

**II BSc, CHEMISTRY**  
**GENERAL CHEMISTRY**  
**SEMESTER -III**

**UNIT - III**  
**TAMIL MATERIAL**

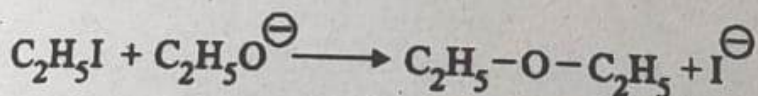
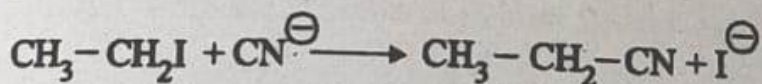
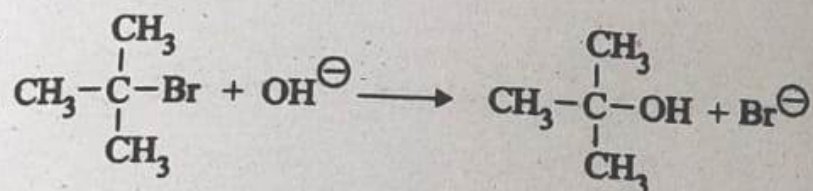
**BY**  
**Dr.R.MUNAVAR SULTHANA**  
**ASSISTANT PROFESSOR**  
**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**  
**PERIYAR GOVERNMENT ARTS COLLEGE**  
**CUDDALORE - 1**

அலிஃபாடிக் கருக்கவர் பதிலீடு,  
நீக்க வினைகள் மற்றும்  
அரோமேடிக் கருக்கவர் பதிலீடு

4.1 அலிஃபாடிக் கருக்கவர் பதிலீடு (Aliphatic Nucleophilic substitution)

நிறைவுற்ற கார்பன் அணுவின் இணைந்துள்ள ஒரு அணு அல்லது தொகுதியை எலக்ட்ரான் செறிவுமிக்க (கருக்கவர்) தொகுதியால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் வினையே கருக்கவர் பதிலீடுவினை எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்



கருக்கவர் பதிலீடு வினைகள் அரோமேடிக் சேர்மங்களைக் காட்டிலும் அலிஃபாடிக் சேர்மங்களில் பரவலாக காணப்படுகின்றன. இத்தகைய வினைகளில் புதிய பிணைப்பு உருவாவதற்குத் தேவையான எலக்ட்ரான் ஜோடியை கருக்கவர் தொகுதி வழங்குகிறது. வெளியேறும் தொகுதி பிணைப்பு ஜோடியுடன் நீங்குகிறது. வேதிவினை வேகவியல் ஆய்வுகளின் அடிப்படையில் கருக்கவர் பதிலீடு வினைகள் இரண்டு வகையாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

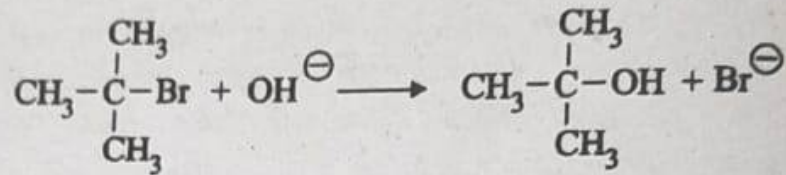
1. S<sub>N</sub>1 வினைகள்
2. S<sub>N</sub>2 வினைகள்

### 4.1.1 S<sub>N</sub><sup>1</sup> வினைகள்

கருக்கவர் பதிலீடு வினையின் வேகம் தாக்கும் கருக்கவர் தொகுதியின் செறிவினைச் சாராமல் சப்ஸ்ட்ரேட்டின் செறிவினை மட்டுமே சார்ந்திருப்பின் அது S<sub>N</sub><sup>1</sup> வினை எனப்படும்.

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{சப்ஸ்ட்ரேட்}]$$

எடுத்துக்காட்டு



மூவிணைய அல்கைல் ஹைலைடுகள் நீராற்பகுத்தல் அடையும் வினை, S<sub>N</sub><sup>1</sup> வினைக்குக் சிறந்த எடுத்துக் காட்டாகும்.

வினைவழி

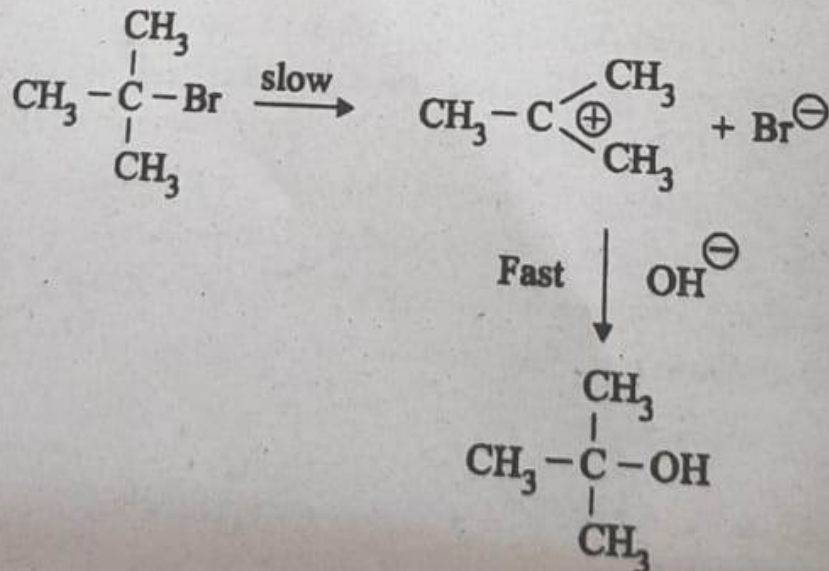
S<sub>N</sub><sup>1</sup> வினைகளையாவும் இரண்டு படிகளில் நிகழ்கின்றன.

**I** படி

முதற்படி மிக மெதுவாக நிகழும் வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் படியாகும். இதில் t-பியூடைல் புரோமைடு அயனியாதலுக்குட்பட்டு கார்போனியம் அயனியைத் தருகிறது.

**II** படி

அடுத்து நிகழும் வேகமான படியில் கருக்கவர் தொகுதி கார்போனியம் அயனியைத் தாக்கி விளைபொருளைத் தருகிறது.

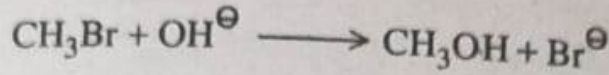


### 4.1.2 S<sub>N</sub>2 வினைகள்

கருக்கவர் பதிலீடு வினையின் வேகம் சப்ஸ்ட்ரேட், தாக்கும் கருக்கவர் கரணி ஆகிய இரண்டின் செறிவையும் சார்ந்து இருப்பின் அது S<sub>N</sub>2 வினை எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு

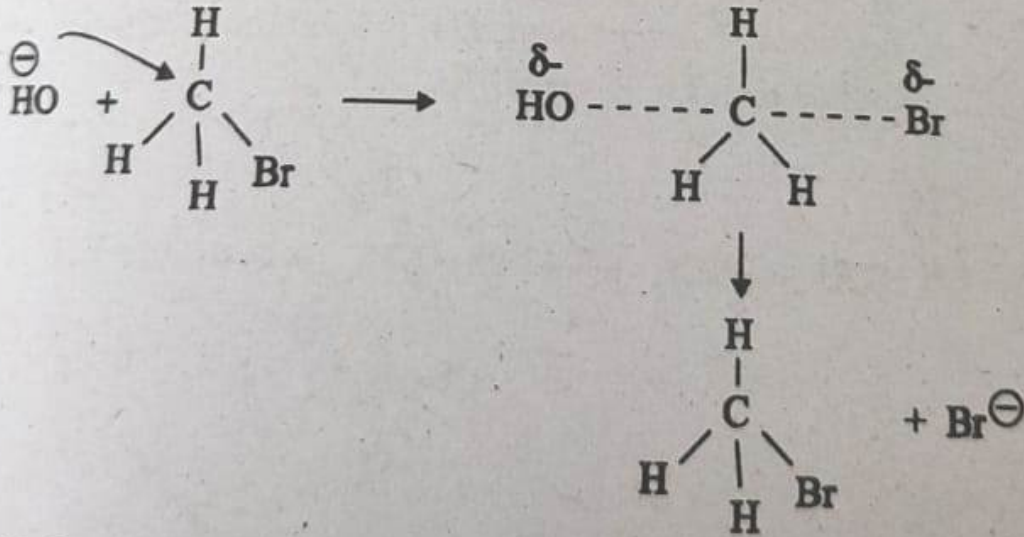
CH<sub>3</sub>Br காரநீராற்பகுத்தல் அடைதல் S<sub>N</sub>2 வினைக்கு சிறந்த எடுத்துக்காட்டாகும்.



$$\frac{dx}{dt} = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

வினைவழி

S<sub>N</sub>2 வினைகளில் பழைய பிணைப்பு உடைவதும் புதிய பிணைப்பு உருவாதலும் ஒரே தருணத்தில் நிகழ்கின்றன. கருக்கவர் தொகுதி மையகார்பன் அணுவை வெளியேறும் தொகுதிக்கு பின்னிருந்து தாக்குகிறது. இடைநிலையில் வெளியேறும் தொகுதியும் தாக்கும் கருக்கவர் தொகுதியும் மைய கார்பன் அணுவுடன் அரைப் பிணைப்புகளால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன.



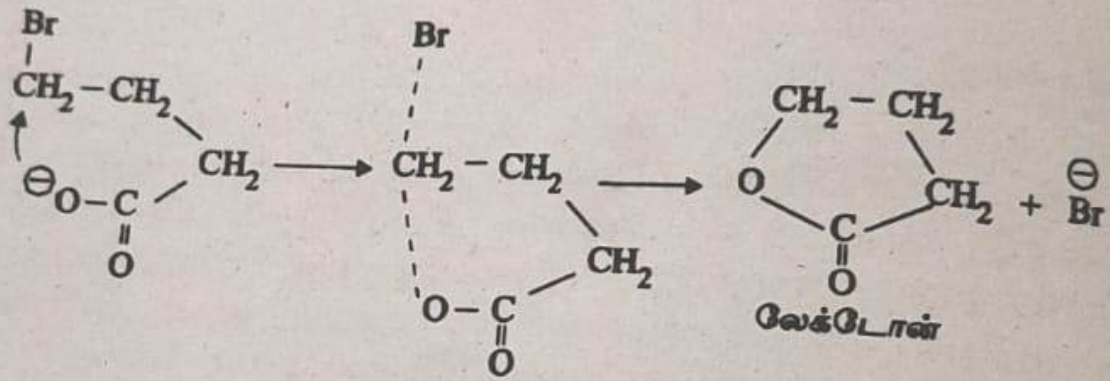
இவ்வாறாக S<sub>N</sub>2 வினைகள் யாவும் ஒருபடியால் நிகழும் வினைகளாகும்.

