகிறது.



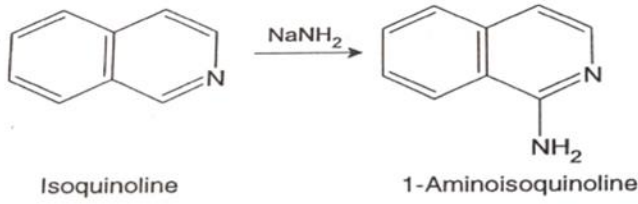
c) புரோமினேஷன் மற்றும் மெர்குரேஷன்:

புரோமினேஷனில் ஐசோக்வினோலின் -4புரோமோ-ஐசோக்வினோலின் கொடுங்கள்.



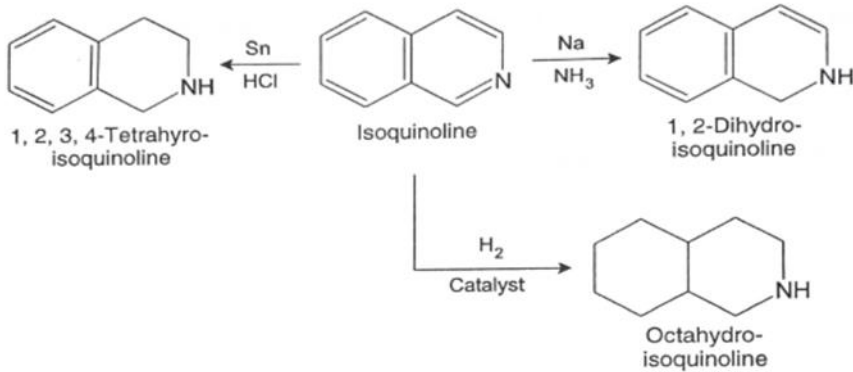
.3நயூக்ளியோபிலிக் மாற்று:

நிலையில் ஐசோக்வினோலினில் நியூக்ளியோபிலிக் பதிலீடு .1சோடமைடுடன் சிகிச்சையளிக்கும்போது, அது -1அமினோ-ஐசோக்வினோலின் கொடுக்கிறது.



.4குறைப்பு:

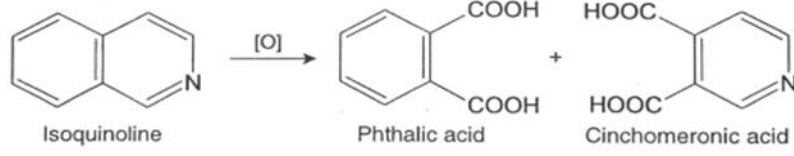
சோடியம் மற்றும் திரவ அம்மோனியாவுடன் குறைப்பதில் ஐசோக்வினோலின் -1,2 எஸ்.டிஹைட்ரோயிசோக்வினோலின் கொடுக்கிறது.



.5ஆக்ஸிஜனேற்றம்:

ஐசோக்வினோலினில் உள்ள பைரிடைன் வளையம் குயினோலின் அளவுக்கு நிலையானது அல்ல. பெர்மாங்கனேட்டுடன் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் இது பித்தாலிக் மற்றும் சின்கோமெரோனிக் அமிலங்களின் கலவையை அளிக்கிறது.





ஐசோக்வினோலின் அரசியலமைப்பு:

.1ஐசோக்வினோலின் மூலக்கூறு சூத்திரம் பகுப்பாய்வு தரவு மற்றும் மூலக்கூறு எடை நிர்ணயம்  $C_9H_7N$  ஆகும்.

.2ஐசோக்வினோலின் பென்சீன் போன்ற நைட்ரேஷனுக்கு உட்படுகிறது .இது மூலக்கூறில் மேலும் ஒரு நறுமண வளையம் இருப்பதைக் குறிக்கிறது.

.3அல்கைல் ஹலைடுகளுடன் அது குவாட்டர்னரி உப்புகளை அளிக்கிறது.

.4பென்சால்டிஹைட்டை எத்திலமைனுடன் ஒடுக்குவதன் மூலமும் ,சிவப்பு சூடான குழாய்கள் வழியாக உற்பத்தியின் நீராவினைக் கடந்து செல்வதன் மூலமும் ஐசோக்வினோலின் தொகுப்பதன் மூலம் இந்த அமைப்பு மேலும் உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.