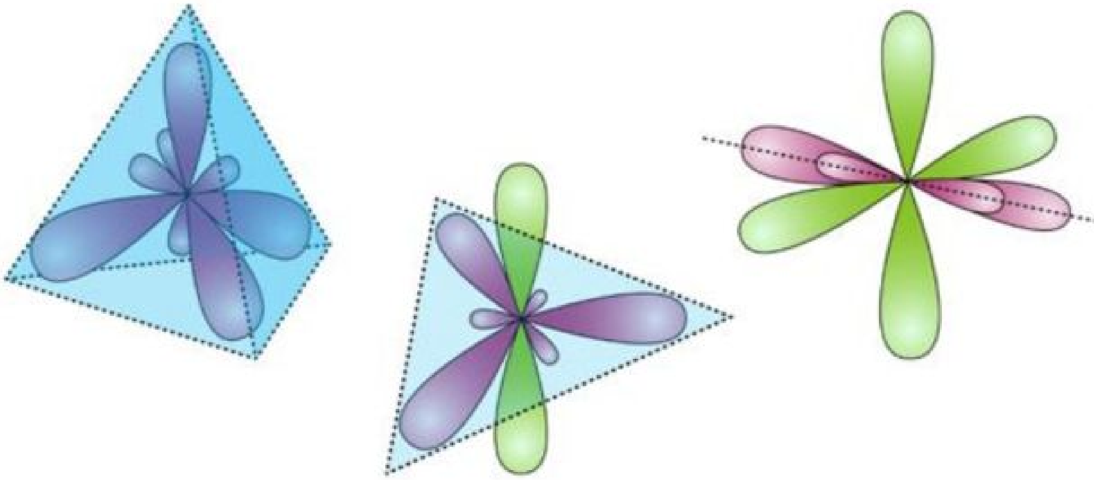


2. ஐதரோகாபன்களும் அலசன்சேர் ஐதரோகாபன்களும்

உள்ளடக்கம்

2.1 அலிபற்றிக் ஐதரோகாபன்களின் கட்டமைப்புக்கள், பௌதீக இயல்புகள் மற்றும் பிணைப்புகளின் தன்மை
- 2.1.1 அற்கேன் ஐதரோகாபன்களின் இயல்புகள்
- 2.1.2 அற்கேன் ஐதரோகாபன்களின் கட்டமைப்புக்கள்
- 2.1.3 அற்கீன் மற்றும் அற்கைன் ஐதரோகாபன்களின் இயல்புகள்
- 2.1.4 அற்கீன்களின் கட்டமைப்புக்கள்
- 2.1.5 அற்கைன்களின் கட்டமைப்புக்கள்

2.2 கட்டமைப்புக்களின் அடிப்படையில் அற்கேன்கள், அற்கீன்கள் மற்றும் அற்கைன்களின் இரசாயனத் தாக்கங்கள்
- 2.2.1 அற்கேன்களின் தாக்கங்கள்
  - 2.2.1.1 அற்கேன்களின் குளோரினேற்றம்
- 2.2.2 அற்கீன்களின் தாக்கங்கள்
  - 2.2.2.1 ஐதரசன் ஏலைட்டுக்களைச் (HCl, HBr, HI) சேர்த்தல்
  - 2.2.2.2 அற்கீன்களுக்குள் புரோமீனைச் சேர்த்தல்
  - 2.2.2.3 சல்பூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தலும் கூட்டல் விளைவின் நீர்ப்பகுப்பும்
  - 2.2.2.4 ஊக்கிக்குரிய ஐதரசனின் கூட்டல் (ஐதரனேற்றம்)
  - 2.2.2.5 அற்கீன்களுடன் ஐதான குளிர் கார $KMnO_4$ இன் தாக்கங்கள்
- 2.2.3 அற்கைன்களின் தாக்கங்கள்
  - 2.2.3.1 புரோமீனைச் சேர்த்தல்
  - 2.2.3.2 ஐதரசன் ஏலைட்டுக்களைச் சேர்த்தல்
  - 2.2.3.3 நீரைச் சேர்த்தல்
  - 2.2.3.4 ஊக்கி முன்னிலையில் ஐதரசனைச் சேர்த்தல் (ஐதரனேற்றம்)
- 2.2.4 முடிவுநிலை ஐதரசனைக் கொண்டுள்ள அற்கைன்களின் $(-C\equiv C-H)$ அமிலத்தன்மை

2.3 பென்சீனின் கட்டமைப்பு
- 2.3.1 பென்சீனின் கட்டமைப்பு
- 2.3.2 பென்சினின் உறுதித்தன்மை

2.4 பென்சீனின் உறுதியை உதாரணங்கள் மூலம் விளக்குவதற்கான சிறப்பியல்பான தாக்கங்கள்
- 2.4.1 பென்சீனின் இலத்திரனாட்டப் பிரதியீட்டத் தாக்கங்கள்
  - 2.4.1.1 நைத்திரேற்றம்
  - 2.4.1.2 பிரீடல் - கிராவ் (Friedel - Crafts) இன் அற்கைலேற்றம்
  - 2.4.1.3 பிரீடல் - கிராவ் இன் ஏசைலேற்றம்
  - 2.4.1.4 அலசனேற்றம்
- 2.4.2 பென்சீன் வளையத்தின் ஒட்சியேற்றத்திற்கான தடை
- 2.4.3 பென்சீன் வளையத்தின் ஐதரனேற்றத்திற்கான தடை

