

II BSc, CHEMISTRY
GENERAL CHEMISTRY
SEMESTER -III

UNIT - III
TAMIL MATERIAL

BY
Dr.R.MUNAVAR SULTHANA
ASSISTANT PROFESSOR
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
PERIYAR GOVERNMENT ARTS COLLEGE
CUDDALORE - 1

அரோமேடிக் பண்புகள், அரோமேடிக்
எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள்
மற்றும் இரட்டை பதிலீடு

3.1 அரோமேடிக் தன்மை: (Aromaticity)

வேதிப்பண்புகளில் பென்ஸீனை ஒத்துள்ள கரிம சேர்மங்கள் யாவும் அரோமேடிக் சேர்மங்கள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. அரோமேடிக் சேர்மங்களின் சிறப்பியல்புகள் பின்வருமாறு:

சிறப்பியல்புகள்

1. அவற்றின் மூலக்கூறு வாய்பாடு அதிக நிறைவுறாத் தன்மையைப் பெற்றுள்ளன என காட்டினாலும் அவை நிறைவுறா சேர்மங்களுக்கு உரித்தான கூட்டு வினைகளைத் தருவதில்லை.
2. அவை யாவும் ஒர்தள, வளையச் சேர்மங்களாய் உள்ளன. பெரும்பாலும் அவை ஐந்தணு அல்லது ஆறணு வளையங்களாய் உள்ளன.
3. π -பிணைப்புகள் வளையமாக உள்ளடங்காமை நிலையில் உள்ளன.
4. அவற்றின் மூலக்கூறுகள் Huckel விதிக்குக் கட்டுப்படுகின்றன. அதாவது மூலக்கூறில் $(4n + 2)\pi$ எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன.
5. அவை அதிக உடனிசைவு ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளன.
6. அவை குறைந்த ஹைட்ரஜனேற்ற வெப்பத்தையும் குறைந்த எரிதல் வெப்பத்தையும் பெற்றுள்ளன.
7. அவை குறிப்பிடத்தக்க நிலைப்புத்தன்மையைப் பெற்றுள்ளன.
8. அவை நைட்ரோஏற்றம், சல்ஃபோனேற்றம் போன்ற எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினைகளுக்கு உட்படுகின்றன.

3.1.1 Huckel விதிகள்

Huckel என்பவர் Quantum mechanics அடிப்படையில் அரோமேடிக் தன்மையை விளக்க முற்பட்டார். ஒரு குறிப்பிட்ட சேர்மம் அரோமேடிக் தன்மையைப் பெற்றிருக்குமா என்பதை அறிய பின்வரும் விதிகளை Huckel வெளியிட்டார்:

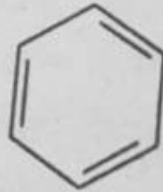
1. மூலக்கூறின் தளத்திற்கு மேலும் கீழும் உள்ளடங்காத π -எலக்ட்ரான் மேகம் இருக்க வேண்டும்.
2. π - மேகங்கள் மொத்தமாக $(4n + 2) \pi$ எலக்ட்ரான் களைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்.

இதில், n - முழு எண்

Huckel விதி ஒரு கரிம சேர்மத்தின் அரோமேடித் தன்மையை அறிய மிக முக்கியமானதாகும். இது Huckel $(4n + 2)$ விதி எனவும் அழைக்கப்படுகிறது. காண்ஜுகேட் அமைப்புகளில் $2, 6, 10, 14\pi$ எலக்ட்ரான்களை உடையவை அரோமேடிக் சேர்மங்கள் எனவும் $4, 8, 12, 16\pi$ எலக்ட்ரான்களை உடையவை அரோமேடிக் தன்மை அற்றவை எனவும் அறியப்பட்டுள்ளது.

3.1.2 பயன்பாடுகள்

1. பென்ஸீன்

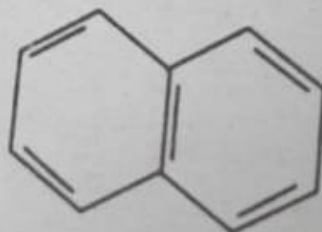


$$n = 1$$

$$(4n + 2) \pi = (4 \times 1) + 2 = 6\pi$$

எனவே பென்ஸீன் அரோமேடிக் சேர்மமாகும்.

2. நாப்தலீன்



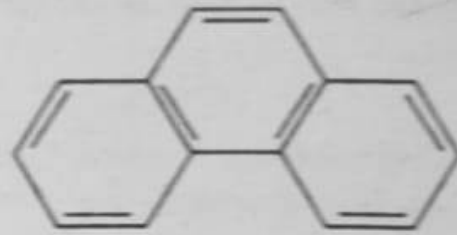
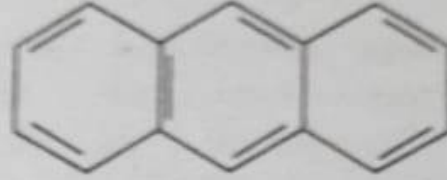
$$n = 2$$

$$(4n + 2) \pi = (4 \times 2) + 2$$

$$= 10\pi \text{ எலக்ட்ரான்கள்}$$

எனவே நாப்தலீன் அரோமேடிக் தன்மை உடையது.

3. ஆந்தரலீன் மற்றும் ஃபிளாஸ்தரலீன்



$$n = 3$$

$$(4n + 2) \pi = (4 \times 3) + 2$$

$$= 14\pi \text{ எலக்ட்ரான்கள்}$$

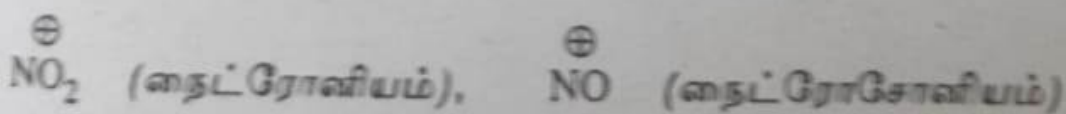
இரண்டுமே அரோமேடிக் தன்மை உடையவை

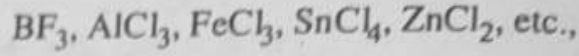
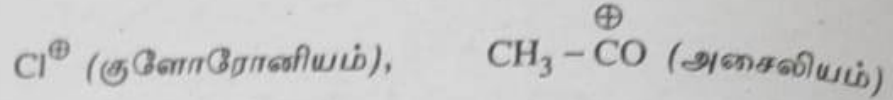
3.2 அரோமேடிக் சேர்மங்களில் எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினைகள் (Electrophilic substitution reactions in aromatic compounds)

3.2.1 எலக்ட்ரான்கவர் கரணிகள் (Electrophiles)

எலக்ட்ரான் செறிவு குறைவாயுள்ள அல்லது எலக்ட்ரான் பற்றாக்குறை உடைய துகள்களே எலக்ட்ரான்கவர் கரணிகள் எனப்படும். இவை தேர்மின்கமை உடையனவாகவோ அல்லது நடுநிலையாகவோ இருக்கலாம்.

எடுத்துக்காட்டுகள்





சப்ஸ்ட்ரேட் மூலக்கூறில் எலக்ட்ரான் செறிவு அதிகமாய் உள்ள இடத்தை நாடி எலக்ட்ரான்கவர் தொகுதிகள் தாக்குகின்றன.

3.2.2 எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினைகள்

பென்ஸீன் அல்லது அரோமேடிக் சேர்மத்தில் ஒரு அணு அல்லது தொகுதியை எலக்ட்ரான் பற்றாக்குறையுடைய (எலக்ட்ரான்கவர்) தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் வினையே எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினை எனப்படும். இத்தகைய வினைகள் பெரிதும் அரோமேடிக் சேர்மங்களிலேயே நிகழ்கின்றன.

வினைவழி

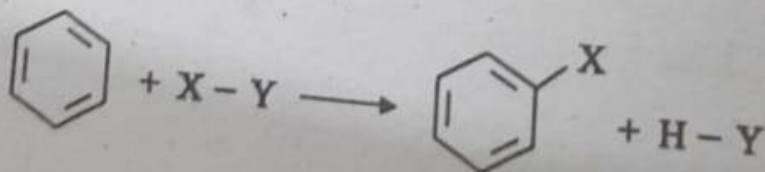
அரோமேடிக் சேர்மங்களில் எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினைகள் இரண்டு படிக்களில் நிகழ்கின்றன.

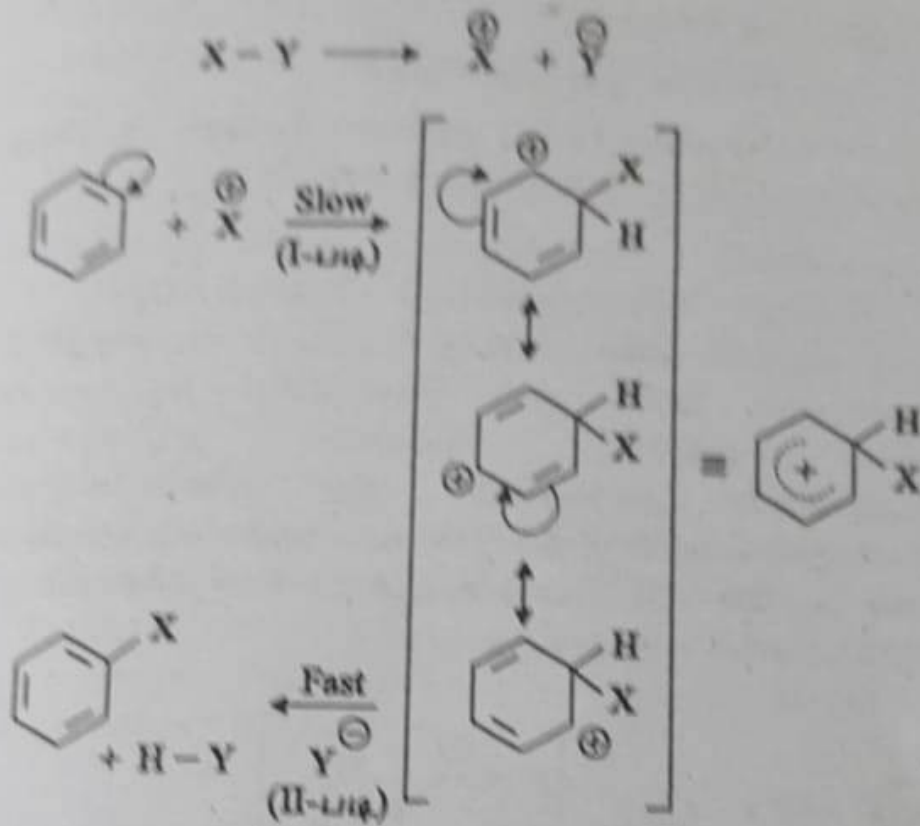
I-படி:

முதற்படி வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் மெதுவாக நிகழும்படியாகும். இப்படியில் எலக்ட்ரான்கவர் தொகுதி பென்ஸீன் வளையத்தின் π எலக்ட்ரான்களைத் தாக்கி ஒரு இடைநிலை கார்போனியம் அயனியைத் தருகிறது. இந்த இடைநிலை கார்போனியம் அயனி Wheeland இடைநிலை, அரோனியம் அயனி, σ அணைவு என பல பெயர்களால் அழைக்கப்படுகிறது. இவ்வயனி உடனிசைவால் நிலைப்புத் தன்மை அடைகிறது.

II-படி:

இரண்டாம் படியில் (வேகமாக நிகழும் படியில்) எதிர்மின் அயனியால் ஒரு புரோடான் விடுபட்டு பதிலீட்டு சேர்மம் உருவாகிறது.