4.1.3  $S_Ni$  வினைகள்

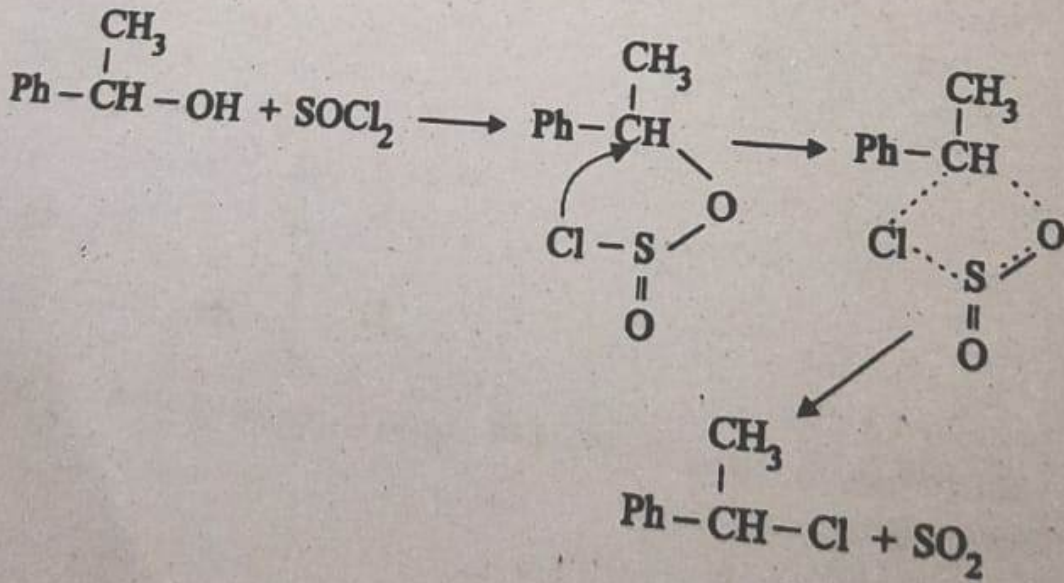
கருக்கவர் வினைகளில் தாக்கும் கருக்கவர் தொகுதி சப்ஸ்ட்ரேட் மூலக்கூறிலேயே இருப்பின் அத்தகைய வினைகள்  $S_Ni$  வினைகள் எனப்படும். இவை மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த அல்லது அக கருக்கவர் பதிலீடு வினைகள் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

## எடுத்துக்காட்டுகள்

1.  $\gamma$  ஹேலோஜன் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமிலங்கள் லேக்டோனாக மாற்றமடைவது  $S_Ni$  வினைக்கு எடுத்துக்காட்டாகும்.



2. ஆல்கஹால்களை அல்கைல் குளோரோசல்ஃபைட் வழியாக மாற்றமடையச் செய்யும் வினை  $S_Ni$  வழிமுறையில் நிகழ்கிறது.



அட்டவணை 4.1:  $S_N1$ ,  $S_N2$  வினைகளுக்கிடையே உள்ள வேறுபாடுகள்

No	$S_N1$	$S_N2$
1.	வினையின் வேகம் சப்ஸ்ட்ரேட்டின் செறிவை மட்டுமே சார்ந்துள்ளது. $\frac{dx}{dt} = k [\text{சப்ஸ்ட்ரேட்}]$	வினையின் வேகம் சப்ஸ்ட்ரேட், தாக்கும் கருக்கவர் கரணி அகிய இரண்டின் செறிவையும் சார்ந்துள்ளது. $\frac{dx}{dt} = k [\text{சப்ஸ்ட்ரேட்}] [\text{OH}]^\ominus$
2.	வினைப்படி ஒன்று உள்ள வினை.	வினைப்படி இரண்டு உள்ள வினை.
3.	இருபடிகளில் வினை நிகழ்கிறது.	வினை தனித்த ஒருபடியில் நிகழ்கிறது.
4.	மூவிணைய அல்கைல் ஹேலைடுகள் $S_N1$ வழிமுறையில் நீராற்பகுத்தல் அடைகின்றன.	ஒரிணைய அல்கைல் ஹேலைடுகள் $S_N2$ வழிமுறையில் நீராற்பகுத்தல் அடைகின்றன.
5.	$S_N1$ வினையில் முனைவு விளைவுகள் முக்கிய பங்கு வகிக்கின்றன.	$S_N2$ வினையில் கொள்ளிட விளைவுகள் முக்கிய பங்கு வகிக்கின்றன.
6.	$S_N1$ வினைகள் முனைவுற்ற (polar solvent) கரைப்பானில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன.	$S_N2$ வினைகள் முனைவுற்ற கரைப்பான்களில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன.
7.	பழைய பிணைப்பு முதலில் பிளவுறுகிறது. பின்னர் புதிய பிணைப்பு உருவாகிறது.	பழைய பிணைப்பு உடைவதும் புதிய பிணைப்பு உருவாவதும் ஒரே தருணத்தில் நிகழ்கிறது.
8.	தாக்கும் கருக்கவர் தொகுதி $S_N1$ வினைகளில் விளைவு ஏதும் பெற்றிருக்கவில்லை.	கருக்கவர் தொகுதியின் கருக்கவர் திறன் அதிகமெனில் $S_N2$ வினையின் வேகமும் அதிகமாய் இருக்கும்.
9.	$S_N1$ வினையில் இட-வல சமநிலையாக்கல் (Racemisation), நிகழ்கிறது. அதாவது உள்ளமைப்பு மாறாமல் இருத்தல், திருப்பம் (Inversion) ஆகிய இரண்டும் நிகழ்கிறது.	$S_N2$ வினைகளில் உள்ளமைப்பு திருப்பம் நிகழ்கிறது (Walden சுழிமாற்றம்)

#### 4.1.4 அனேக விளைவுள்

##### 1. கரைப்பானின் (தன்மை) விளைவு

கருக்கவர் பதிலீடு வினைகள் ஆவி நிலையில் நிகழ்வதில்லை. எனவே கருக்கவர் பதிலீடு வினைகளில் கரைப்பான் முக்கிய பங்கை வகிக்கிறது. Dielectric பண்புகள் காரணமாக கரைப்பான் ஆனது அயனிகளுக்கிடையே உள்ள கவர்ச்சி விசைகளைக் குறைக்கிறது. மேலும் அயனிகள் கரைப்பானேற்றம் மூலமாக நிலைப்புத்தன்மை அடைகின்றன. நேர்மின் அயனிகள் ஈதல் பிணைப்பாலும் எதிர்மின் அயனிகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலும் கரைப்பானேற்றம் அடைகின்றன.

$S_N1$  வினைகளில் நடுநிலை மூலக்கூறு அயனியாதலுக்குட்பட்டு கார்போனியம் அயனியைத் தருகிறது. முனைவுற்ற கரைப்பான்கள் (Polar solvents) இதற்கு சாதகமாக இருக்கும். எனவே  $S_N1$  வினைகள் முனைவுற்ற (Dielectric constant அதிகமாயுள்ள) கரைப்பான்களில் நிகழ்த்தப்படுகின்றன.

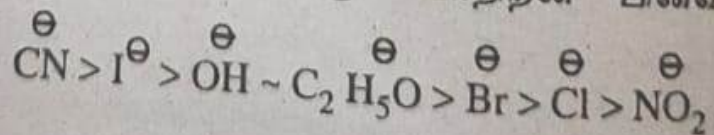
$S_N2$  வினைகளில் இடைநிலையை விட ஆரம்பநிலை மின்சுமை மிக்கது. இடைநிலையில் மின்சுமை பரவலாக உள்ளது. ஒரு முனைவுற்ற கரைப்பான் ஆரம்ப நிலையை நன்கு நிலைப்படுத்தும். எனவே  $S_N2$  வினைகள் முனைவுற்ற கரைப்பான்களில் (non-polar solvents) நிகழ்த்தப்படுகின்றன.

##### 2. கருக்கவர் தொகுதியின் விளைவு

$S_N1$  வினைகளில் கருக்கவர் கரணி வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் மெதுவாக நிகழும் படியில் பங்கேற்கவில்லை. எனவே கருக்கவர் கரணியின் கருக்கவர்திறன்  $S_N1$  வினைகளில் எவ்வித விளைவையும் பெற்றிருக்கவில்லை.

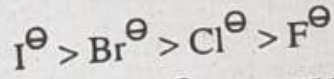
$S_N2$  வினைகளில் தாக்கும் கருக்கவர் கரணியின் கருக்கவர் திறன் குறைந்தால் வினைவேகம் குறைகிறது. கருக்கவர்திறன் மிகக்குறைவாயிருப்பின் சில வினைகளில் வழிமுறை  $S_N1$  ஆகவும் மாறலாம். எனவே  $S_N2$  வினைகளில் கருக்கவர் தன்மை முக்கிய பங்கை வகிக்கிறது.  $S_N2$  வினைகளின் வேகத்தை கருக்கவர் தொகுதி நிர்ணயிக்கிறது.

சில கருக்கவர் கரணிகளின் கருக்கவர்திறன் பின்வரும் வரிசையில் உள்ளது.



### 3. வெளியேறும் தொகுதியின் விளைவு

எவ்வித விளைவையும் பெற்றிருக்கவில்லை என சோதனை முடிவுகள் காட்டுகின்றன. ஆனால் வினையின் வேகத்தில் குறிப்பிடத்தக்க விளைவைக் கொண்டுள்ளது. அல்கைல் ஹைலைடுகளில் வெளியேறும் தொகுதிகளின் வினைத்திறன் அல்லது (polarisability) பின்வரும் வரிசையில் உள்ளது.



இதனை கொள்ளிட விளைவுகளின் அடிப்படையில் விளக்கலாம். மற்ற ஹேலோஜன்கள் அணுக்களைக் காட்டிலும் அயோடின் அணு கனமானது ஆதலின், அயோடின் அணு வெளியேறுவதால் கொள்ளிட நெரிசல் நீங்குகிறது.

### 4. சப்ஸ்ட்ரேட் அமைப்பின் விளைவு

கருக்கவர் பதிலீடு வினைகளில் சப்ஸ்ட்ரேட் அமைப்பின் விளைவை ஆராய  $CH_3Br$  மற்றும் அதன் வழிப்பொருட்களின் நிராற்பகுத்தலைக் கருதலாம்.

$CH_3-Br$	$CH_3-CH_2-Br$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ CH-Br \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3-C-Br \\   \\ CH_3 \end{array}$
$S_N2$	$S_N2$	$S_N2 + S_N1$	$S_N1$

$CH_3Br$ -இல் மெதில் தொகுதிகளைப் புகுத்துவதனால் வினைவழி  $S_N2$ -இல் இருந்து  $S_N1$  ஆக மாறுவதை முனைவு விளைவுகள் (polar effects) மற்றும் கொள்ளிட விளைவுகள் (steric effects) கொண்டு விளக்கலாம்.

#### (i) முனைவு விளைவுகள்

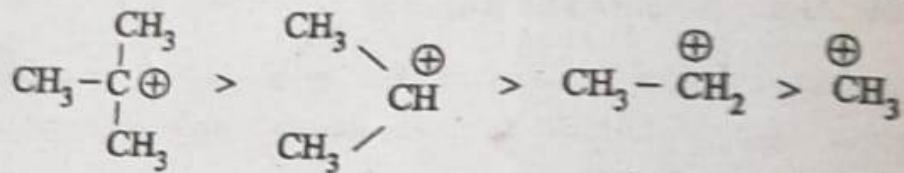
1-பியூடைல் புரோமைடின் மீதைல் தொகுதிகளின் எலக்ட்ரான் வழங்கும் +I விளைவு காரணமாக மைய கார்பன் அணு மீது எலக்ட்ரான் செறிவு அதிகரிக்கிறது. மைய கார்பன் அணு மீதுள்ள எதிர்மின்சுமை கருக்கவர் தொகுதி தாக்குவதைத் தடுக்கிறது



அல்லது எதிர்க்கிறது. எனவே  $S_N2$  வழிமுறையில் வினை நிகழாது. மாறாக  $S_N1$  வழிமுறையில் வினை எளிதில் நிகழ்கிறது.