2.5 ஒரு பிரதியீட்டுப் பென்சீனிலுள்ள பிரதியீட்டுத் தொகுதிகளின் திசைப்படுத்தும் இயல்பு
- 2.5.1 ஒதோ, பரா திசைப்படுத்தும் தொகுதிகள்
- 2.5.2 மெற்றா திசைப்படுத்தும் தொகுதிகள்

2.6 அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின் கட்டமைப்புக்களும் தாக்கங்களும்

2.7 பிணைப்பு உண்டாதல் பிணைப்பு உடைதல் நேரத்தின் அடிப்படையில் அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள்

அறிமுகம்

காபனையும் ஐதரசனையும் மாத்திரம் கொண்டுள்ள சேர்வைகள் ஐதரோகாபன்களாகும். அலிபற்றிக் ஐதரோகாபன்களை அற்கேன்கள், அற்கீன்கள், அற்கைன்கள் எனப் பாகுபடுத்தப்பட்டுள்ளதாக ஏற்கனவே நாம் கலந்துரையாடியுள்ளோம். காபன், ஐதரசனிற்கு மேலதிகமாக ஒன்று அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அலசன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ள சேர்வைகள் அலசன்சேர் ஐதரோ காபன்களாகும்.

2.1 அலிபற்றிக் ஐதரோகாபன்களின் கட்டமைப்புக்கள், பௌதிக இயல்புகள் மற்றும் பிணைப்புக்களின் தன்மை

அற்கேன் ஐதரோகாபன்கள் நிரம்பிய ஐதரோகாபன்களாகும். இச்சேர்வைகளில் காபன் - ஐதரசன், காபன் - காபன் ஒற்றைப் பிணைப்புக்கள் மாத்திரம் காணப்படுகின்றன. எளிய அற்கேன் ஐதரோ காபன் மெதேனாகும் (CH_4). அத்துடன் இது ஒரு காபன் அணுவை மாத்திரம் கொண்டுள்ளது. நான்கு ஐதரசன் அணுக்கள் இக் காபன் அணுவிற்கு நான்கு ஒற்றைப் பிணைப்புக்களால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இரண்டு காபன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ள அற்கேன் எதேனாகும் (C_2H_6). எதேனில் இரு காபன் அணுக்களும் ஒற்றைப் பிணைப்பில் ஒன்றுடன் ஒன்று பிணைப்பை ஏற்படுத்தியுள்ளன. அத்துடன் இக் காபன் அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் மூன்று ஐதரசன் அணுக்களுடன் பிணைப்பை ஏற்படுத்தியுள்ளன. மூன்று காபன் அணுக்களை உடைய அற்கேன் புரொப்பேனாகும் (C_3H_8). எதேனின் சூத்திரமானது மெதேனிலிருந்து CH_2 ஆல் வித்தியாசப்படுவதை கவனிக்கக்கூடியதாக உள்ளது. புரொப்பேனின் சூத்திரமும் எதேனின் சூத்திரத்திலிருந்து CH_2 ஆல் வித்தியாசப்படுகின்றது. சேர்வைகளின் தொடரில் அடுத்தடுத்த இரு உறுப்பினர்களின் மூலக்கூற்றுச் சூத்திரம் CH_2 அலகால் வித்தியாசப்பட்டால், அவ்வாறான சேர்வைகளின் தொடர் அமைப்பொத்த தொடர் என அழைக்கப்படும்.

அமைப்பொத்த தொடரானது ஒரே இரசாயன இயல்புகளையும் ஒரே பொதுச் சூத்திரத்தையுமுடைய சேர்வைகளின் தொடர் ஒன்றில் அடுத்தடுத்த உறுப்பினர்கள் CH_2 அலகால் வித்தியாசப்படுவதுமான சேர்வைகளின் தொடராகும். அற்கேன்களின் பொதுச் சூத்திரம் C_nH_{2n+2} ($n = 1, 2, 3, \ldots$) ஆகும். அத்துடன் சக்கர அற்கேன்கள் தவிர்ந்த ஏனைய அற்கேன்கள் இப் பொதுச்சூத்திரத்தைப் பின்பற்றுவன.