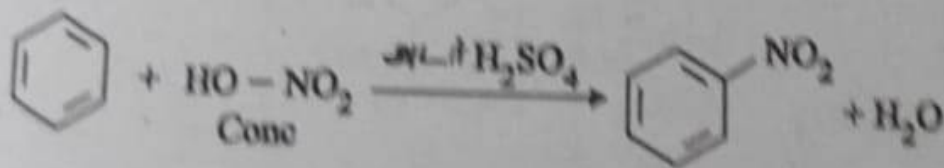




3.2.3 நைட்ரேஷன் (Nitration)

பென்ஸின் அல்லது அரோமேட்டிக் வளையத்தின் ஹைட்ரஜன் அணுவை நைட்ரோ ($-NO_2$) தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் வினையே நைட்ரேஷன் என்றும் எனப்படும்.

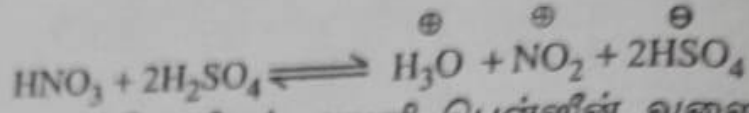
பென்ஸினுடன் அடர் HNO_3 , அடர் H_2SO_4 ஆகியவற்றைச் சேர்த்து சூடு செய்தால் நைட்ரேஷன்பென்ஸின் கிடைக்கும்.



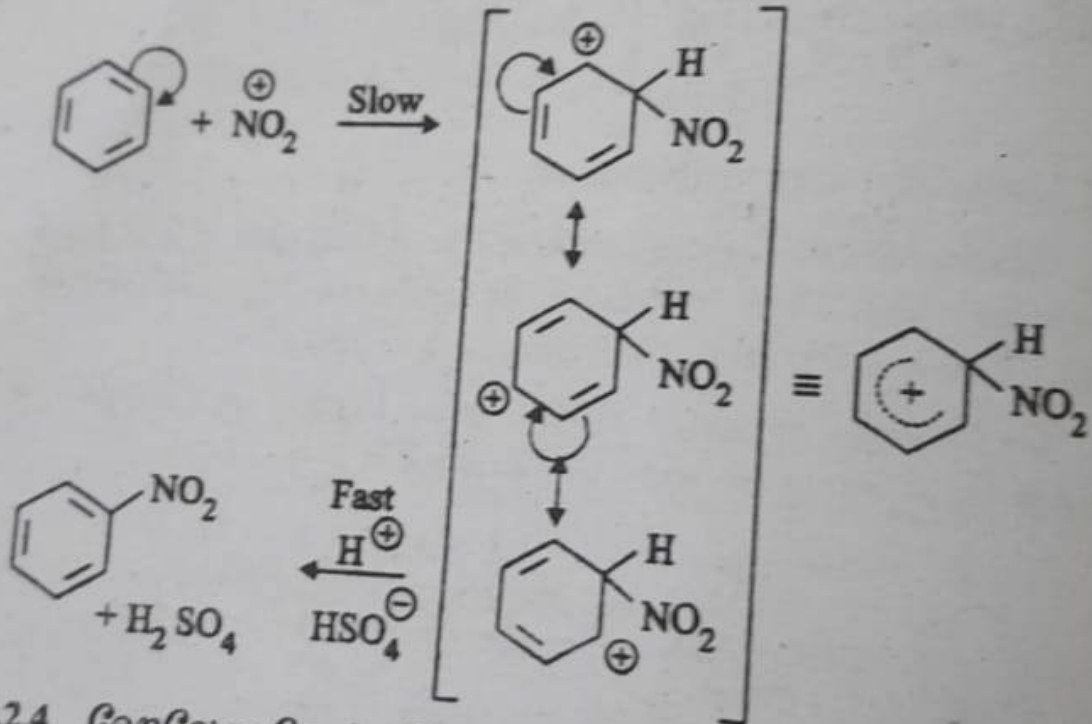
வினைவழி

எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினைகளிலேயே நைட்ரேஷன் மிகவும் நன்றாக ஆராயப்பட்ட வினையாகும். நைட்ரேஷனத்தில் நான்கும் எலக்ட்ரான்கவர் தொகுதி நைட்ரோனியம் அயனி (NO_2^{\oplus})-ஆகும். இவ்வண்மையைப் பின்வரும் சான்றுகள் திருப்திக்கின்றன.

1. இராமன் நிறமாலை
 2. உறைநிலைத்தாழ்வு அளவீடுகள்
- அடர் HNO_3 , அடர் H_2SO_4 ஆகியவற்றிற்கிடையே நிகழும் வினையால் நைட்ரோனியம் அயனி உருவாகிறது.

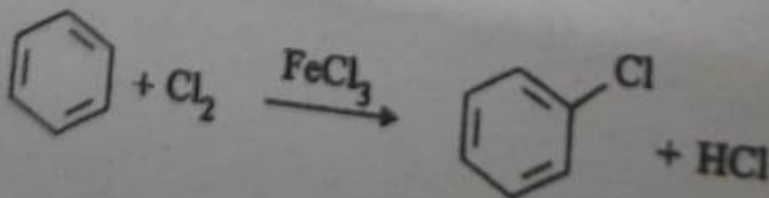


இந்த நைட்ரோனியம் அயனி பென்ஸீன் வளையத்தின் π எலக்ட்ரான்களை தாக்கி ஒரு இடைநிலை கார்போனியம் அயனியைத் தருகிறது. இவ்வயனி உடனிசைவால் நிலைப்புத்தன்மை அடைகிறது. இது வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் மெதுவாக நிகழும் படியாகும். அடுத்து நிகழும் வேகமான படியில் HSO_4^- அயனி புரோடானை விடுவிப்பதால் நைட்ரோபென்ஸீன் உருவாகிறது.



3.2.4 ஹேலோஜனேற்றம் (Halogenation)

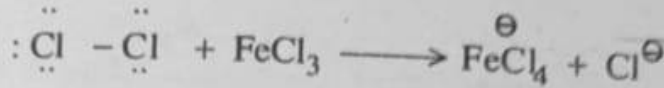
ஹேலோஜன் சுமப்பான் (Halogen carrier) முன்னிலையில் பென்ஸீனுடன் Cl_2 அல்லது Br_2 வினைபுரிந்து குளோரோபென்ஸீன் அல்லது புரோமோபென்ஸீனைத் தரும் வினையே ஹேலோஜனேற்றம் எனப்படும்.



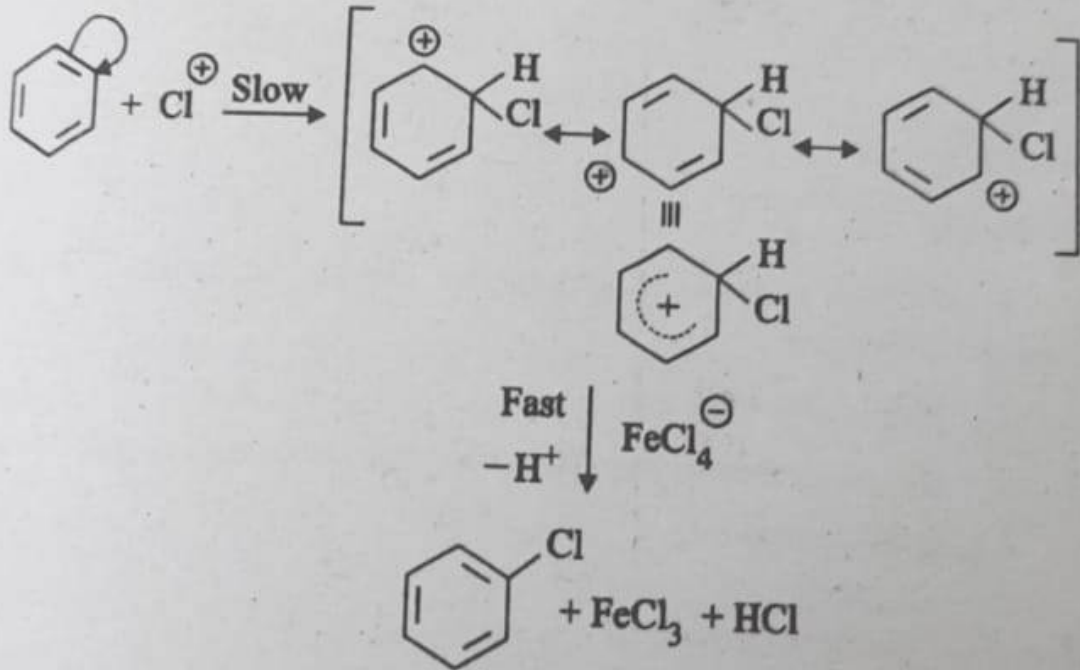
FeCl_3 , FeBr_3 , Fe , ZnCl_2 , AlCl_3 போன்றவை ஹேராலோஜன் கமப்பான்களாய் செயல்படுகின்றன.

வினைவழி

ஹேராலோஜனேற்றத்தில் ஹேராலோனியம் அயனி தாக்கும் எலக்ட்ரான்கவர் தொகுதியாய் உள்ளது. ஹேராலோஜன் - ஹேராலோஜன் பிணைப்பை ஹேராலோஜன் கமப்பான் முனைவுறச் செய்து ஹேராலோனியம் அயனியை உருவாக்குகிறது.

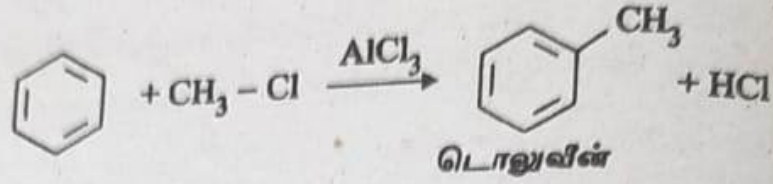


ஹேராலோனியம் அயனி பென்ஸீன் வளையத்தின் π எலக்ட்ரான்களைத் தாக்கி உடனியைவால் நிலைப்புத் தன்மை அடைந்த இடைநிலை கார்போனியம் அயனியைத் தருகிறது. அடுத்து நிகழும் வேகமான படியில் புரோடான் விடுபட்டு பதிலீட்டு சேர்மம் உருவாகிறது.



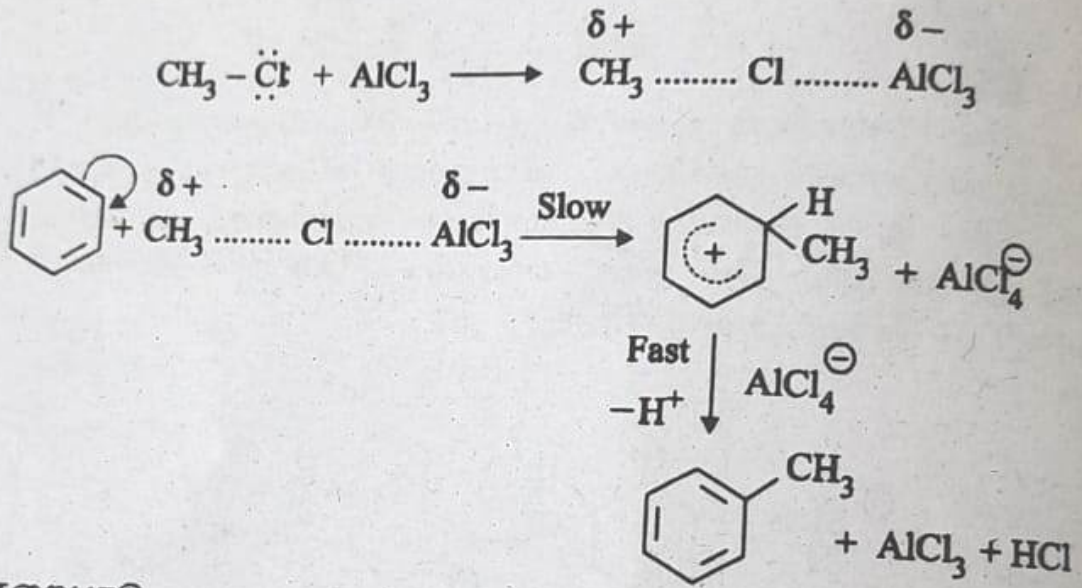
3.2.5 Friedel-Crafts அல்கைலேற்றம்

நீர்ற்ற AlCl_3 முன்னிலையில் பென்ஸீன் அல்கைல் குளோரைடுடன் வினைபுரிந்து அல்கைல் பென்ஸீனைத் தரும் வினையே Friedel-crafts அல்கைலேற்றம் எனப்படும்.