$S_N1$  வினைகளில் ஹைலைடு அயனியாதல் வினை வேகத்தை கட்டுப்படுத்தும் படியாகும். ஹைலைடு அயனியாதலை எளிதாக்கும் எந்த காரணக்கூறும்  $S_N1$  வழிமுறைக்கு சாதகமாக அமையும் 1-பியூடைல் புரோமைடில் மீதைல் தொகுதிகளின் எலக்ட்ரான் வழங்கும் +I வினைவால் அயனியாதல் எளிதாகிறது. மேலும் உருவான கார்போனியம் அயனி மீதைல் தொகுதிகளின் ஹைபர்கான்ஜுகேட்டிவ் வினைவால் நிலைப்புத்தன்மை அடைகிறது.

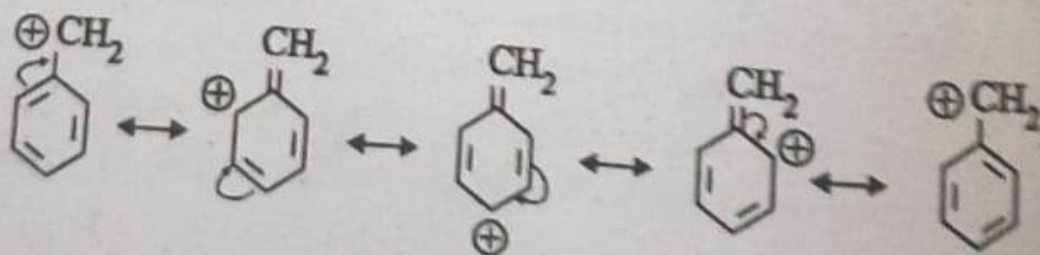
கார்போனியம் அயனிகளுடன் மூலிணைய கார்போனியம் அயனி அதிக நிலைப்புத்தன்மை உடையது. ஏனெனில் அதில் ஒன்பது  $\alpha$ -ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உள்ளன.



$\text{CH}_3\text{Cl}$  இன் ஃபீனைல் வழிப்பொருட்கள் நீராற்பகுத்தல் அடைவதிலும் இதே போன்ற வினைவழி மாற்றம் நிகழ்கிறது.

$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{CHCl} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{Ph} \end{array}$
$S_N2$	$S_N1 + S_N2$	$S_N1$	$S_N1$

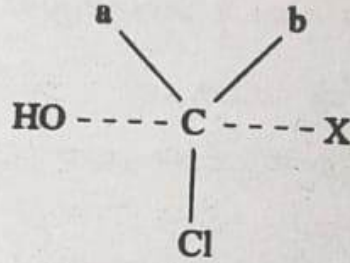
பென்சைல் குளோரைடிலேயே  $S_N1$  வழிமுறை காணப்படுகிறது. இதற்கு காரணம் விளையும் கார்போனியம் அயனி நேர்மின்சுமையின் உள்ளடங்காமை காரணமாக நிலைப்புத்தன்மை அடைவதே ஆகும்.



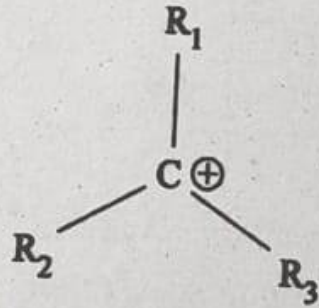
மேலும் ஃபீனைல் தொகுதியைப் புகுத்துவதனால்  $S_N1$  வழிமுறை மேலும் மேலும் ஓங்கி நிகழ்கிறது. இதனால் டிரைஃபீனைல் மீதைல் குளோரைடு நீராற் பகுத்தல் அளவிடமுடியாத அளவிற்கு அதிவேகமாய் நிகழ்கிறது.

(ii) கொள்ளிட விளைவுகள்

$S_N2$  வினைக்கான இடைநிலையில் மைய கார்பன் அணுவுடன் ஐந்து அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் இணைந்துள்ளன. அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகளின் உருவளவு அதிகமெனில் மைய கார்பன் அணுவில் மிகை நெரிசல் காரணமாக திரிபு இருக்கும். எனவே கொள்ளிட விளைவுகளால் இவ்வினை நிகழ்வது தடைப்படுகிறது.



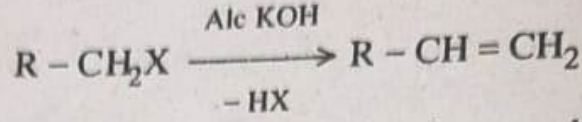
$S_N1$  வினையில் தொகுதி நீக்கமடைந்து கார்போனியம் அயனி உருவாதலால் கொள்ளிட நெரிசல் நீங்குகிறது. ஏனெனில் மைய கார்பன் அணுவுடன் மூன்று அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் மட்டுமே இணைந்துள்ளன.



மிகப்பெரிய அல்லது கனமான தொகுதிகள் கார்போனியம் அயனி உருவாவதற்கு துணைபுரிகின்றன. எனவே  $S_N1$  வழிமுறையில் வினை நிகழ்கிறது.

## 4.2 நீக்க வினைகள் (Elimination reactions)

சப்ஸ்ட்ரேட் மூலக்கூறிலிருந்து இரண்டு அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் நீங்கி ஒரு நிறைவுறாத பிணைப்பை உருவாக்கும் வினைகளே நீக்க வினைகள் எனப்படும்.



பொதுவாக நீக்க வினைகளுடன் கருக்கவர் பதிலீடு வினைகளும் நிகழ்கின்றன. உண்மையில் நீக்க வினைகளுக்கும் கருக்கவர் பதிலீடு வினைகளுக்கும் இடையே போட்டி நிலவுகிறது. ஒரே தருணத்தில் இரண்டும் நிகழ்கின்றன. இவ்விரு வினைகளுள் எது ஓங்கி காணப்படும் என்பது சோதனை மற்றும் அமைப்பு காரணக்கூறுகளைச் சார்ந்ததாகும்.

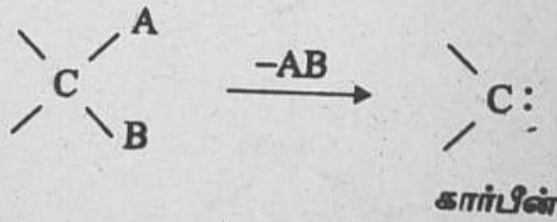
### 4.2.1 நீக்க வினைகளின் வகைகள்

நீக்க வினைகள் இரண்டு வகைகளாய் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

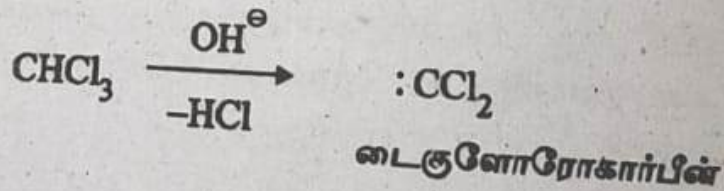
1.  $\alpha$ -நீக்கம்
2.  $\beta$ -நீக்கம்

#### 1. $\alpha$ - நீக்கம்

ஒரே கார்பன் அணுவிலிருந்து இரண்டு தொகுதிகள் நீக்கமடைந்தால் அதற்கு  $\alpha$ -நீக்கம் என்று பெயர்.

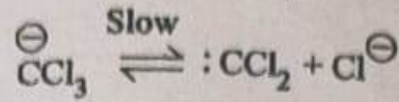


எடுத்துக்காட்டு:



வினைவழி

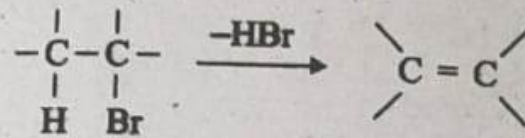
$\text{CHCl}_3$ , வீரியமுள்ள காரம் ஆகியவற்றிலிருந்து டைகுளோரோ கார்பீன் உருவாதலைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.



டிபூட்டரியம் பரிமாற்ற ஆய்வுகள் மூலம் இந்த வினைவழி உறுதிசெய்யப்பட்டுள்ளது.

## 2. β -நீக்கம்

ஒரு மூலக்கூறின் அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுக்களிலிருந்து இரண்டு அணுக்கள் தொகுதிகள் நீங்கி ஒரு நிறைவுறாத பிணைப்பை உருவாக்கும் பிணையே β நீக்கம் எனப்படும்.



β நீக்க வினைகள் இரண்டு வழிமுறைகளில் நிகழ்கின்றன. அவை E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> வழிமுறைகள் ஆகும். சப்ஸ்ட்ரேட், கரைப்பான், பயன்படுத்தப்படும் வினைவேக மாற்றி ஆகியவற்றின் தன்மை வினையானது E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> ஆகியவற்றுள் எவ்வழியில் நிகழும் என்பதை நிர்ணயிக்கின்றன.

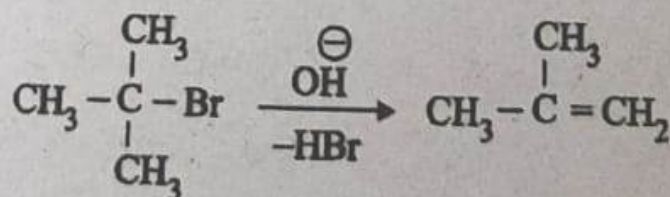
### 4.2.2 E<sub>1</sub> மற்றும் E<sub>2</sub> வினைகளின் வினைவழிகள்

#### 1. E<sub>1</sub> வினைவழி (ஒரு மூலக்கூறு வினைவழி)

தாக்கும் காரத்தின் செறிவைச் சார்ந்திராமல் சப்ஸ்ட்ரேட்டின் செறிவை மட்டுமே சார்ந்து அமையும் நீக்க வினைகளே E<sub>1</sub> வினைகள் எனப்படும்.

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{சப்ஸ்ட்ரேட்}]$$

எடுத்துக்காட்டு :



**வினைவழி**

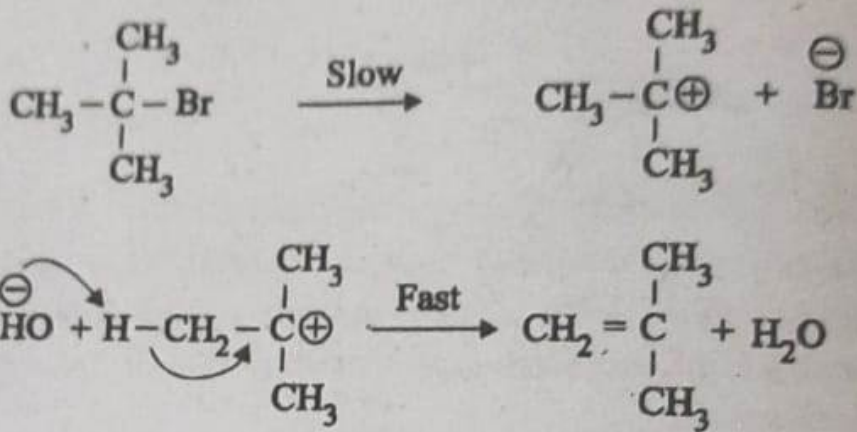
E1 வினைகள் இரண்டு படிகளில் நிகழ்கின்றன.

**I படி**

முதற்படி வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் மிக மெதுவாக நிகழும் படியாகும். இதில் கார்போனியம் அயனி உருவாகிறது.

**II படி**

அடுத்து நிகழும் வேகமான படியில் கார்போனியம் அயனி புரோடானை இழந்து அல்கீனைத் தருகிறது.

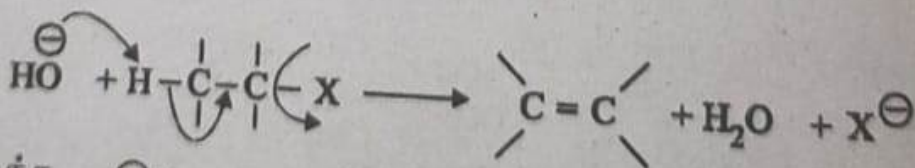


**2. E<sub>2</sub> வினைகள் (இரு மூலக்கூறு வினைவழி)**

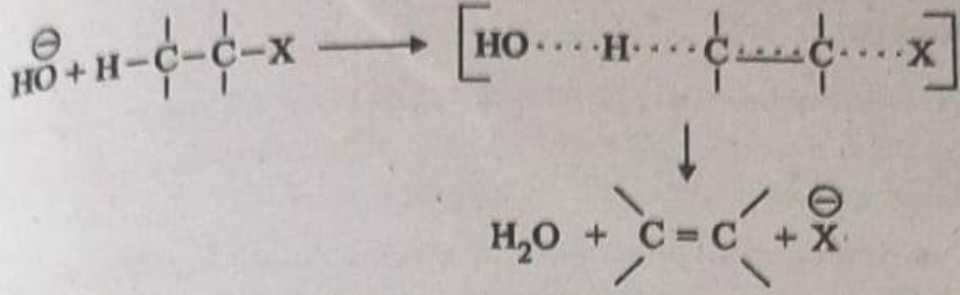
நீக்க வினையின் வேகம் சப்ஸ்ட்ரேட் மற்றும் தாக்கும் காரம் ஆகிய இரண்டின் செறிவையும் சார்ந்து இருப்பின் அது E<sub>2</sub> வினை எனப்படும். வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் படியில் இரண்டுமே பங்கேற்கின்றன.

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{சப்ஸ்ட்ரேட்}] [\text{OH}^{\ominus}]$$

E<sub>2</sub> வினைகளில் β -புரோடான் ஈர்க்கப்படுவதும் ஹைலைடு அயனி நீங்குவதும் ஒரே படியில் நிகழ்கின்றன.



இந்த இரு மூலக்கூறு வினையின் இடைநிலையப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.



### 4.2.3 நீக்க வினைகளின் நெறிபாடு (Orientation in elimination reactions)

சில சமயங்களில் ஒரே சப்ஸ்ட்ரேட் இரண்டு வெவ்வேறு நீக்க வினைபொருட்களைத் தரலாம். இவற்றுள் எந்த வினைபொருள் ஒங்கி காணப்படும் என்பதை விளக்க, இரண்டு அனுபவ விதிகள் தரப்பட்டுள்ளன.

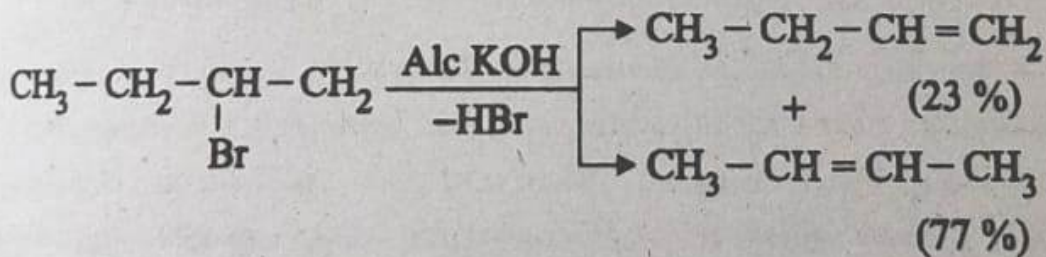
1. ஸெய்ட்ஸெஃப் விதி (Saytzeff rule)
2. ஹாஃப்மன் விதி

#### 1. ஸெய்ட்ஸெஃப் விதி

“அல்கைல் ஹேலைடுகளில் ஹைட்ரோஹேலோஜன் நீக்கமடைந்தால் அதிக கிளையுள்ள அல்கீன் முக்கிய விளைபொருளாய் கிடைக்கும்”

அல்லது

“அல்கைல் ஹேலைடுகளில் ஹைட்ரோஹேலோஜன் நீக்கம் அடையும் வினைகளில் இரட்டை பிணைப்பானது அதிக பதிலீடு அடைந்த கார்பனை நோக்கிச் செல்லும்.”

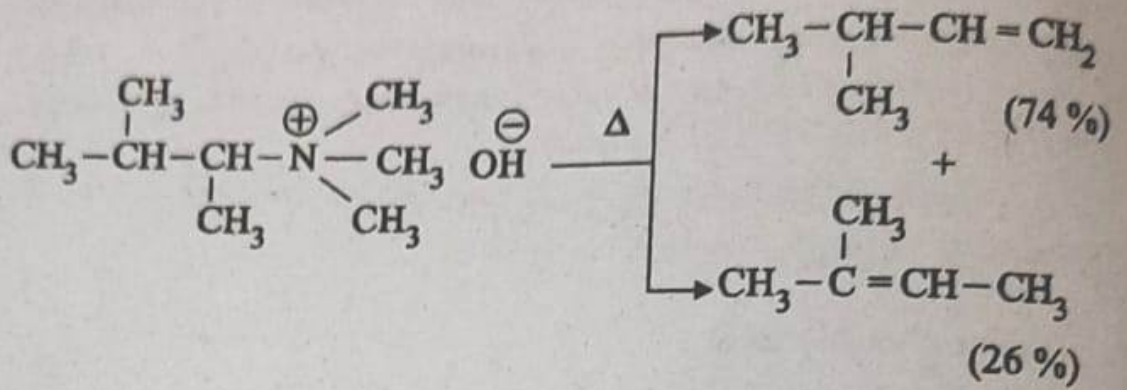


வினை எத்திசையில் நிகழும் என்பது இடைநிலை மற்றும் அல்கீனின் ஹைபர்கான்ஜுகேடிவ் நிலைப்புத்தன்மையைச் சார்ந்ததாகும். இரட்டைப் பிணைப்பால் இணைந்துள்ள கார்பன் அணுக்களில் அல்கைல் தொகுதிகளைப் பதிலீடு செய்வதால் அல்கீனின் நிலைப்புத்தன்மை உயரும்.

## 2. ஹாஃப்மன் விதி

நான்கிணைய அமோனியம் உப்புக்கள் போன்ற மின்கமை உடைய சப்ஸ்ட்ரேட்டுகள் நீக்க வினைகளுக்கு உட்படும் திசையை ஹாஃப்மன் விதி விளக்குகிறது.

“நான்கிணைய அமோனியம் காரங்களை வெப்பச்சிதைவிற்கு உட்படுத்தினால், குறைந்த கிளைகளையுடைய அல்கீனே முக்கிய விளைபொருளாகும்.”



ஹாஃப்மன் நீக்கங்களை இன்டக்டிவ் மற்றும் கொள்ளிட விளைவுகள் அடிப்படையில் விளக்கலாம்.

ஸெய்ட்ஸெஃப் விதி  $E_1, E_2$  ஆகிய இரண்டு வழிமுறைகளுக்கும் பொருந்தும் எனவும் ஹாஃப்மன் விதி  $E_2$  வழிமுறை வினைகளுக்கும் மட்டுமே பொருந்தும் எனவும் சோதனை முடிவுகள் காட்டுகின்றன.

### 4.2.4 நீக்கம் Vs பதிலீடு (Elimination Vs substitution)

கருக்கவர் பதிலீடு வினைகள் நீக்க வினைகளுடன் போட்டி யிடுகின்றன. வினைபுரியும் மூலக்கூறின் அமைப்பு, கரைப்பானின் தன்மை, காரத்தின் செறிவு, வெப்பநிலை ஆகியவை கருக்கவர் பதிலீடு, நீக்க வினை ஆகியவற்றுள் எது ஓங்கி இருக்கும் என்பதை நிர்ணயிக்கின்றன.

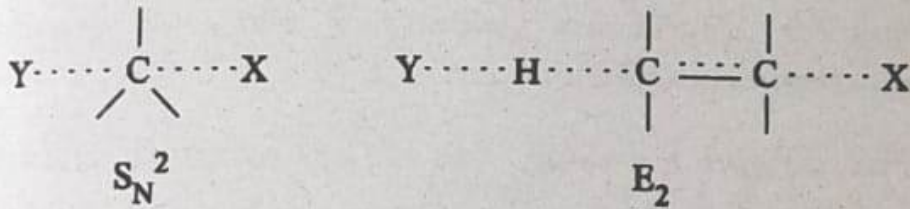
#### 1. சப்ஸ்ட்ரேட்டின் தன்மை

மூலக்கூறு பதிலீடு வினைக்கு உட்படுமா அல்லது நீக்க வினைக்கு உட்படுமா என்பதை நிர்ணயிக்கும் முக்கியமான கூறு சப்ஸ்ட்ரேட்டின் தன்மை ஆகும். பொதுவாக, ஓரிணைய

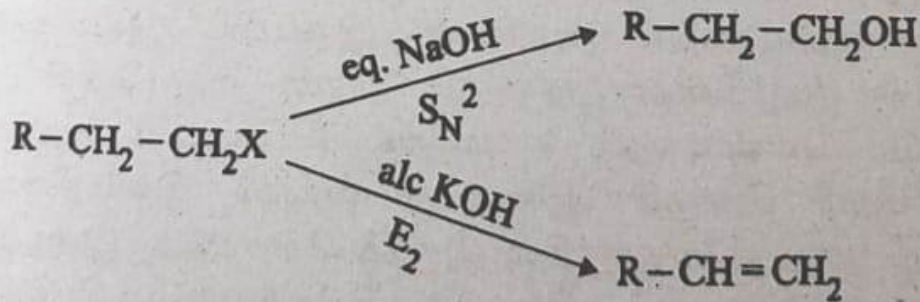
அல்கைல் ஹைலைடுகள் நீக்க வினைகளுக்கு மிக மெதுவாகவும் பதிலீடு வினைகளுக்கு மிக வேகமாகவும் உட்படுகின்றன. மூவிணைய அல்கைல் ஹைலைடுகள் நீக்க வினைகளுக்கு வேகமாகவும் பதிலீடு வினைகளுக்கு மெதுவாகவும் உட்படுகின்றன. இருமூலக்கூறு பதிலீடு, நீக்கம் ( $S_N2$  மற்றும்  $E_2$ ) ஆகியவற்றிற்கிடையே போட்டி நிலவும் போது, சப்ஸ்ட்ரேட்டின் அமைப்பை ஓரிணையவிலிருந்து ஈரிணையவாகவும், ஈரிணையவிலிருந்து மூவிணையவாக மாற்றினால் நீக்கத்தின் விகிதாச்சாரம் அதிகரிக்கிறது. பல மூவிணைய அல்கைல் சப்ஸ்ட்ரேட்டுகள் இத்தகைய சூழ்நிலைகளில் கிட்டத்தட்ட முழுமையான அல்கைன்களை மட்டுமே தருகின்றன.