இவ்வினை நீரற்ற ZnCl_2 போன்ற லூயி அமிலங்கள் முன்னிலையில் நிகழ்கிறது.

வினைவழி



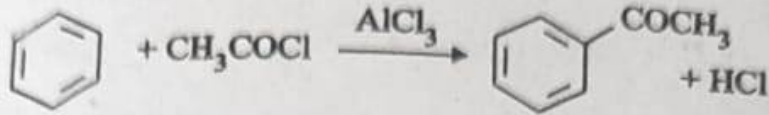
குறைபாடு

Friedel-craft's அல்கைலேற்றத்தில் பின்வரும் குறைபாடுகள் காணப்படுகின்றன.

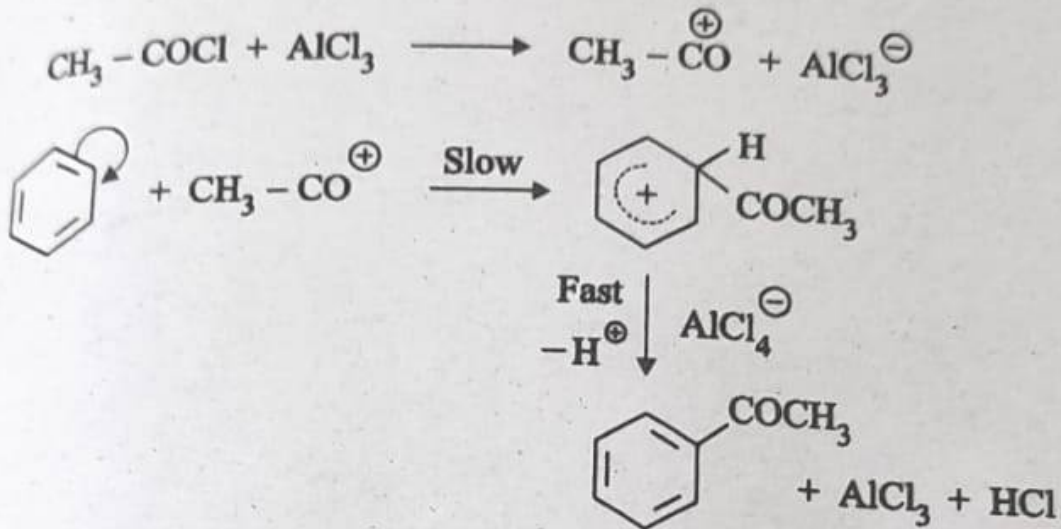
1. பல் அல்கைலேற்றம்.
2. இடமாற்றமடைந்த விளைபொருட்கள் உருவாதல்
3. ஐசோமராதல்
4. சரிவிகிதமற்ற சிதைவு

3.2.6 Friedel-crafts அசைலேற்றம்

நீரற்ற AlCl_3 முன்னிலையில் பென்ஸீன் ஒரு அமிலக் குளோரைடுடன் வினைபுரிந்து கீடோனைத் தரும் வினையே Friedel-crafts அசைலேற்றம் எனப்படும்.

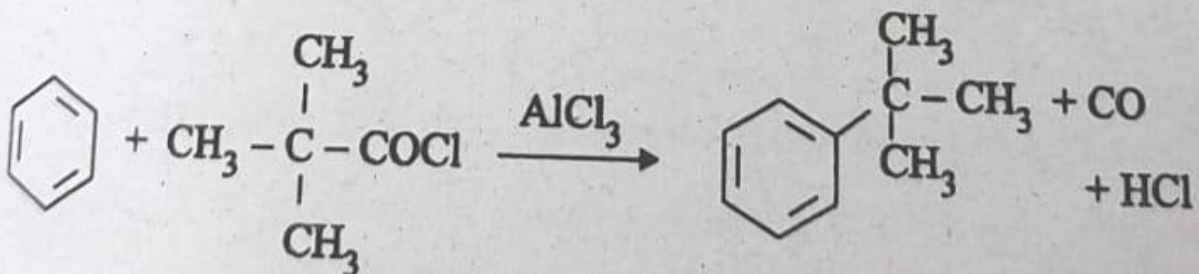


வினை வழி

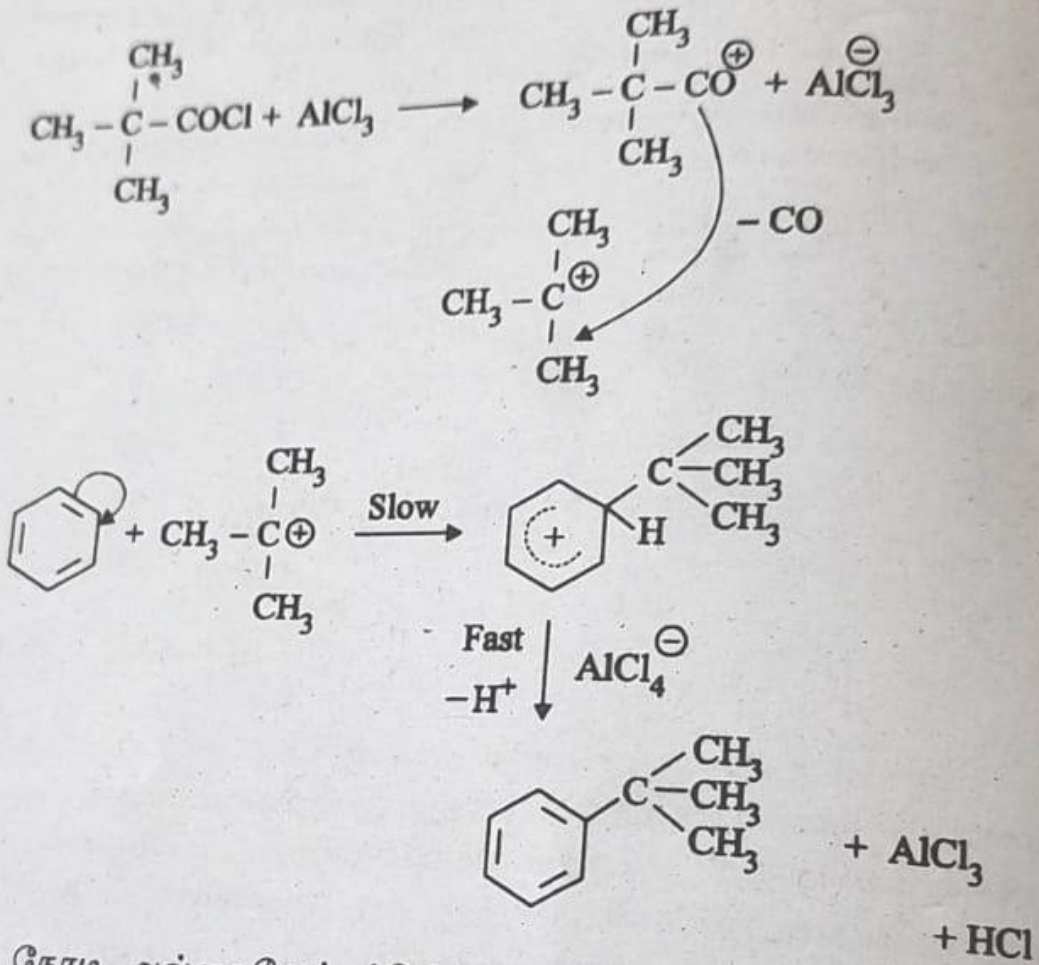


Friedel-crafts அசைலேற்ற வினை CS_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ போன்ற கரைப்பான்களில் நிகழ்த்தப்படுகிறது. இவ்வினையில் அதிக அளவு வினைவேகமாற்றி பயன்படுத்தப்படுகிறது. வினைபொருள் வினைவேகமாற்றியுடன் சேர்ந்து ஒரு அணைவைத் தருகிறது. எனவே பல் அசைலேற்றம் நிகழ்வதில்லை.

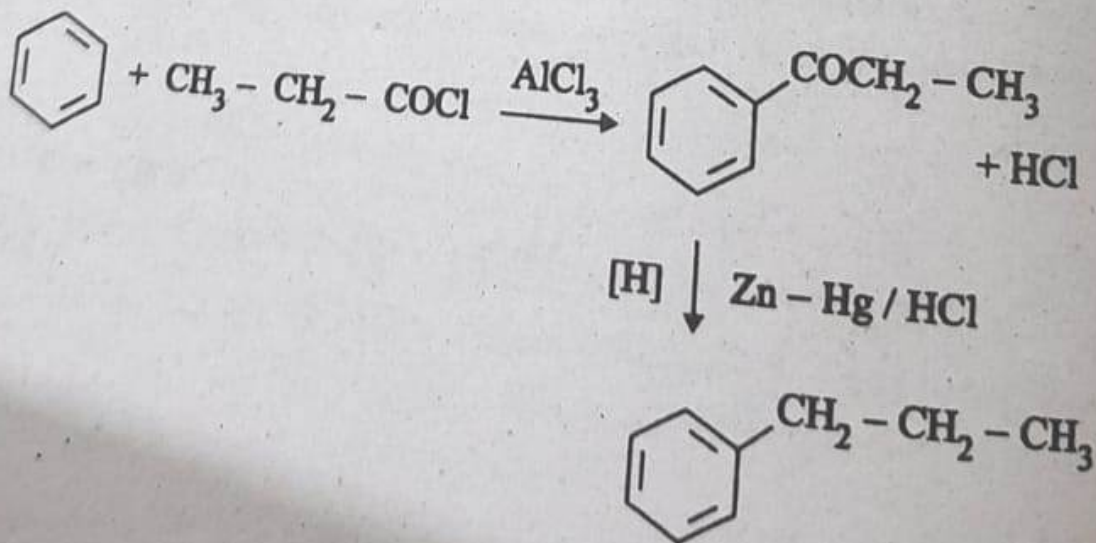
Friedel-crafts அசைலேற்றத்தில் இடமாற்றமடைந்த விளைபொருட்கள் உருவாவதில்லை. ஆனால் -COCl தொகுதி அதிக கிளையுள்ள கார்பனுடன் இணைந்திருப்பின் அசைலேற்றத்திற்குப் பதிலாக அல்கைலேற்றம் நிகழும்.



வினைவழி



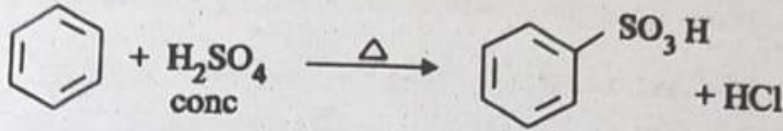
நேரடி அல்கைலேற்றத்தின் மூலம் தயாரிக்க முடியாத சில அல்கைல் பென்ஸீன்களை Friedel-Crafts அசைலேற்றம் தொடர்ந்து ஒடுக்கத்தின் மூலம் தயாரிக்கலாம்.



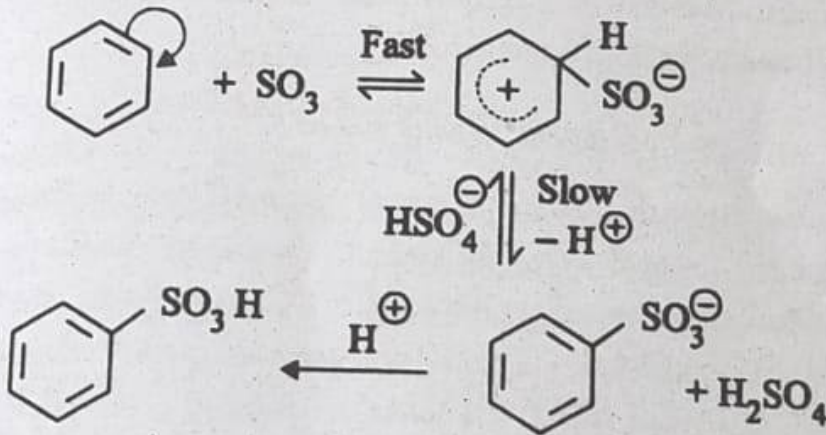
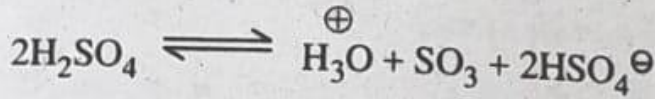
3.2.7 சல்ஃபோனேற்றம்

பென்ஸீன் வளையத்தில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை சல்ஃபானிக் ($-SO_3H$) தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் வினையே சல்ஃபோனேற்றம் எனப்படும்.

பென்ஸீனுடன் அடர் H_2SO_4 சேர்ந்து சூடுசெய்தால் பென்ஸீன்சல்ஃபானிக் அமிலம் கிடைக்கும்.



வினைவழி



சல்ஃபோனேற்றம் மற்ற எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினைகளினின்றும் பின்வருவனவற்றால் வேறுபடுகிறது.

1. தாக்கும் எலக்ட்ரான்கவர் தொகுதி (SO_3) ஒரு நடுநிலை மூலக்கூறு.
2. எல்லா படிகளும் மீள்தன்மை உடையவை எனவே சல்ஃபானிக் தொகுதி நீக்கத்தை எளிதில் நிகழ்த்தலாம்.
3. புரோடான் இழப்பு வினை வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் மெதுவான படியில் நிகழ்கிறது.

3.3 அரோமேடிக் இரட்டை பதிலீடு

பென்ஸீனின் இரட்டை பதிலீட்டு சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதில் பென்ஸீன் வளையத்தில் ஏற்கனவே உள்ள தொகுதி இரண்டு முக்கியமான விளைவுகளைப் பெற்றுள்ளது என அறியப்பட்டுள்ளது.

- (i) மேற்கொண்டு எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினை நிகழ்வதில் அத்தொகுதி பென்ஸீன் வளையத்தின் வினைத்தன்மையைக் கட்டுப்படுத்துகிறது.
- (ii) இரண்டாவதாக புதிதாக வரும் தொகுதி அடைய வேண்டிய ஒப்பு இடத்தையும் அத்தொகுதி நிர்ணயிக்கிறது.

3.3.1 தொகுதிகளின் வகையீடு

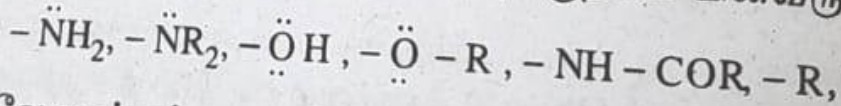
பல்வேறு தொகுதிகளின் எலக்ட்ரான் வழங்கும் அல்லது ஈர்க்கும் பண்புகளின் அடிப்படையில் எல்லா தொகுதிகளையும் இரண்டு வகையாக பிரிக்கலாம்.

1. o-, p- ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகள்

புதிதாக வரும் தொகுதிகளை ஆர்த்தோ அல்லது பேரா இடங்களுக்கு ஆற்றுப்படுத்தும் அல்லது திசைகாட்டும் தொகுதிகளே o, p- ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகள் எனப்படும். இத்தகைய தொகுதிகள் (ஹேலோஜன்கள் தவிர) வளையத்தில் இருப்பின் மேற்கொண்டு எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினை எளிதில் நிகழ்கிறது. எனவே இத்தொகுதிகள் கிளர்வுறச் செய்யும் தொகுதிகள் (Activating groups) என்றழைக்கப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள்

சில o, p- ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகள் பின்வருமாறு.



ஹேலோஜன்கள், etc.,

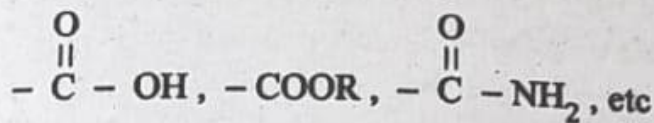
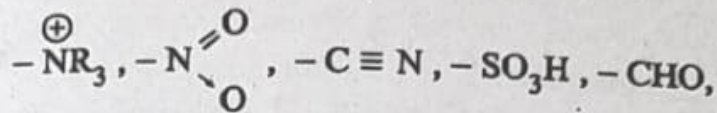
2. m ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகள்

இத்தகைய தொகுதிகள் புதிதாக வரும் தொகுதிகளை முக்கியமாக m-இடத்திற்கு ஆற்றுப்படுத்துகின்றன. பென்ஸீன்

வளையத்தில் இந்த தொகுதிகள் இருப்பின் மேற்கொண்டு எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு வினை நிகழ்வது கடினம். எனவே இவை கிளர்வு நீக்கமடையச் செய்யும் தொகுதிகள் (Deactivating groups) எனப்படும்.

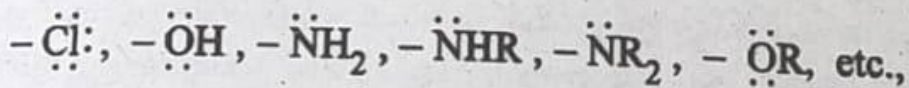
எடுத்துக்காட்டுகள்

சில முக்கியமான எடுத்துக்காட்டுகள்.

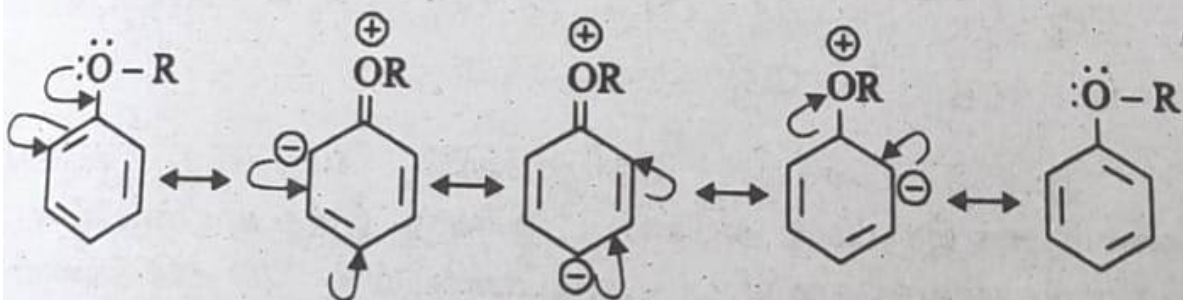


3.3.2 அரோமேடிக் சேர்மங்களில் o, p- ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகளின் விளைவு

இத்தொகுதிகள் பென்ஸீன் வளையத்தின் o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவை அதிகரிக்கச் செய்கின்றன. எனவே எலக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகள் அவ்விடங்களைத் தாக்குவது எளிதாகிறது. பென்ஸீன் வளையத்துடன் இணைந்துள்ள முக்கிய அணுவின் மீது ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எலக்ட்ரான் ஜோடி இருப்பது இத்தொகுதிகளில் காணப்படும் முக்கியமான அம்சமாகும். இதற்கு அல்கைல் தொகுதி விதி விலக்காகும்.



இத்தொகுதிகளில் இவ்வாறு தனித்த எலக்ட்ரான் ஜோடி இருப்பதனால் மீசோமரிக் விளைவு தோன்றி o, p இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவை அதிகரிக்கச் செய்கின்றன.



இவ்வாறாக C_6H_5OR ஆனது ஐந்து உடனிசைவு அமைப்புகளின் கலப்பாகும். +M விளைவு காரணமாக o, p இடங்களில் சிறிது எதிர்மின் சுமை உள்ளது. மேலும் தாக்கும் வினைக்கரணியின் தேவைக்கிணங்க செயல்படும் +E விளைவு o, p-இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவை மேலும் அதிகரிக்கச் செய்கிறது.

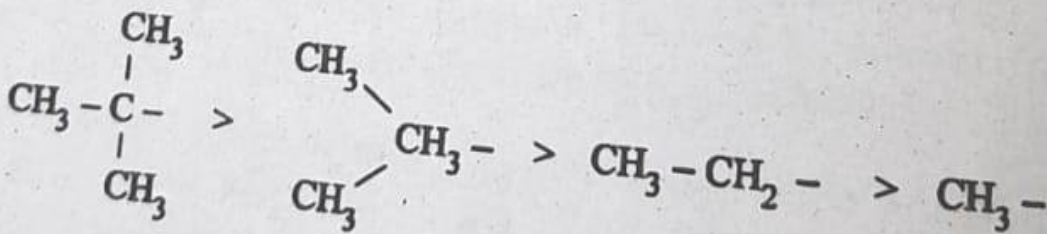
மீசோமரிக் விளைவு ஒரு நிரந்தர விளைவு என்பதும் எலக்ட்ரோமரிக் விளைவு என்பது தற்காலிக விளைவு என்பதும் குறிப்பிடத்தக்கதாகும் அவை ஒன்றையொன்று எதிர்ப்பதில்லை எப்போதும் ஒன்றுபட்டே செயல்படுகின்றன. இவ்விரு விளைவுகளின் (+M, +E) சேர்க்கை டாடாமரிக் விளைவு (+T) எனப்படும். இவ்வாறாக +T விளைவால் o, p- பதிலீடு வினை நிகழ்கிறது என குறிப்பிடலாம்.

o&p இடத்தில் பல்வேறு தொகுதிகளின் விளைவு

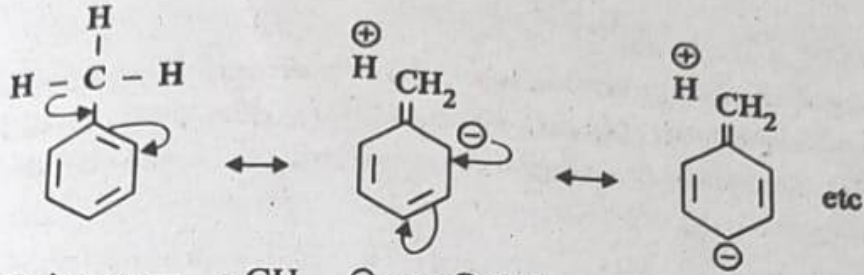
1. அல்கைல் தொகுதிகளின் விளைவு

அல்கைல் தொகுதிகள் o, p- ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகளாகும். அல்கைல் தொகுதிகள் தனித்த எலக்ட்ரான் ஜோடிகளைப் பெற்றிருக்கவில்லை. எனவே இவற்றில் மீசோமரிக் விளைவு செயல்படவில்லை. இருப்பினும் அல்கைல் தொகுதியின் வலுமிக்க +I விளைவு காரணமாக o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவு அதிகரிக்கிறது. எனவே o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடுவினை நிகழ்கிறது.

அல்கைல் தொகுதிகளின் o, p-ஆற்றுப்படுத்தும் தன்மைக்குக் காரணம் தூண்டல் விளைவு மட்டுமே காரணமெனில் அது பின்வரும் வரிசையில் இருக்க வேண்டும்.



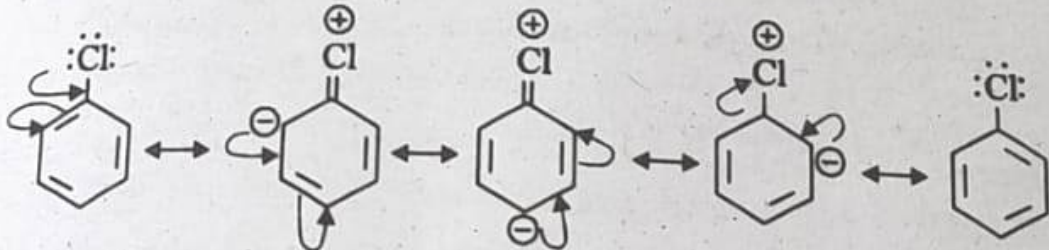
ஆனால் பல்வேறு சேர்மங்களில் மேற்கண்ட வரிசை தலைகீழாக இருப்பது அறியப்பட்டுள்ளது. இந்த முரண்பாட்டை ஹைபர்கான்ஜுகேஷன் அடிப்படையில் இவ்விளைவு -CH₃ தொகுதிக்கு மிக அதிகம் விளக்கலாம்.