## 2. கரைப்பானின் தன்மை

$E_2$ ,  $S_N2$  ஆகிய இரண்டு வினைகளுமே மின்சமையுடைய இடைநிலைகள் வழியாக நிகழ்கின்றன.



$S_N2$  வினைக்கான இடைநிலையில் மின்சமை மூன்று அணுக்களுக்கிடையே பரவியுள்ளது. ஆனால்  $E_2$  வினையில் மின்சமை ஐந்து அணுக்களுக்கிடையே பரவி உள்ளது. எனவே அயனியாக்கும் கரைப்பான்கள் (முனைவுற்ற கரைப்பான்கள்)  $E_2$  வினைகளைக் காட்டிலும்  $S_N2$  வினைகள் நிகழ்வதற்கு சாதகமாக அமையும். அதாவது கரைப்பானின் அயனியாக்கும் திறன் அதிகமெனில் பதிலீட்டு விளைபொருள் அதிகமாய் இருக்கும். இவ்வுண்மை சோதனை மூலம் உறுதி செய்யப்பட்டுள்ளது.





### 3. வெப்பநிலை

வெப்பநிலை உயர்வு பதிலீட்டைக் காட்டிலும் நீக்க வினைக்கு சாதகமாய் இருக்கும். ஏனெனில் வலிமையான C-H பிணைப்பை உடைக்க நீக்க வினைகளில் அதிக ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. பதிலீடு வினைகளைக் காட்டிலும் நீக்க வினைகளுக்கு கிளர்வுறு ஆற்றல் அதிகம் ஆகும். எனவே ஹைட்ரோஹேலோஜன் நீக்கத்திற்கு சூடான ஆல்கஹாலில் கரைத்த KOH ஒரு சிறந்த வினைக்கரணியாகும்.

### 4. வினைக்கரணியின் காரவலிமை

ஒரு காரத்தின் வலிமை அது எத்துணையளவிற்கு புரோடானை ஈர்க்கும் என்பதைச் சார்ந்ததாகும். எனவே வீரியமான காரங்கள் நீக்க வினைகளையும் வீரியம் குறைந்த காரங்கள் தொகுதியை இடப்பெயர்ச்சி செய்யவும் பயனாகின்றன.

### 5. வினைக்கரணியின் செறிவு

காரத்தின் செறிவினை அதிகரிக்கச் செய்தால் நீக்கவினை நிகழ்வது மிகவும் சாத்தியமாகும்.

### 4.2.5 சிஸ்-மற்றும் டிரான்ஸ் - நீக்க (அ) களைதல் வினைகள்

(i) சிஸ் களைதல் : ஒரு சங்கிலி தொடரில் ஒரே பக்கத்தில் உள்ள பதிலீட்டு தொகுதிகள் நீக்கமடைந்தால் அது சிஸ் களைதல் என்று பெயர்.

(ii) டிரான்ஸ்-களைதல் : ஒரு சங்கிலி தொடரில் எதிர் எதிர் பக்கங்களில் உள்ள பதிலீட்டு தொகுதிகள் நீக்கமடைந்தால் அது டிரான்ஸ் களைதல் என்று பெயர்.

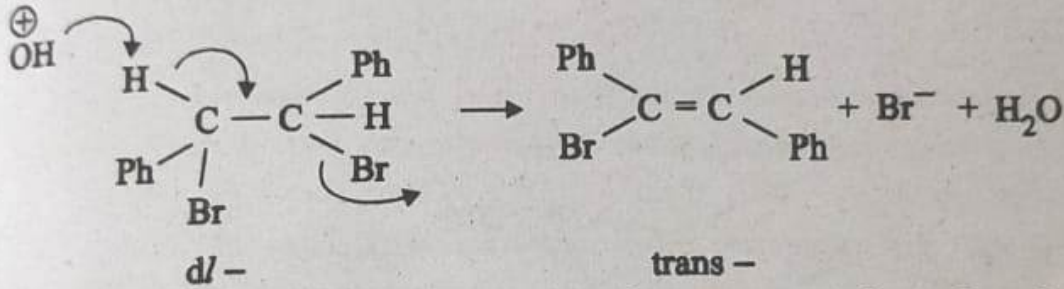
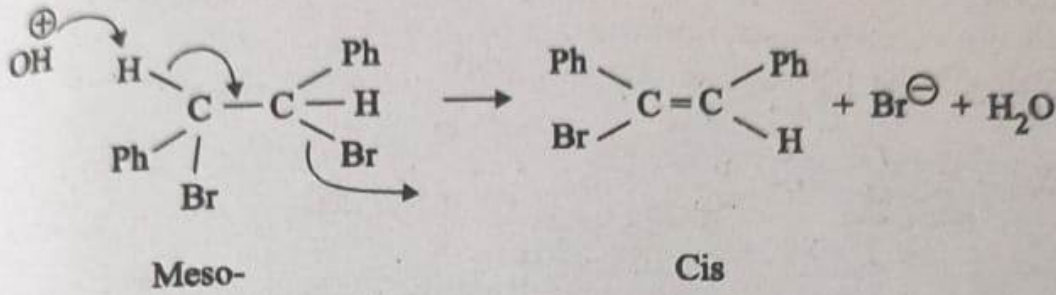
பெரும்பான்மையான  $E_2$  வினைகள் முப்பரிமான குறிப்பிட்டு செயலாற்றும் தன்மை (Stereospecific) உடையவை என அறியப்பட்டுள்ளது. வெளியேறும் தொகுதிகள் ஒன்றிற் கொன்று எதிர்புறத்தில் (டிரான்ஸ்) இருப்பின் இவ்வினைகள் விரைவாக நிகழ்கின்றன. தாக்கும் காரம், ஹைட்ரஜன் அணு (நீக்கப்பட்ட வேண்டியது)  $\alpha$  மற்றும்  $\beta$  கார்பன் அணுக்கள், வெளியேறும் தொகுதி ஆகிய அனைத்தும் இடைநிலையில் (transition state) ஒரே தளத்தில் இருக்க வேண்டும். இடைநிலை ஓர்தள அமைப்பையும் குறைந்த ஆற்றலையும் பெற்றிருக்க வேண்டுமெனில் வெளியேற்றப்பட வேண்டிய இரண்டு

தொகுதிகள் ஒன்றிற்கொண்டு எதிர்-இணையாக அதாவது டிரான்ஸ் நிலையில் இருக்க வேண்டும். E<sub>2</sub> வினைகளில் கருக்கவர் தொகுதி பின்னிருந்து தாக்குவதால் வெளியேறும் தொகுதி இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படுகிறது.

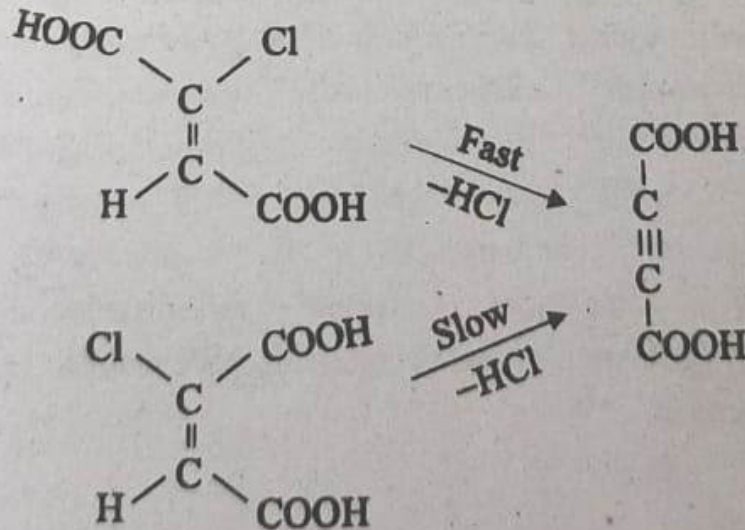
எடுத்துக்காட்டுகள்

நீக்க வினைகளின் முப்பரிமாண குறிப்பிட்டு செயலாற்றும் தன்மையை பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் மூலம் விளக்கலாம்.

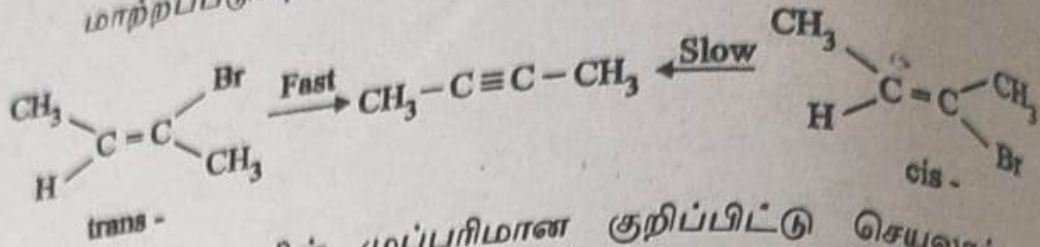
1. மீசோ-ஸ்டீல்பீன்டைபுரோமைடு ஹைட்ரோபுரோமின் நீக்கம் அடைந்து சிஸ்-ஒலிஃபீனைத் தருகிறது. ஆனால் dl டைபுரோமைடு டிரான்ஸ்-ஒலிஃபீனைத் தருகிறது.



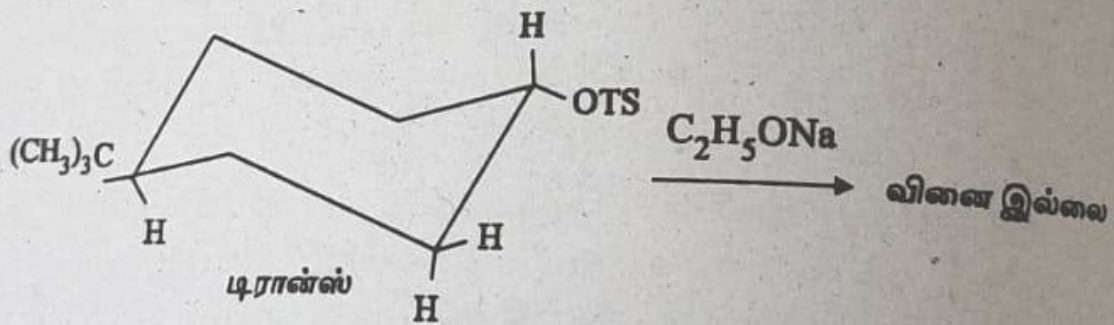
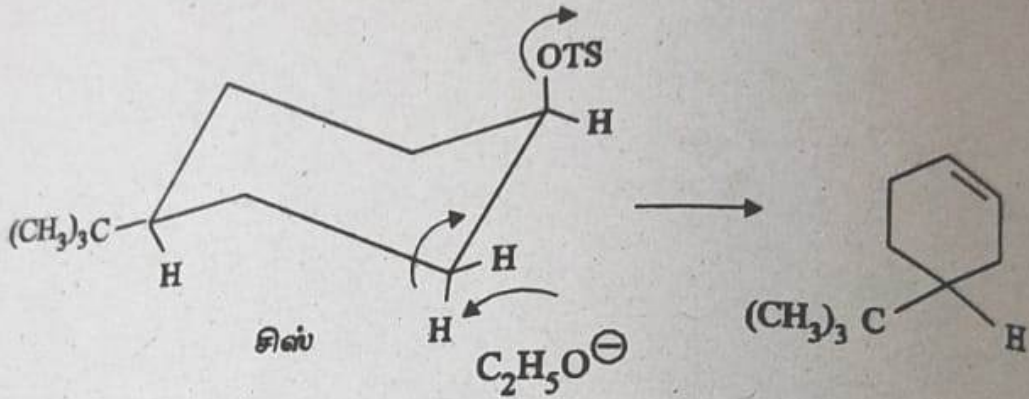
2. குளோரோஃப்யூமரிக் அமிலத்தில் ஹைட்ரோகுளோரின் நீக்கம் குளோரோமலியிக் அமிலத்தைக் காட்டிலும் சுமார் 50 மடங்கு வேகமாய் நிகழ்கிறது.