இவ்வாறாக $-CH_3$ தொகுதியின் o, p- ஆற்றுப்படுத்தும் தன்மைக்குக் காரணம் இண்டக்டிக் மற்றும் ஹைபர்கான்ஜுகேடிவ் விளைவுகள் ஆகும்.

2. ஹேலோஜன்களின் விளைவு

ஹேலோஜன்கள் தனித்த எலக்ட்ரான் ஜோடிகளைப் பெற்றுள்ளன. +M விளைவு காரணமாக o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவு அதிகரிக்கிறது.



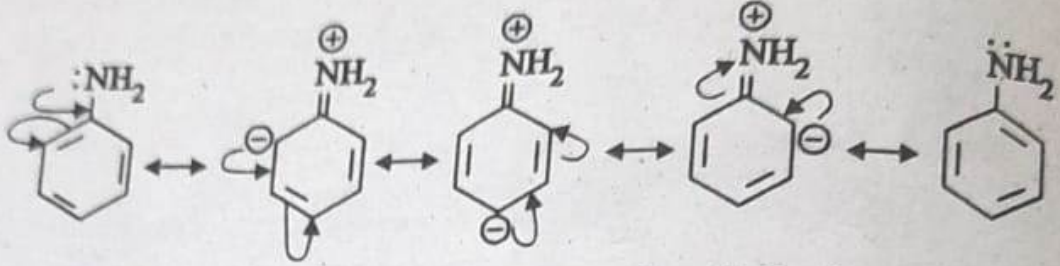
அதே சமயத்தில் குளோரின் எலக்ட்ரான் கவர்திறன் அதிகமாகையால் அதில் -I விளைவு மிகுந்து காணப்படுகிறது. இது o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவைக் குறைக்கிறது. $-I > +M$ காரணத்தால் வளையம் கிளர்வு நீக்கம் அடைகிறது. ஆகவே குளோரோபென்ஸீனில் மேற்கொண்டு எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு வினை நிகழ்வது கடினம்.

இருப்பினும் எலக்ட்ரான் கவர் பொருள் தாக்கும் தருணத்தில் +E விளைவு செயல்படுகிறது. இது +M விளைவுடன் சேர்ந்து செயல்படுவதால் இவற்றின் சேர்க்கையான +T விளைவு -I விளைவை விட வலுமிக்கதாய் உள்ளன. இதனால் o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவு அதிகரிக்கிறது. குளோரின் அணு o, p- ஆற்றுப்படுத்தும் தன்மை உடையது ஆயினும் அது வளையத்தை கிளர்வு நீக்கம் செய்கிறது. எனவே பென்ஸீனைக் காட்டிலும் குளோரோபென்ஸீனில் பதிலீடு நிகழ்வது கடினமாகிறது.

3. அமினோ தொகுதியின் விளைவு

அனிலீனின் வினைகளை நீரிய கரைசலில் நிகழ்த்தினால் o, p- ஐசோமர்கள் முக்கிய விளைபொருட்களாகும். அனிலீனில் +M, -I விளைவுகள் ஒன்றிற்கொன்று எதிராக செயல்படுகின்றன இருப்பினும் +M வினையானது -I விளைவை மிஞ்சுகிறது.

$$+M > -I$$

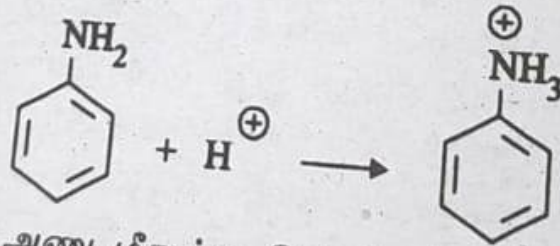


இவ்வாறாக, +M விளைவு வளையத்தைக் கிளர்வுறச் செய்து o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவை அதிகரிக்கிறது. மேலும் எலக்ட்ரான் கவர் தொகுதி தாக்கும் போது செயல்படும் +E விளைவு o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவு கூடுதலாக அதிகரிக்கக் காரணமாய் உள்ளது.

$$+M + E = +T$$

$$+T > -I$$

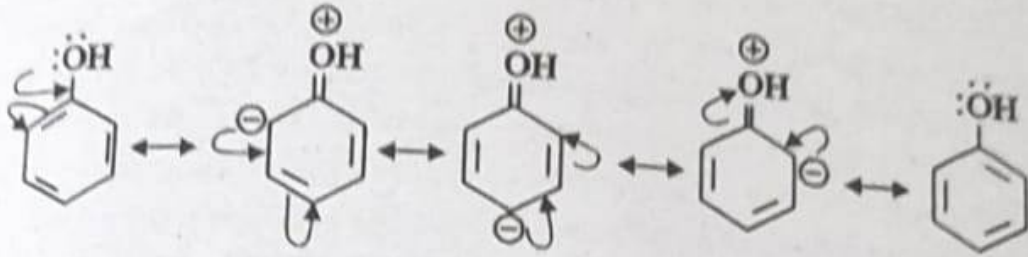
அனிலீனின் வினைகளை அமிலக் கரைசலில் நிகழ்த்தினால் m ஐசோமர் முக்கிய விளைபொருளாய் கிடைக்கிறது. இதற்கு காரணம் வீரியமான அமிலக் கரைசலில் இருந்து அனிலீன் ஒரு புரோடானை ஏற்று அனிலீனியம் அயனியாக மாறுவதேயாகும்.



நைட்ரஜன் அணு மீதுள்ள நேர்மின்சுமை காரணமாக அதன் எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் -I விளைவு அதிகரிக்கிறது. எனவே o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவு வெகுவாக குறைகிறது. மேலும் புரோடான் ஏற்றம் காரணமாக +M விளைவு இல்லாமல் போய்விடுகிறது. எனவே அமிலக் கரைசலில் அனிலீன் மெடா பதிலீட்டுப் பொருளைத் தருகிறது.

4. ஃபீனாலிக் தொகுதி, ஃபீனாக்ஸைடு அயனி ஆகியவற்றின் விளைவு

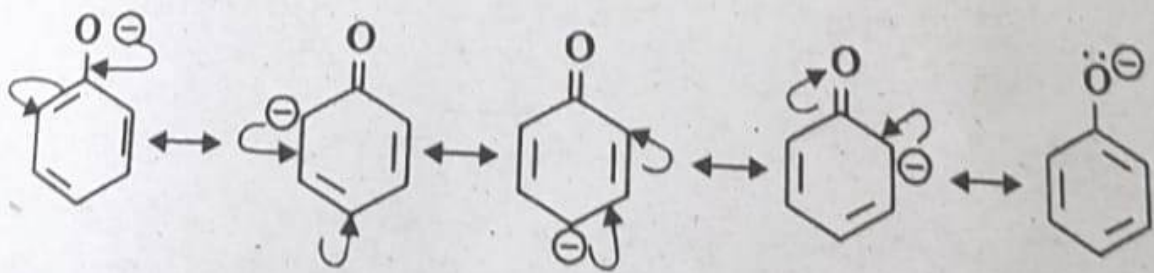
ஃபீனாலில் +M விளைவு, -I விளைவு ஆகியவை ஒன்றிற்கொன்று எதிராக செயல்பட்டாலும் -I விளைவை +M கிளர்வுறச் செய்யும் தொகுதி வலிமையான இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவு அதிகரிக்கிறது.



மேலும் எலக்ட்ரான் கவர் கரணி தாக்கும் போது நிகழும் +E விளைவு o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவை மேற்கொண்டு அதிகரிக்கச் செய்கிறது.

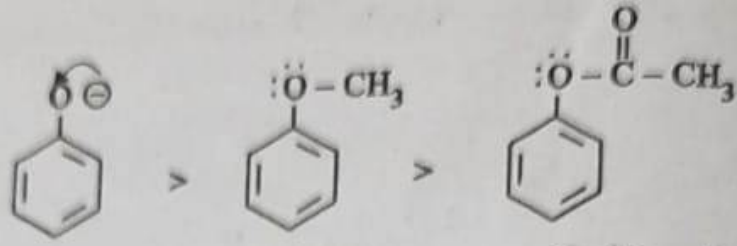
இவ்வாறாக +T > -I எனவே -OH தொகுதியானது புதிதாக வரும் தொகுதியை o, p-இடங்களுக்கு ஆற்றுப்படுத்துகிறது.

வீரியமான காரக்கரைசலில், ஃபீனால் $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ ஆக மாறுகிறது. இது எளிதில் அயனியாகி ஃபீனாக்ஸைடு அயனியைத் தருகிறது. ஃபீனாக்ஸைடு அயனியில் +M, +E, +I ஆகிய விளைவுகள் ஒன்று சேர்வதால் அவ்வயனி o, p- ஆற்றுப்படுத்தும் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது.



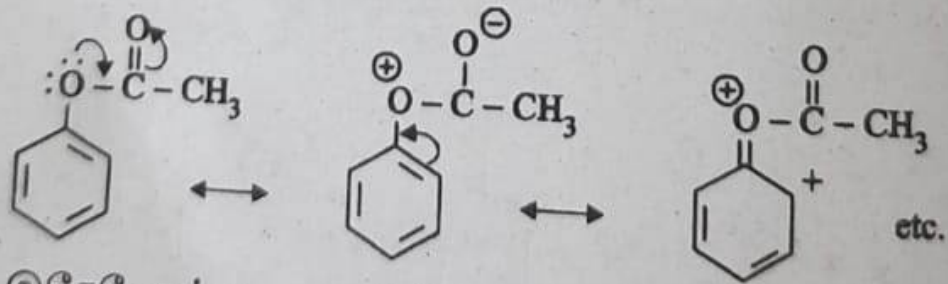
5. பாதுகாக்கப்பட்ட ஃபீனால், அமினோ தொகுதிதிகளின் விளைவு

ஃபீனாலின் மூன்று வழிப்பொருட்களில் o, p- ஆற்றுப்படுத்தும் திறன் பின்வருமாறு உள்ளது.



ஃபீனாக்ஸைடு அயனியில் o, p- பதிலீடு மிக எளிதில் நிகழக் காரணம் எதிர்மின்கமையுடைய ஆக்ஸிஜன் அணு தன்னிடத்தில் உள்ள மூன்று எலக்ட்ரான் ஜோடிகளால் எலக்ட்ரான்களை எளிதில் வழங்க இயலும் என்பதே ஆகும். வளையத்தை நோக்கி எலக்ட்ரான்கள் நகர்வது + M, + E, + I ஆகிய விளைவுகளால் சாத்தியமாகிறது. ஆனால் மீதாக்களிபென்ஸீன், அசிடைல்ஃபீனால் ஆகியவற்றில் ஆக்ஸிஜன் அணுவின் மீது இரண்டு எலக்ட்ரான் ஜோடிகள் மட்டுமே உள்ளன. எனவே ஃபீனாக்ஸைடு அயனியை காட்டிலும் இவற்றில் மேற்கொண்டு எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு நிகழ்வது கடினமாகும்.

அசிடைல் தொகுதியில் உடனிசைவு இருப்பதால் பென்ஸீன் வளையத்திற்கு எலக்ட்ரான் வழங்கும் தன்மை குறைந்து விடுகிறது. எனவே அசிடாக்கஸில் தொகுதி o, p- ஆற்றுப்படுத்தும் தன்மையுடையதாக இருந்தாலும் அதன் கிளர்வுறச் செய்யும் திறன் மீதாக்களி தொகுதியை விட குறைவாகவும் ஃபீனாக்ஸைடு அயனியை விட மிகக் குறைவாகவும் உள்ளது.



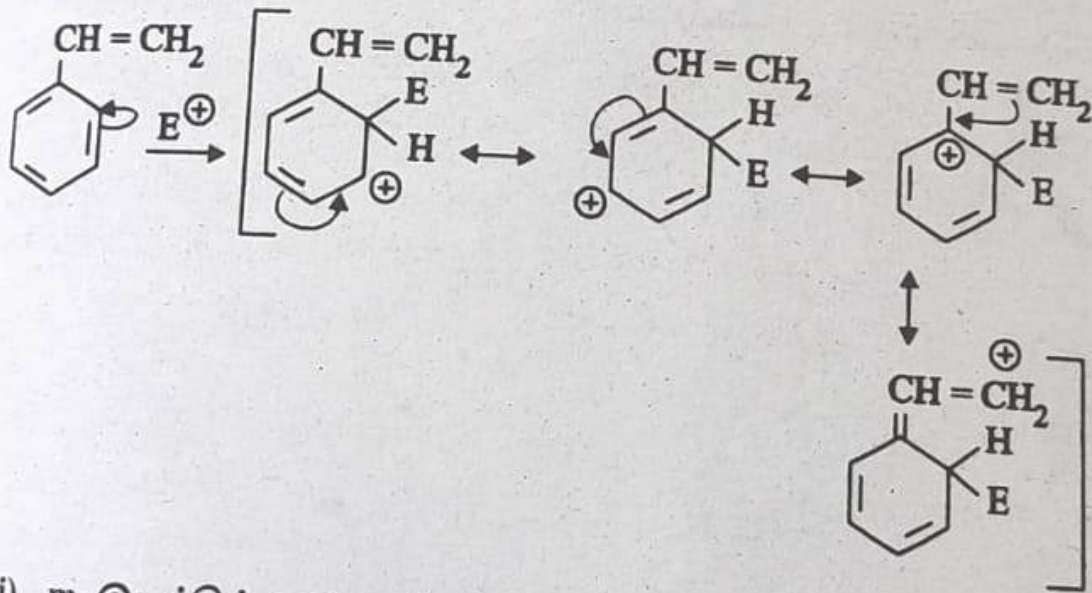
இதேபோன்று அனிலீனில் அமினோ தொகுதியில் அசிடைல் தொகுதியைப் புகுத்தினால் அனிலீன் மூலக்கூறு கிளர்வு நீக்கம் அடைகிறது. இதற்கும் உடனிசைவே காரணமாகும்.

6. வினைல் மற்றும் பதிலீடு செய்யப்பட்ட வினைல் தொகுதிகளின் விளைவு

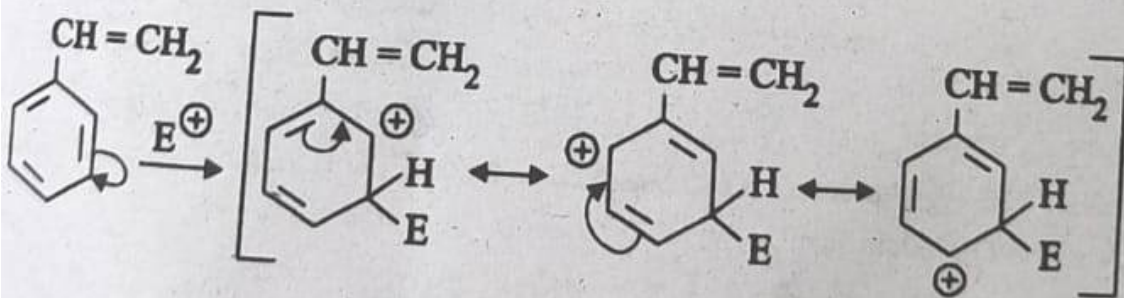
இண்டக்டிக் மற்றும் மீசோமரிக் விளைவுகளின் அடிப்படையில் வினைல் மற்றும் பதிலீடு செய்யப்பட்ட வினைல் தொகுதிகள் மெடா ஆற்றுப்படுத்தும் தன்மை உடையனவாக இருத்தல் வேண்டும். ஆனால் அவை o,p-இதனை இடைநிலை கார்போனியம் என அறியப்பட்டுள்ளன. தன்மை அடிப்படையில் விளக்கலாம்.

m-இடத்தில் தாக்குல் நிகழ்ந்தால் விளையும் இடைநிலைக் கார்போனியம் அயனியைக் காட்டிலும் o அல்லது p இடத்தில் நிகழ்ந்தால் விளையும் கார்போனியம் அயனிகள் நிலைப்புத் தன்மை மிக்கவையாய் உள்ளன.

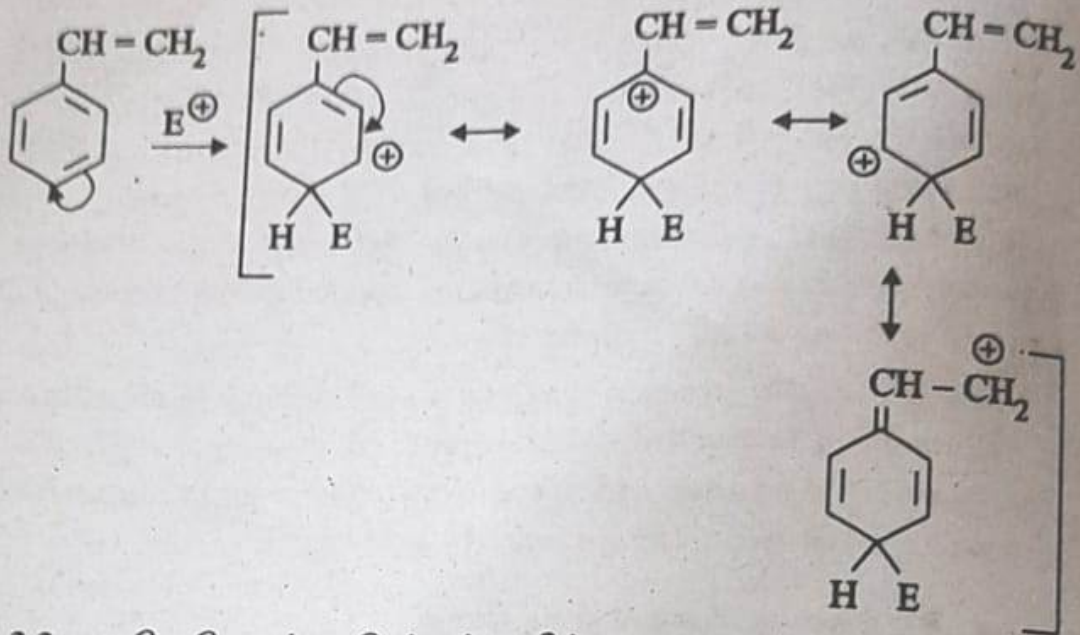
(i) o-இடத்தில் தாக்குதல் நிகழ்ந்தால்



(ii) m-இடத்தில் தாக்குதல் நிகழ்ந்தால்

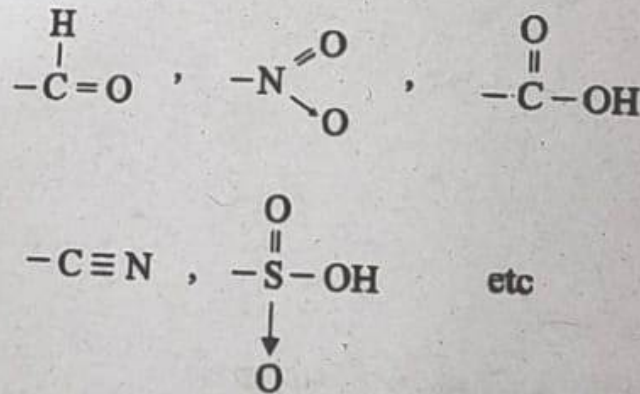


(iii) p-இடத்தில் தாக்குதல் நிகழ்ந்தால்



3.3.3 அரோமேடிக் சேர்மங்களில் meta ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகளின் விளைவு

மெடா ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதியின் முக்கிய அணுவில் நேர்மின்சுமையோ அல்லது தொகுதியில் பல்பிணைப்போ இருக்கும்.



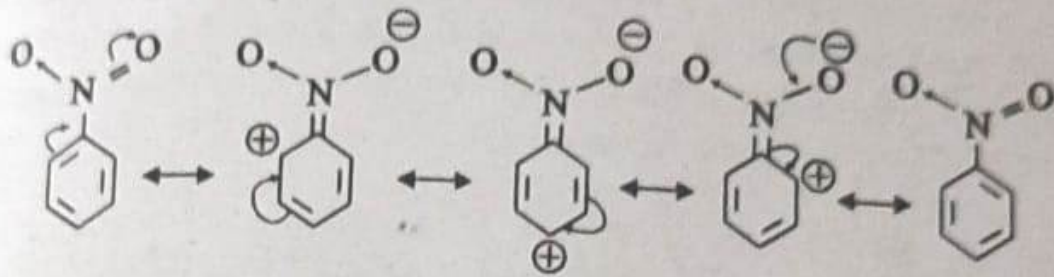
மெடா ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகளையுடைய பென்ஸீன் சேர்மங்களில் மூன்று விளைவுகளும் பென்ஸீன் வளையத்தை விட்டு எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி நிகழ்மாறு செயல்படுகின்றன. அதாவது இத்தகைய மூலக்கூறில் -M, -E, -I ஆகிய விளைவுகள் செயல்படுகின்றன.

m-ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதியில் இந்த மூன்று விளைவுகளும் சேர்ந்து செயல்படுவதால் o, p-இடங்களில்

எலக்ட்ரான் செறிவு குறைந்து சிறிது நேர்மின்சுமை தோன்றும். o, p- இடங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில் m-இடங்கள் எலக்ட்ரான் செறிவு மிக்கனவாய் இருப்பதால் அவ்விடங்களில் எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு நிகழ்கிறது. m-ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகள் வளையத்தை கிளர்வு நீக்கம் அடையச் செய்வதால் மேற்கொண்டு பதிலீடு நிகழ்வது கடினமாய் உள்ளது.

உருவாகும் இடைநிலைக் கார்போனியம் அயனியின் நிலைப்புத் தன்மை அடிப்படையிலும் meta பதிலீட்டை விளக்கலாம்.

1. நைட்ரோ தொகுதியின் விளைவு



நைட்ரோ பென்ஸீனின் -m விளைவு

நைட்ரோ தொகுதியின் -M, -I விளைவுகள் வளையத்தில் எலக்ட்ரான் செறிவைக் குறைக்கின்றன. இதனால் வளையம் கிளர்வு நீக்கம் அடைகிறது. எனவே மேற்கொண்டு எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு வினை நிகழ்வது கடினமாகிறது.

o, p- இடங்களைக் காட்டிலும் மெடா இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவு அதிகமாய் உள்ளது. எனவே புதிதாக வரும் தொகுதி m-இடத்திற்கு ஆற்றுப்படுத்தப்படுகிறது.

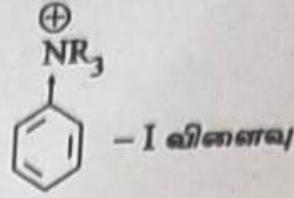
மேற்கண்ட m-பதிலீட்டு வினையை எலக்ட்ரான் கவர் தொகுதி தாக்குவதால் உருவாகும் இடைநிலைக் கார்போனியம் அயனியின் நிலைப்புத் தன்மையின் அடிப்படையிலும் விளக்கலாம். o, p-இடைநிலைகளைக் காட்டிலும் m-இடைநிலை அதிக உடனிசைவு அமைப்புகளால் நிலைப்புத் தன்மை மிக்கது.