3. டிரான்ஸ்-2-புரோமோபியூடீன்-2 அதன் சிஸ் ஐசோமரைக் காட்டிலும் காரத்தால் வேகமாக 2-பியூடைனாக மாற்றப்படுகிறது.

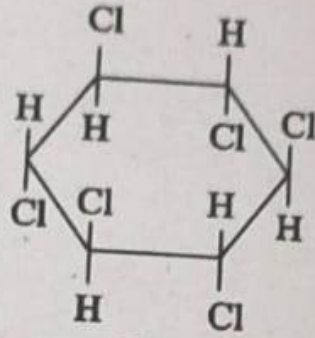


4. E<sub>2</sub> வினைகளின் முப்பரிமான குறிப்பிட்டு செயலாற்றும் திறனை விளக்க வளையச் சேர்மங்களின் நீக்க வினைகள் விரிவாக ஆராயப்பட்டுள்ளன.



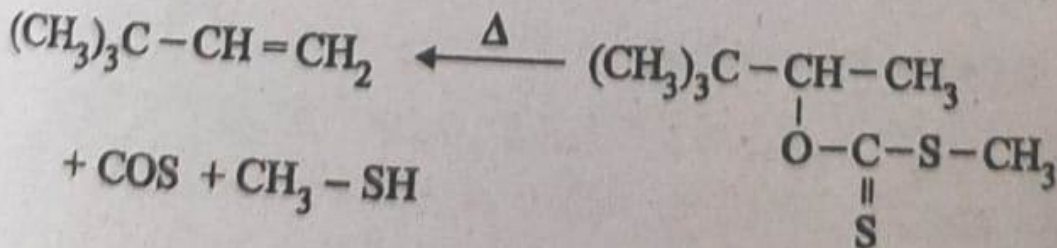
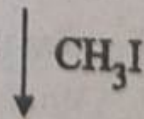
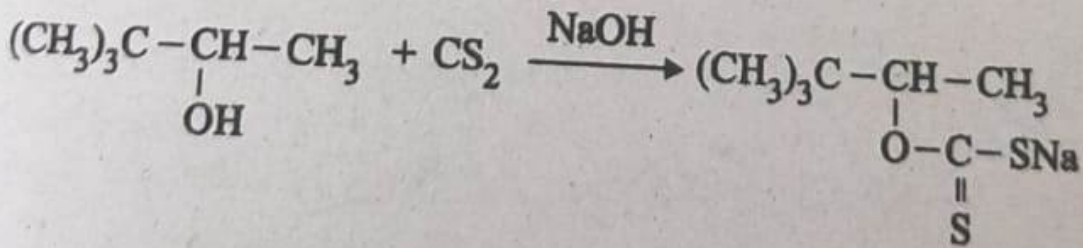
4-t-பியூடைல் வளையஹைக்லைல் p-டொலுவீன் சல்ஃபோனேட் என்ற சேர்மத்தின் சிஸ் ஐசோமரில் t-பியூடைல் தொகுதி தளவழி பிணைப்பால் வளையஹைக்லைனுடன் இணைந்திருப்பதால் நொடித்தல் தடுக்கப்பட்டுள்ளது. இச் சேர்மத்தில் வெளியேறும் தொகுதி (-OT<sub>s</sub>) ஹைட்ரஜனிற்கு எதிர்-இணையாக (anti-parallel) E<sub>2</sub> வினைக்கு எளிதில் உட்படுகிறது. மாறாக, டிரான்ஸ் ஐசோமரில் இத்தகைய வடிவமைப்பு இல்லை. எனவே அதே சூழ்நிலையில் E<sub>2</sub> வினைக்கு உட்படுவதில்லை.

5. பென்ஸீன் ஹெக்ஸாகுளோரைடின்  $\beta$  ஐசோமரில் ஆறு குளோரின் தளவழிப் பிணைப்பால் (equatorial bond) இணைந்துள்ளன. அதாவது அவை ஒன்றிற்கொன்று டிரான்ஸ் நிலையில் உள்ளன. எனவே இந்த ஐசோமர் மற்ற ஸ்டீரியோ ஐசோமர்களைக் காட்டிலும் பல ஆயிரம் மடங்கு வேகமாக HCl நீக்கத்திற்கு உட்படுகிறது.



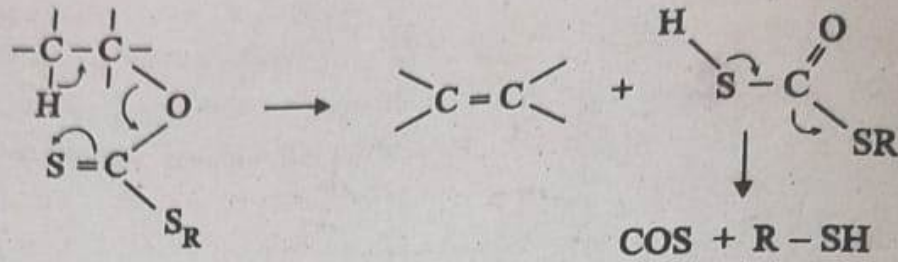
பெரும்பான்மையான நீக்க வினைகளில் வெளியேறும் தொகுதிகள் டிரான்ஸ் நிலையில் உள்ளன. இருப்பினும், வெளியேறும் தொகுதிகள் ஒன்றிற்கொன்று சிஸ் இடங்களில் உள்ள சில எடுத்துக்காட்டுகளும் அறியப்பட்டுள்ளன.

- (a) சிஸ் ஆல்கஹால்களை Xanthate எஸ்டர்களாய் மாற்றி வெப்பச்சிதைவிற்கு உட்படுத்தினால் ஆல்கஹால்கள் நீர் நீக்கம் அடைந்து சம்மந்தப்பட்ட ஒலிஃபீன்களைத் தருகின்றன. இந்த வினையின் விசித்திரம் யாதெனில், ஆல்கஹால்கள் அடிப்படை கார்பன் அமைப்பில் இடமாற்றம் இன்றி நீர்நீக்கம் அடைகின்றன.



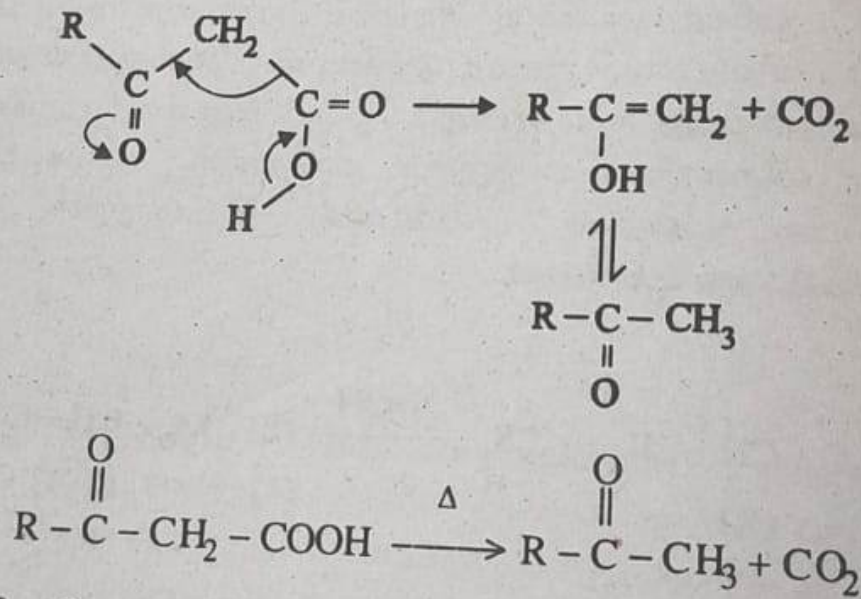
(b) Xanthate-ஐ வெப்பச்சிதைவிற்கு உட்படுத்தினால் ஒலிஃபீன், COS, மெர்காப்டன் ஆகியவை கிடைக்கின்றன. இதற்கு Chugaev வினை என்று பெயர். இவ்வினை Cis நீக்கம் வழியாக நிகழ்கிறது என நம்பப்படுகிறது.

வினைவழி



2.  $\beta$  கீடோஅமிலம் வெப்பத்தால் சிதைவடைதலை  $\alpha$  நீக்கத்திற்கு மற்றொரு எடுத்துக்காட்டாக கருதலாம்.

வினைவழி



### 4.3 அரோமேடிக் கருக்கவர் பதிலீடு வினைகள் (Aromatic Nucleophilic Substitution)

#### 4.3.1 கருக்கவர் காரணிகள்

கருக்கவர் காரணிகள் எலக்ட்ரான் செறிவு மிக்க ஒரு பொருள் ஆகும். இவைகள் எதிர்மின் தன்மையுடையவை.

எடுத்துக்காட்டுகள்

$\text{OH}^-$  (ஹைட்ராக்சைடு அயனி)

$\text{Cl}^-$  (குளோரைடு அயனி)

$\text{NH}_2^-$  (அமீன் தொகுதி)

கருக்கவர் கரணிகள் அனேக கரிமவினைகளில் எங்கு எலக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவாக உள்ளதோ அங்கு தாக்குகின்றன. பென்ஸீன் வளையத்தில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணு அல்லது தொகுதியை கருக்கவர் தொகுதியால் (எதிர்மின்சுமை உள்ள அணு அல்லது தொகுதியால்) இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் வினையே அரோமேடிக் கருக்கவர் பதிலீடு வினை எனப்படும். பென்ஸீனில் கருக்கவர் பதிலீடு வினை நிகழ்வதில்லை என்ற உண்மை குறிப்பிடத்தக்கதாகும். ஆனால் பென்ஸீன் வழிப்பொருட்கள் பலவற்றில் அவ்வினை நிகழ்கிறது. பின்வரும் காரணங்களால் பென்ஸீன் கருக்கவர் பதிலீடு வினைகளுக்கு உட்பட முடியாது.

- (i) கார்பன் அணுக்கள் அடங்கிய வளையத்தின் தளத்திற்கு மேலும் கீழும் எதிர்மின்சுமை செறிவு இருப்பது.
- (ii) நிலைப்புத்தன்மை குறைந்த  $\text{H}^+$  அயனி உருவாதல்



பொருத்தமாக பதிலீடு செய்யப்பட்ட அரோமேடிக் சேர்மங்களில் கருக்கவர் பதிலீடு வினைகள் அறியப்பட்டுள்ளன.