⊕

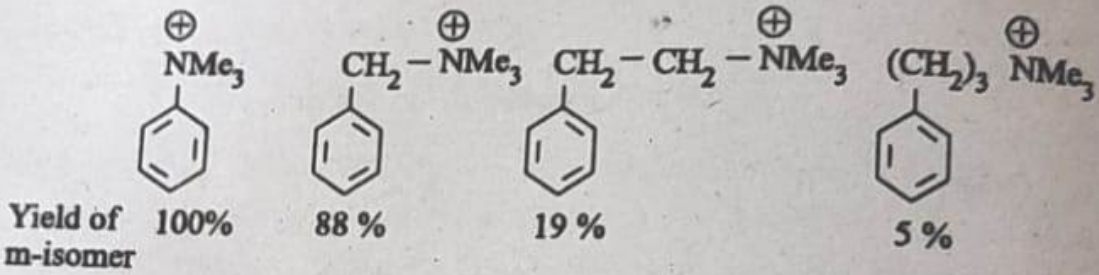
2. -NR₃ தொகுதியின் விளைவு

நைட்ரஜன் அணு மீது நேர்மின்சுமை இருப்பதால் வலுவான -I விளைவைப் பெற்றிருக்கும். இதனால் o, p- இடங்களில் எலக்ட்ரான் செறிவு குறைகிறது. வளையம் கிளர்வு நீக்கம் அடைகிறது. மேற்கொண்டு எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீடு நிகழ்வது

கடினமாகிறது. m இடத்தில் o, p- இடங்களை விட எலக்ட்ரான் செறிவு அதிகமாய் இருப்பதால் புதிதாக வரும் தொகுதி m இடத்தை அடையும்.

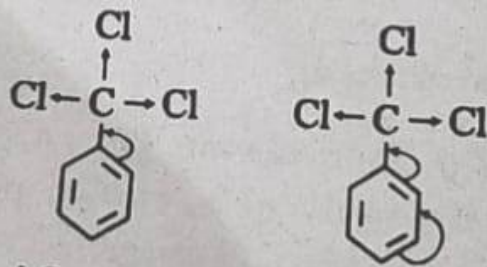


நைட்ரஜன் அணுவின் மீதுள்ள நேர்மின்சுமையே m ஆற்றுப்படுத்தலுக்கு காரணம் என்பதை நிரூபிக்கலாம். இந்த நேர்மின்சுமையுடைய நைட்ரஜன் அணுவிற்கும் பென்ஸீன் வளையத்திற்குமிடையே உள்ள தூரத்தை மெதிலீன் தொகுதிகளைப் புகுத்துவதன் மூலம் அதிகரித்தால் m ஐசோமரின் விளைச்சலும் அதற்கேற்றவாறு குறைகிறது.



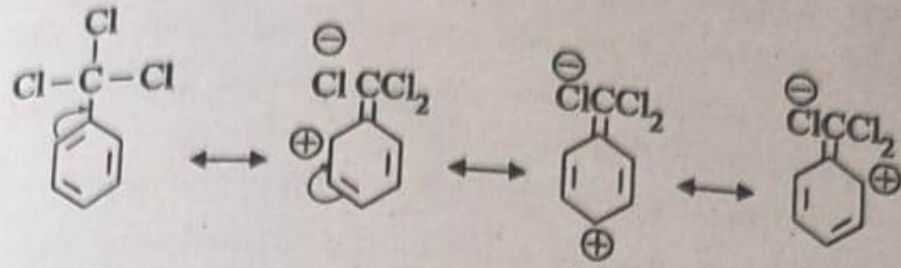
3. - CCl₃ தொகுதியின் விளைவு

- CCl₃ தொகுதியின் m ஆற்றுப்படுத்தும் தன்மைக்கு அத்தொகுதியின் -I விளைவே முற்றிலும் காரணமாகும். குளோரின் கார்பனைக் காட்டிலும் அதிக எலக்ட்ரான்வர்திறன் உடையது. மூன்று குளோரின் அணுக்களும் கார்பன் அணுவிலிருந்து எலக்ட்ரானை ஈர்ப்பதால் கார்பன் அணு நேர்மின்சுமையைப் பெறுகிறது. நேர்மின்சுமையுள்ள கார்பன் அணு பென்ஸீன் வளையத்திலிருந்து எலக்ட்ரான்களை ஈர்க்கிறது.



பென்ஸீன் டிரைகுளோரைடுன் - I விளைவு

-CCl₃ தொகுதியின் m ஆற்றுப்படுத்தும் தன்மையை hyperconjugation அடிப்படையிலும் விளக்கலாம்.



4. -COOH தொகுதி மற்றும் கார்பாக்ஸிலேட் அயனியின் விளைவு
-COOH தொகுதி m ஆற்றுப்படுத்தும் தன்மை உடையது. நைட்ரோ தொகுதிக்கு தரப்பட்ட அதே விளக்கத்தை -COOH தொகுதிக்கு தரலாம். ஆனால் காரக்கரைசலில் கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் கார்பாக்ஸிலேட் அயனியை தருகின்றன. இது o, p-இண்டக்டிவ் விளைவு அடிப்படையில் விளக்கலாம். ஆக்ஸிஜன் அணு மீதுள்ள எதிர்மின்சுமை o, p-இடங்களுக்கு எலக்ட்ரான்களை தள்ளுவதால் o, p-இடங்கள் எலக்ட்ரான்கவர் தொகுதிகளால் தாக்கப்படுகின்றன.

3.3.4 ஆர்த்தோ/பேரா விகிதம்

ஒற்றை பதிலீடு செய்யப்பட்ட பென்ஸீனில் இரண்டு o இடங்களும் ஒரு p இடமும் உள்ளன. எனவே உருவாகும் o-, p--ஐசோமர்களின் விகிதம் 67:33 என இருக்க வேண்டும் என எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. ஆனால் எப்போதும் இவ்வாறு இல்லை. இதற்கு பின்வரும் காரணக்கூறுகளைக் குறிப்பிடலாம்.

(i) கொள்ளிட காரணி

(ii) ஏற்கனவே உள்ள தொகுதியின் தூண்டல் விளைவு.

கொள்ளிட காரணி (steric factor)

(i) கொள்ளிட விளைவுகள்

பென்ஸீன் வளையத்தில் ஏற்கனவே உள்ள தொகுதி உருவளவில் பெரியதெனில் கிடைக்கும் o ஐசோமரின் விழுக்காடு குறைவாயிருக்கும் என அறியப்பட்டுள்ளது. இதற்கு காரணம் o-இடத்தை நோக்கி வரும் தொகுதிக்கு ஏற்கனவே உள்ள தொகுதி

காட்டும் கொள்ளிடத் தடையே ஆகும். இவ்விளைவு p-இடத்தில் முற்றிலும் இல்லை. எனவே p-இடம் தாக்குதலுக்கு ஏற்ற சக்திவாய்ந்ததாய் உள்ளது. o/p விகிதத்தைக் குறைக்கும் இந்த கொள்ளிட விளைவு சிறிய தொகுதிகளில் கூட அறியப்படுகிறது.

சேர்மத்தின் பெயர்	ஆர்த்தோ %	பேரா %	o/p விகிதம்
$C_6H_5 - CH_3$	58.5	37.2	1.57
$C_6H_5 - CH_2 - CH_3$	45	48.5	0.93
$C_6H_5 - CH \begin{matrix} / CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{matrix}$	30	62.3	0.48
$C_6H_5 - CH \begin{matrix} / CH_3 \\ / CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{matrix}$	15.8	72.7	0.22

இதேபோன்று தாக்கும் தொகுதியும் உருவளவில் சிறியதாய் இருப்பதைக் காட்டிலும் பெரியதாய் இருப்பின் o/p விகிதத்தைக் குறைக்கிறது என அறியப்பட்டுள்ளது.

(ii) தூண்டல் விளைவு

இருப்பினும் பதிலீடு வினைகளில் கொள்ளிட விளைவுகள் மட்டுமே செயல்படவில்லை என அறியப்பட்டுள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, ஃப்ளூரோ, குளோரோ, புரோமோபென்ஸீன்கள் நைட்ரோ ஏற்றத்தில் பின்வரும் முடிவுகளைத் தந்தன.

எடுத்துக்காட்டு

பெயர்	o -	p -	o/p - விகிதம்
$C_6H_5 - F$	12.6	87.14	0.40
$C_6H_5 - Cl$	30.1	73.10	0.41
$C_6H_5 - Br$	37.1	62.5	0.59

கொள்ளிட விளைவுகள் மட்டுமே கட்டுப்படுத்தும் காரணி எனில் ஃப்ளூரினிலிருந்து புரோமின் வரை ஹேலோஜனின் உருவளவு அதிகரிப்பால் ஃப்ளூரின் முதல் புரோமின் வரை o/p விகிதம் வீழ்ச்சி அடைந்திருக்க வேண்டும். ஆனால் அட்டவணை முடிவு முற்றிலும் மாறாக உள்ளது. இதனை விளக்க எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் -I விளைவானது தூரத்தில் உள்ள p இடத்தைக் காட்டிலும் அருகிலுள்ள ஆர்த்தோ இடங்களில் மிக அதிக விளைவைக் கொண்டுள்ளது என கூறப்பட்டது. ஃப்ளூரின் முதல் புரோமின் வரை -I விளைவு குறைந்து கொண்டே செல்லுகிறது. எனவே o பதிலீடு ஃப்ளூரின் முதல் புரோமின் வரை அதிகரிக்க வேண்டும். உண்மையில் முடிவுகள் அட்டவணையில் குறிப்பிட்டபடி உள்ளது.

o-p- விகித்தைக் கட்டுப்படுத்தும் மற்ற காரணிகள் வெப்பநிலையும் கரைப்பானும் ஆகும்.

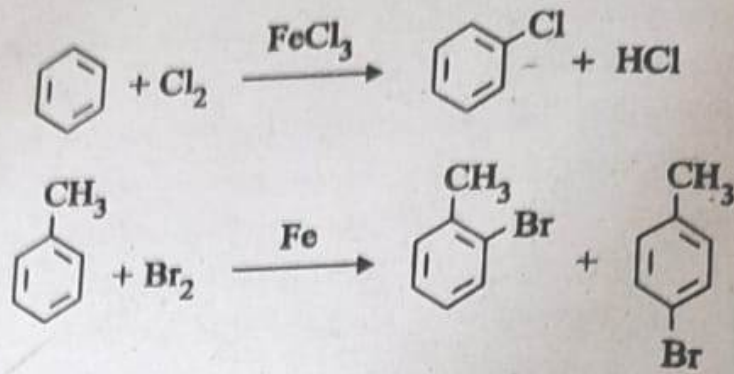
3.3.5 அரோமேடிக் கரு மற்றும் பக்கத் தொடர் ஹேலோஜனேற்றம் (Nuclear and Side-chain halogenation)

அரோமேடிக் சேர்மத்தில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணு அல்லது தொகுதியை ஹேலோஜனால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் வினையே ஹேலோஜனேற்றம் எனப்படும். அரோமேடிக் சேர்மங்களில் ஹேலோஜனேற்ற வினைகள் இரண்டு வகைப்படும் அவை பின்வருமாறு:

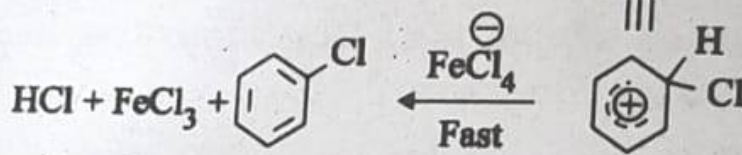
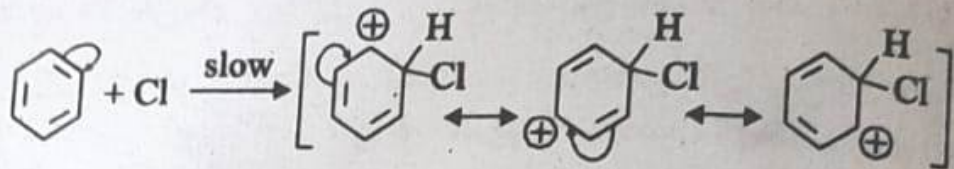
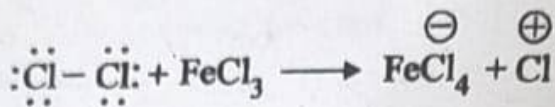
1. கரு ஹேலோஜனேற்றம்
2. பக்கத்தொடர் ஹேலோஜனேற்றம்

1. கரு ஹேலோஜனேற்றம் (Nuclear halogenation)

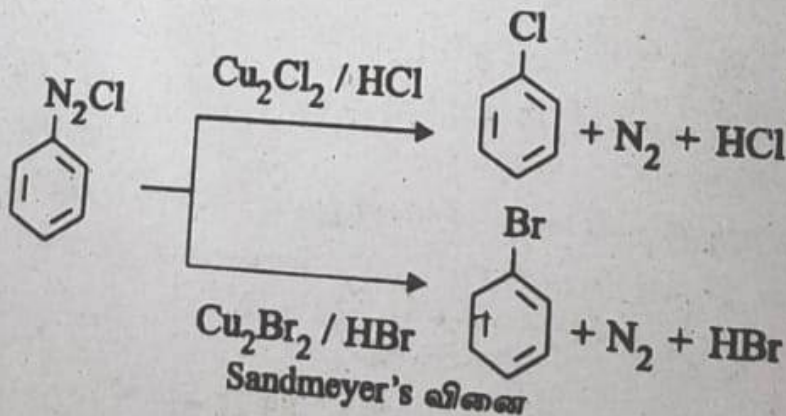
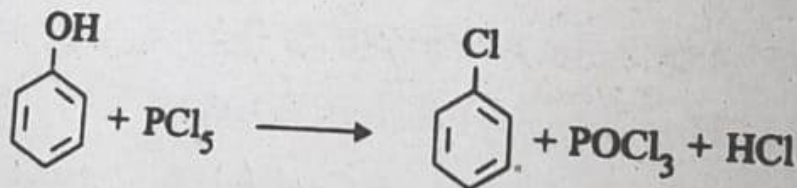
பென்ஸீன் அல்லது அரோமேடிக் வளையத்துடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜன் (அல்லது வேறு தொகுதியை) ஒரு ஹேலோஜனால் இடப் பெயர்ச்சி செய்யும் வினையே கரு ஹேலோஜனேற்றம் எனப்படும். கரு ஹேலோஜனேற்ற வினைகள் தாழ்ந்த வெப்பநிலைகளிலும் Fe, FeCl₃, FeBr₃ போன்ற ஹேலோஜன் சுமப்பான்கள் முன்னிலையிலும் நிகழ்த்தப் படுகின்றன.

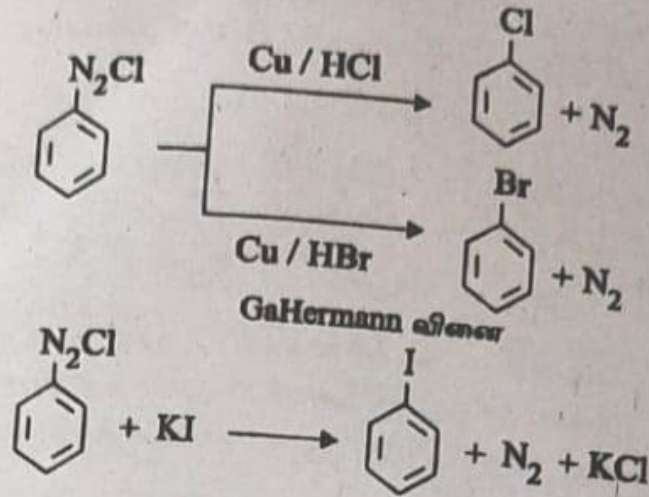


வினைவழி



அயோடோ சேர்மங்களை நேரடி அயோடினேற்றத்தின் மூலம் தயாரிக்க முடியாது. ஏனெனில் இது ஒரு மீள் வினையாகும். வினையில் உருவான HI ஒரு வலிமையான ஒடுக்கியாகும். இது அயோடோ சேர்மங்களை திரும்ப ஹைட்ரோகார்பனாக ஒடுக்குகிறது. வேறு சேர்மங்களிலிருந்தும் கரு ஹேலோஜனேற்றத்தை நிகழ்த்த முடியும்.

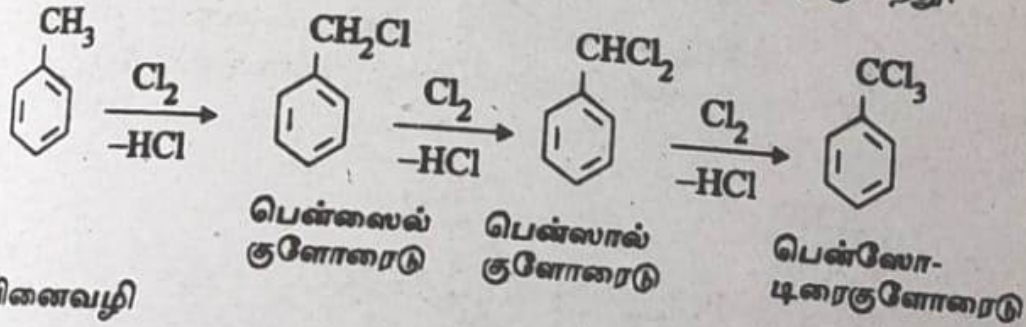




2. பக்கத்தொடர் ஹேலோஜனேற்றம் (Side-chain halogenation)

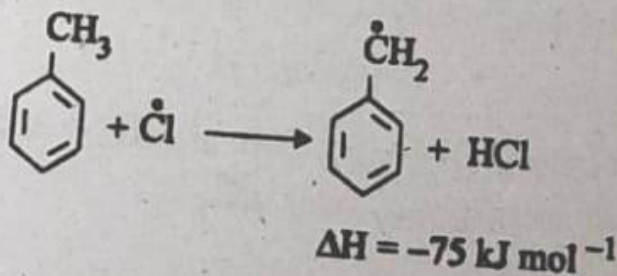
அரோமேடிக் சேர்மத்தில் பக்கத்தொடரின் ஹைட்ரஜன் அணு (அல்லது வேறு தொகுதியை) ஹேலோஜனேற்றம் இடப் பெயர்ச்சி செய்யும் வினையே பக்கத்தொடர் ஹேலோஜனேற்றம் எனப்படும். உயர்ந்த வெப்பநிலை ஒளி, ஹேலோஜன் சுமப்பான்கள் இல்லாமை ஆகியவை பக்கத்தொடர் ஹேலோஜனேற்றத்திற்கு சாதகமாய் உள்ளன.

ஒளி முன்னிலையில் கொதிக்கின்ற டொலுவினூடன் Cl_2 வினைபுரிந்து பின்வரும் விளைபொருட்களைத் தருகிறது.

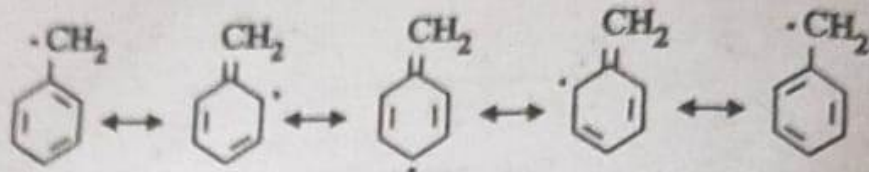


வினைவழி

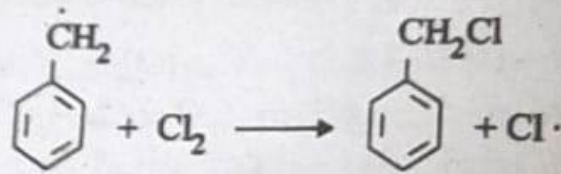
பக்கத்தொடர் ஹேலோஜனேற்றம் தனி உறுப்பு வழியாக நிகழ்கிறது. இதற்கு காரணம் பென்ஸைல் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் குறைவான பிணைப்பாற்றலே ஆகும்.



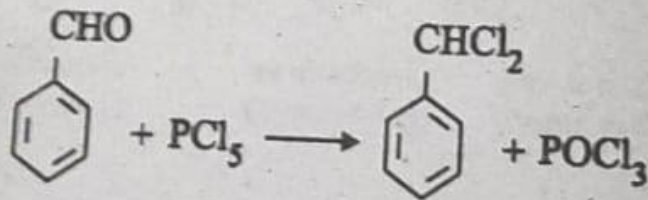
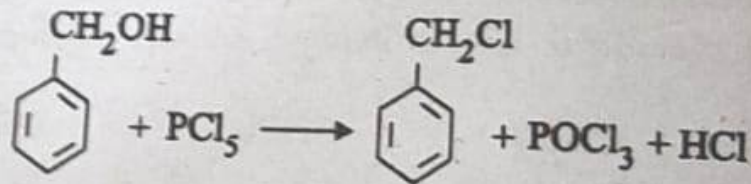
ஒற்றை எலக்ட்ரான் வளையத்தினுள் உள்ளடங்காமையில் ஈடுபடுவதால் பென்சைல் தொகுதி நிலைப்புத் தன்மை அடைகிறது.



அடுத்த படியில் பென்சைல் தனி உறுப்பு Cl_2 மூலக்கூறுடன் வினைபுரிந்து குளோரின் தனி உறுப்பை மீண்டும் தருகிறது. இதனால் தொடர்ந்து ஒரு சங்கிலித் தொடர் வினை நிகழ்கிறது.



அரோமேடிக் ஆல்கஹால் ஆல்டிஹைடுகள் ஆகியவற்றை PCl_5 உடன் வினைபுரியச் செய்வதன் மூலமாகவும் பக்கத் தொடர் ஹேலோஜனேற்றத்தை நிகழ்த்தலாம்.



3.4 திருவள்ளூர் பல்கலைக்கழக வினாக்கள்

பகுதி - ஆ

1. (a) அரோமேடிக் தன்மையின் சிறப்பியல்புகளை விவரி.

(அல்லது)

(b) அரோமேடிக் சேர்மங்களின் எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு வினைகளின் வினை வழியை விவரி.

2. (a) கீழ் காண்பவைகளுக்கு குறிப்பு எழுதுக. (i) நைட்ரோ ஏற்றம் (ii) ஹேலோஜனேற்றம்.

(அல்லது)

(b) அரோமேடிக் சேர்மங்களில் ஆர்த்தோ மற்றும் பேரா ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகளின் விளைவை விளக்குக.

3. (a) ஆர்த்தோ/பேரா விகிதத்தை பாதிக்க கூடிய கொள்ளிட விளைவு மற்றும் தூண்டல் விளைவை விளக்குக.

(அல்லது)

(b) சல்ஃபோனேற்றத்தை பற்றி குறிப்பு எழுதுக.

4. (a) ஹக்கல் விதியைக் கூறி விளக்குக. அதன் பயன்பாடுகளை தருக.

(அல்லது)

(b) எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை என்றால் என்ன? பென்சீனில் நிகழும் ஃபிரீடல் கிராப்ட்ஸ் அல்கைல் ஏற்ற வினை மற்றும் ஹேலோஜன் ஏற்ற வினை ஆகியனவற்றின் வினை வழிமுறைகளை எழுதுக. (T.U. Apr/May 2019)

5. (a) பென்சீனில் நிகழும் உட்கரு மற்றும் பக்கத் தொடர் ஹேலோஜன் ஏற்ற வினையை விவரி.

(அல்லது)

(b) பதிலீட்டு தொகுதியின் வகைகளைப் பற்றி குறிப்பு எழுதுக. (T.U. Apr/May 2019)

பகுதி - இ

O மற்றும் P இடத்தில் வெவ்வேறு தொகுதிகளின் விளைவை விளக்குக.

அரோமேடிக் சேர்மங்களில் meta ஆற்றுப்படுத்தும் தொகுதிகளின் விளைவை பற்றி குறிப்பு வரைக. பென்சீனில் நிகழும் நைட்ரோ ஏற்றம் சல்போனேற்றம் ஆகிய வினைகளின் வினை வழிமுறையை விளக்குக.

அரோமேடிக் தன்மை வரையறு. அரோமேடிக் தன்மை பற்றிய நவீன கொள்கையை விவரி. (T.U. Apr/May 2019)

(T.U. Apr/May 2019)