4.3.2 அரோமேடிக் கருக்கவர் பதிலீடு வினை வழிமுறைகளின் வகைகள்

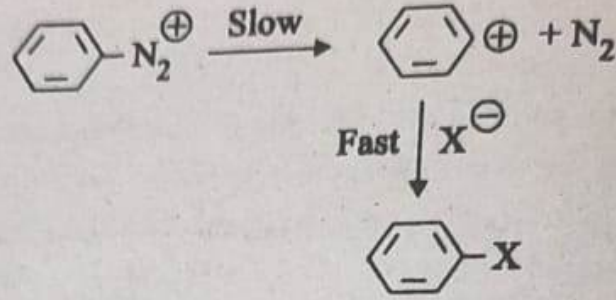
அரோமேடிக் கருக்கவர் பதிலீடு வினைகள் மூன்று வழிமுறைகளில் நிகழ்கின்றன என குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. அவை பின்வருமாறு:

1. ஒரு மூலக்கூறு வினைவழி
2. இருமூலக்கூறு வினைவழி
3. பென்ஸீன் வினைவழி

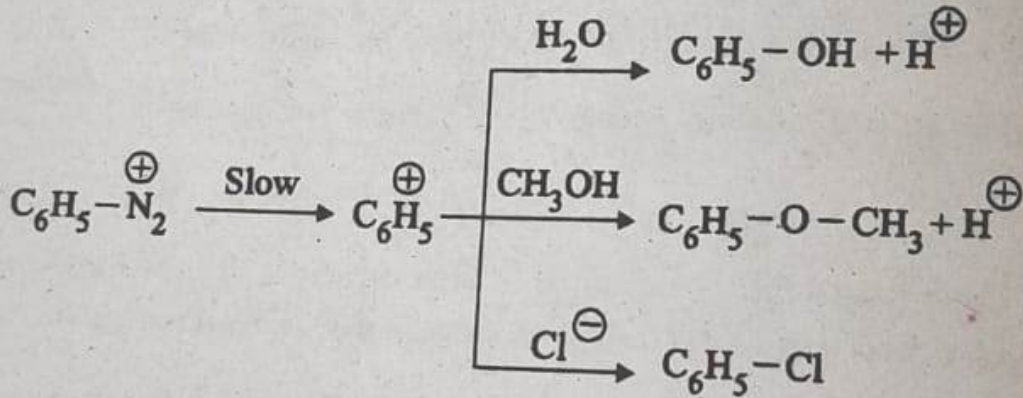
1. ஒருமூலக்கூறு வினைவழி (Unimolecular mechanism)

ஒரு மூலக்கூறு அரோமேடிக் கருக்கவர் பதிலீடு வினைக்கு ஒரேயொரு எடுத்துக்காட்டுதான் உள்ளது. அது அரைல்

டயஸோனியம் உப்புக்கள் சிதைவடையும் வினையாகும். இச்செயலில் டயஸோனியம் அயனி மெதுவாக சிதைவடைந்து ஃபீனைல் நேர்மின் அயனியைத் தருகிறது. இதனைத் தொடர்ந்து ஃபீனைல் நேர்மின் அயனியுடன் கிடைக்கப்பெற்ற கருக்கவர் தொகுதி இணைகிறது.



$\text{X}^{\ominus} = \text{OH}^{\ominus}, \text{OR}^{\ominus}, \text{CN}^{\ominus}, \text{Cl}^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}, \text{I}^{\ominus}, \text{NO}_2^{\ominus}$  முதலியன இவ்வாறாக,



எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதிகள் p இடத்தில் இருப்பின்

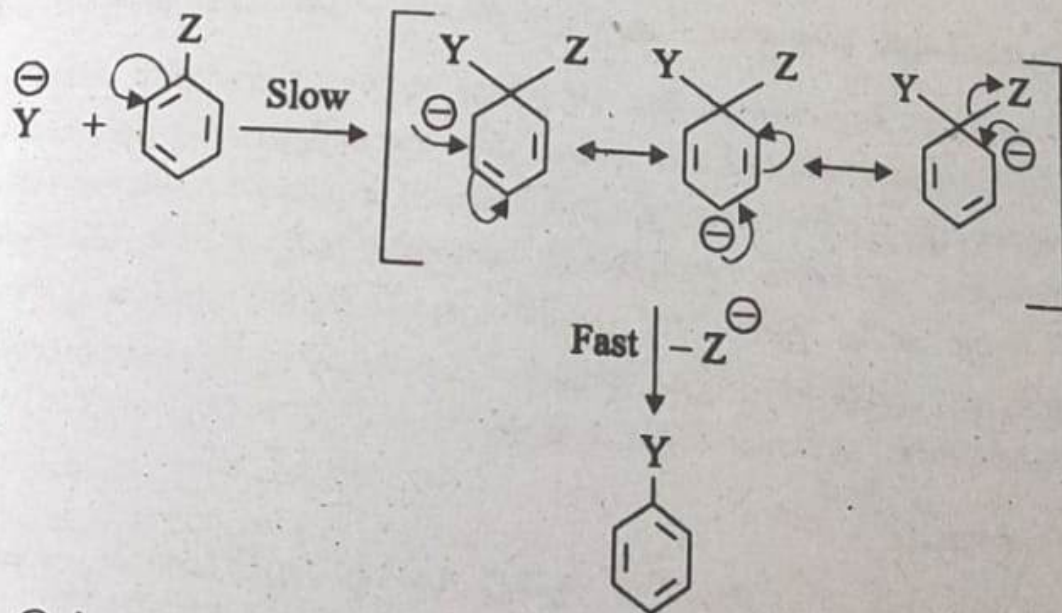
வினைவேகத்தைக் குறைக்கின்றன.  $\text{Ar-N}_2^{\oplus}$  பிணைப்பு சமமற்ற பிறிவிற்குட்படுவது வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் படி என்பதன் அடிப்படையில் இது எதிர்பார்க்கப்பட்ட முடிவாகும். இதேபோன்று, எலக்ட்ரான் விடுவிக்கும் தொகுதிகள் பேரா இடத்தில் இருப்பின் வினையின் வேகம் அதிகரிக்க வேண்டும். என எதிர்பார்க்கலாம். ஆனால் முடிவுகள் எதிர்மறையாக உள்ளன. உண்மையில் பென்ஸீன் டயஸோனியம் குளோரைடு p மீதாக்கஸி பென்ஸீன் டயஸோனியம் குளோரைடைக் காட்டிலும் வேகமாக நீராற்பகுத்தல் அடைகிறது.



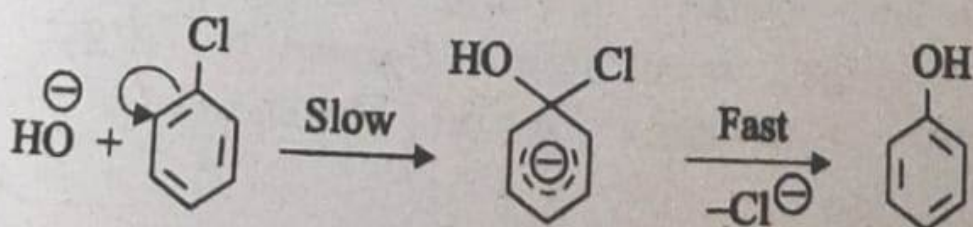
உடனிசைவு காரணமாக  $\text{Ar}-\text{N}_2^+$  பிணைப்பு சற்று இரட்டைப்பிணைப்பு தன்மையைப் பெறுகிறது. இப்பிணைப்பு பிளவுறுதல் வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் படியில் சம்மந்தப்படிருப்பதால், கிளர்வுகொள் ஆற்றல் உயருகிறது, வினைவேகமும் குறைகிறது.

## 2. இருமூலக்கூறு வினைவழி (Bimolecular mechanism)

பெரும்பான்மையான அரோமேடிக் சேர்மங்கள் இருமூலக்கூறு வழிமுறையிலேயே கருக்கவர் பதிலீடு வினைக்கு உட்படுகின்றன.  $\text{S}_{\text{N}}2$  வினைகள் யாவும் வினைப்படி இரண்டு உடையவை ஆகும். பிணைப்பு பிளவுறுதல், பிணைப்பு உருவாதல் ஆகியவை தனித்தனி படிகளில் நிகழ்கின்றன. வினை பென்ஸீனோனியம் கார்பேன் அயனி அல்லது பென்டாடையீனைல் எதிர்மின் அயனி என்ற  $\sigma$  அணைவு இடைநிலை வழியாக நிகழ்கிறது. இருமூலக்கூறு வினைவழியைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.



இவ்வாறாக, குளோரோபென்ஸீனுடன் நீரிய  $\text{NaOH}$   $300^\circ \text{C}$  ல் கைபுரிதலைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

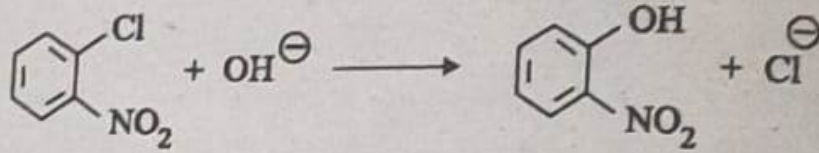




o-மற்றும் p-இடங்களில் -NO<sub>2</sub> போன்ற எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதிகள் இருப்பின் கருக்கவர் பதிலீடு வினைக்கு சாதகமாய் இருக்கும். இத்தகைய தொகுதிகள் பென்ஸீன் வளையத்ததை ஊக்குவித்து o-, p- இடங்களிலிருந்து எலக்ட்ரான்களை ஈர்ப்பதனால் அவ்விடங்கள் எலக்ட்ரான் செறிவு குறைந்த மையங்களாகி கருக்கவர் பதிலீடு எளிதில் நிகழச் செய்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டு:

o-குளோரோநைட்ரோ பைன்ஸீனை நீரிய NaOH உடன் 200°C இல் சூடு செய்து o நைட்ரோ ஃபீனாலாக மாற்றும் வினையாகும்.



பென்ஸீனில் ஏன் கருக்கவர் பதிலீடு நிகழ்வதில்லை என்பதை இது விளக்குகிறது. மேலும் பென்ஸீன் வளையத்தில் -NO<sub>2</sub> தொகுதி இருப்பின் ஹைட்ரஜன் அணு கருக்கவர் தொகுதியால் பதிலீடு அடைகிறது.

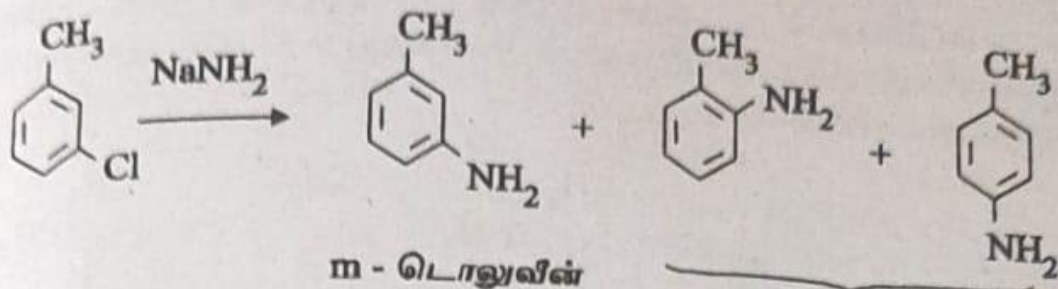
### 3. பென்ஸீன் வினைவழி அல்லது நீக்கம் - சேர்க்கை வினைவழி

அரைல் ஹைலைடுகளுடன் திரவ அமோனியாவில் கரைத்த NaNH<sub>2</sub> போன்ற வீரியமான காரம் வினைபுரிந்து சம்மந்தப்பட்ட அமின்களைத் தருகின்றன. இந்த வினையின் முக்கியமான அம்சம் யாதெனில் தாக்கும் -NH<sub>2</sub> தொகுதியானது ஹைலோஜன் காலிசெய்த அதே இடம் மட்டுமில்லாமல் ஹைலோஜன் இருந்த இடத்திற்கு ஆர்த்தோ இடத்தையும் அடைகிறது. உண்மையில் ஐசோமர்களின் கலவை கிடைக்கிறது.

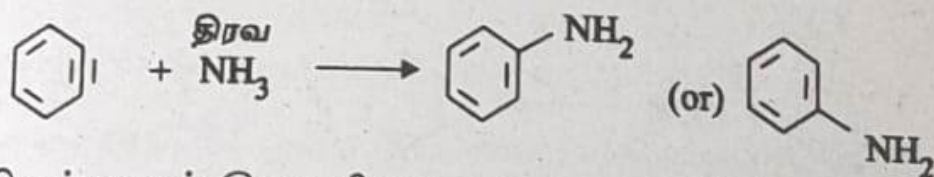
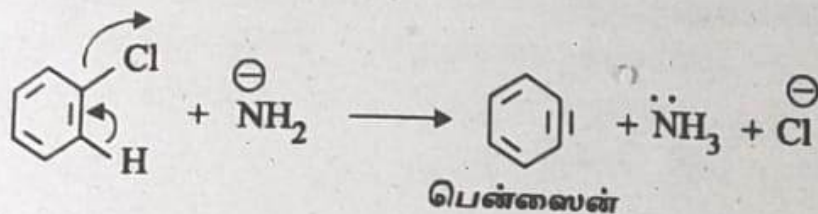
எடுத்துக்காட்டு

m-குளோரோடொலுவீன் ஆனது மூன்று அமினோடொலுவீன் ஐசோமர்களின் கலவையைத் தருகிறது.

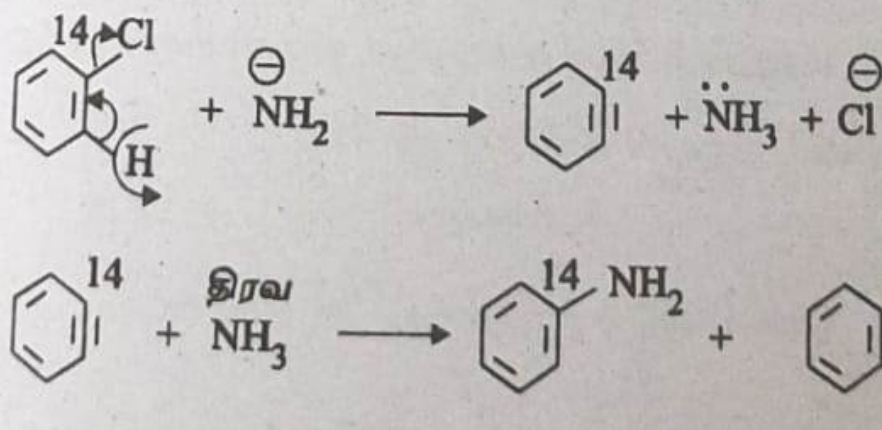
எல்லா விளைபொருட்களும் உருவாவதை வழக்கமான வழிமுறையில் விளக்க முடியாது. உண்மையில் அரைல் ஹைலைடிலிருந்து ஹைட்ரஜன் ஹைலைடு (HX) நீங்கி பென்ஸீன் அல்லது டிஹைட்ரோபென்ஸீன் என்ற



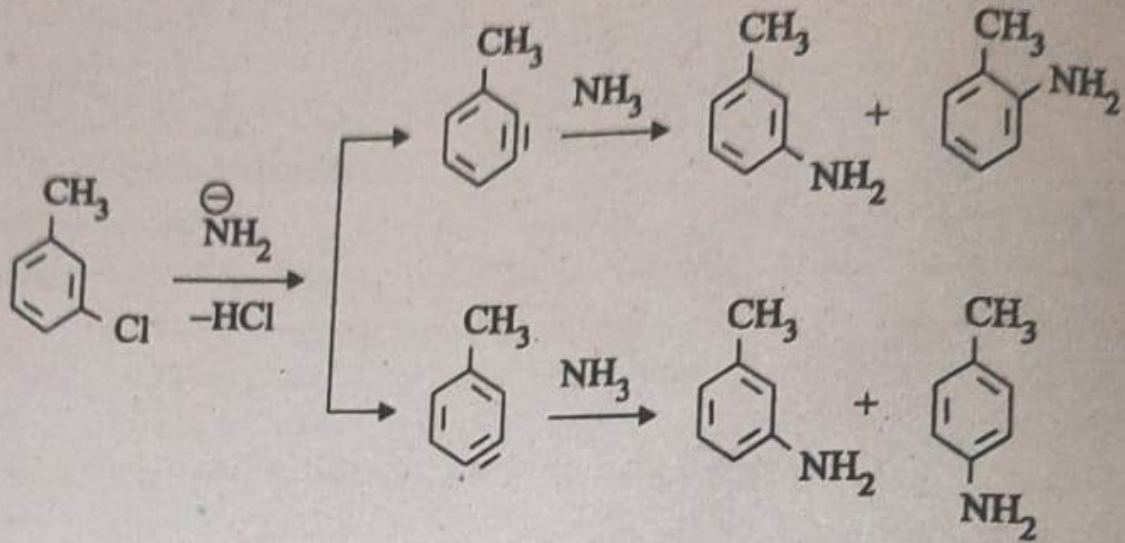
வினைத்திறன் மிக்க இடைநிலை உருவாகிறது. இந்த பென்ஸைன் இடைநிலை கருக்கவர் கரணியுடன் சேர்ந்து விளைபொருட்களைத் தருகிறது. எனவே இவ்வினைகள் நீக்கம் - சேர்க்கை வினைகள் என அழைக்கப்பட்டன. Bunnet, Zabler ஆகியோர் இத்தகைய வினைகளுக்கு cine பதிலீடு என பெயரிட்டனர். குளோரோபென்ஸின் அமினேற்றம் அடைவதை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.



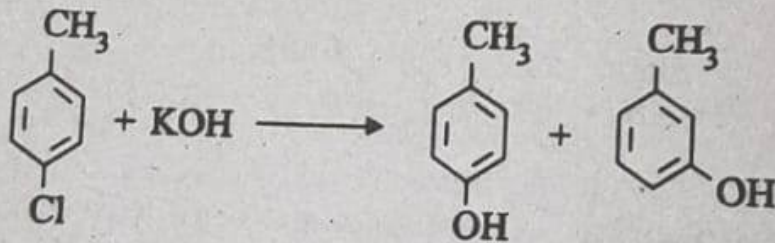
பென்ஸைன் இடைநிலை உருவாதலை J.D.Roberts என்பவர் நிரூபித்தார். Roberts et-al குளோரோபென்ஸீனின் C<sub>1</sub>-ஐ C<sup>14</sup> கொண்டு முத்திரை இட்டனர். இவ்வாறு முத்திரை இடப்பட்ட குளோரோபென்ஸீன் NaNH<sub>2</sub> உடன் வினைபுரியச் செய்யப்பட்டது. -NH<sub>2</sub> தொகுதி பகுதியளவு முத்திரை இடப்பட்ட கார்பனையும் பகுதியளவு ஆர்த்தோ கார்பனையும் அடைந்தது என அறியப்பட்டது. இப்பண்பினை பென்ஸைன் உருவாதல் மூலமாகவே விளக்க முடியும்.



பென்ஸைன் இடைநிலை அடிப்படையில், m குளோரோடொலுவினிலிருந்து மூன்று டொலுடின்கள் உருவாதலை விளக்கலாம்.



p குளோரோடொலுவினை KOH உடன்  $350^\circ\text{C}$  இல் நீராற்பகுத்தல் அடையச் செய்தால் கிரெசாலின் இரண்டு ஐசோமர்கள் கிடைக்கின்றன. இவ்வினை மீண்டும் பென்ஸைன் வழிமுறையை உறுதி செய்கிறது.



p - கிரசால்      m - கிரசால்

#### 4.4 திருவள்ளூர் பல்கலைக்கழக வினாக்கள்

பகுதி - ஆ

- (a)  $\text{SN}^1$  வினையின் வினைவழியை விளக்குக. (அல்லது)
  - (b)  $\text{SN}^1$  மற்றும்  $\text{SN}^2$  வினைகளை வித்தியாசப்படுத்துக.
- (a)  $\alpha$  நீக்கம் மற்றும்  $\beta$  நீக்கம் விளக்குக. (அல்லது)
  - (b)  $\text{SN}^2$  வினையை உதாரணத்துடன் விளக்கவும்.

3. (a) ஹாப்மென் மற்றும் செயிட்செப் விதிகளைக் கூறி விளக்குக.

(அல்லது)

(b) அரோமேடிக் இரு மூலக்கூறு கருக்கவர் பதிலீட்டு வினையைத் தகுந்த வினைவழி முறையோடு விளக்குக.

(T.U. Apr/May 2019)

4. (a)  $SN^1$  வினையின் வினைவழியை தகுந்த உதாரணத்துடன் விளக்குக.

(அல்லது)

(b) அரோமேடிக் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினை என்றால் என்ன? தகுந்த எடுத்துக்காட்டு தந்து விளக்குக. அரோமேடிக் இரு மூலக்கூறு கருக்கவர் பதிலீட்டு வினையின் வினை வழி முறையை விவரி.

(T.U. Apr/May 2019)

பகுதி - இ

1. அலிஃபாடிக் கருக்கவர் பதிலீட்டு வினையை பாதிக்கும் அனேக விளைவுகளை விளக்குக.
2.  $E_1$  மற்றும்  $E_2$  ஒரு மூலக்கூறு களைதல் மற்றும் இரு மூலக்கூறு களைதல் வினைகளின் வினைவழி முறையைப் பற்றி விளக்குக.  
(T.U. Apr/May 2019)
3. கருக்கவர் பதிலீடு (அ) நீக்கவினை இதில் எது ஒங்கி இருக்கும் என்பதை நிர்ணயிக்கும் கரணிகளை விளக்குக.
4. அரோமேடிக் கருக்கவர் பதிலீடு வினைகளின் பல்வேறு வினை வழிகளை விளக்குக.
5. (a) அலிஃபாடிக் ஒரு மூலக்கூறு கருக்கவர் பதிலீட்டு வினையின் வினை வழிமுறையை விவாதி.

(அல்லது)

(b) இரு மூலக்கூறு களைதல் வினையை வினைவழி முறையுடன் விவாதி.  
(T.U. Apr/May 2019)