2.1.1 அற்கேன் ஐதரோக்காபன்களின் இயல்புகள்

அற்கேன் மூலக்கூறானது முனைவற்றது அல்லது மிகவும் குறைவான முனைவுள்ளது. இரு முனைவற்ற மூலக்கூறுகளுக்கிடையிலான கவர்ச்சி விசை கலைவு விசைகள்(dispersion) ஆகும். அதேசமயம் தொடரில் முதல் சில உறுப்பினர்கள் அறைவெப்பநிலையில் வாயுக்களாகும். உயர் உறுப்பினர்கள் திரவங்கள் அல்லது திண்மங்களாகும். தொடரில் கீழே செல்லும்போது மூலக்கூறுகளின் மேற்பரப்பு அதிகரிப்பதன் விளைவாகக் கலைவு விசைகளும் அதிகரித்துச் செல்லும். எனவே இது மேற்கூறிய அற்கேன்களின் பௌதீக நிலைகளின் வேறுபாட்டிற்கு

முன்னெடுத்துச் செல்வதாகும். அத்துடன் இதன் விளைவாக கிளைக்கப்படாத அற்கேன்களின் மூலக்கூற்று நிறை அதிகரிப்புடன் கொதிநிலைகளும் உருகுநிலைகளும் அதிகரிக்கும் (அட்டவணை 2.1).

அட்டவணை 2.1 நேர்ச்சங்கிலி அற்கேன்கள் சிலவற்றின் கொதிநிலைகள், உருகுநிலைகள், அடர்த்திகள் என்பன காபன் எண்ணிக்கை அதிகரிப்புடன் சீராக அதிகரிப்பைக் காட்டுகின்றன.

பெயர்	சூத்திரம்	உருகுநிலை/ °C	கொதிநிலை/ °C	அடர்த்தி (20°C)/ g cm^{-3}
methane மெதேன்	CH_4	-183	-162	
ethane எதேன்	CH_3CH_3	-172	-88.5	
propane புரொப்பேன்	$CH_3CH_2CH_3$	-187	-42	
butane பியூற்றேன்	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	-138	-0.5	
pentane பென்ரேன்	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	-130	36	0.626
hexane ஒக்சேன்	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	-95	69	0.659
heptane எப்ரேன்	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	-90.5	98	0.659
octane ஒக்ரேன்	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	- 57	126	0.659
nonane நொனேன்	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	- 54	151	0.718
decane டெக்கேன்	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	- 30	174	0.730

அற்கேன்களின் காபன் சங்கிலி கிளைக்கப்படும்போது, மூலக்கூறுகளின் மேற்பரப்பு குறைவடைவதால், இதன் காரணமாக கலைவு விசைகள் குறைவடைவதால் கொதிநிலைகள் குறைவடையும். அட்டவணை 2.2 இல் தரப்பட்டுள்ள தரவுகளிலிருந்து ஐந்து காபன் அணுக்களை உடைய அற்கேன்களின் கொதிநிலைகள் கிளைக்கப்படும் காபன் சங்கிலி அதிகரிப்புடன் குறைவடைவதைக் காணக்கூடியதாக உள்ளது.

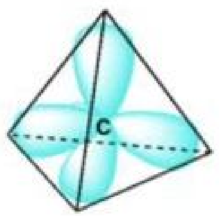
அட்டவணை 2.2 சமபகுதிய பென்ரேன்களில் கிளைக்கப்படுதல் இடம்பெறும்போது கொதிநிலைகள் குறைவடைதல்.

சேர்வை	கொதிநிலை/ °C
Pentane பென்ரேன்	36
2-methylbutane 2-மீதைல்பியூற்றேன்	28
2.2-dimethylpropane 2,2-இருமீதைல்புரொப்பேன்	9

2.1.2 அற்கேன் ஐதரோக்காபன்களின் கட்டமைப்புக்கள்

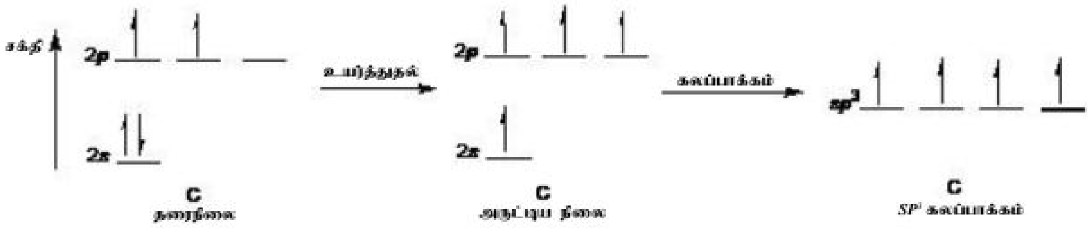
எளிய அற்கேன் மெதேனின் (CH_4) பிணைப்புக்களைக் கருதுக. காபன் அணுவானது நான்கு ஐதரசன் அணுக்களுடன் நான்கு பங்கீட்டுப் பிணைப்புக்களை உருவாக்குகின்றது. பங்கீட்டுப் பிணைப்பானது இரு வெவ்வேறு அணுக்களின் ஒரு இலத்திரன்களைக் கொண்டுள்ள இரு ஓபிற்றல்களின் மேற்பொருந்துகையினால் உருவாகின்றது. காபன் அணு தரைநிலையில் ஒரு இலத்திரனைக் கொண்டுள்ள இரு p - ஓபிற்றல்களை மாத்திரம் கொண்டுள்ளதால் (p_x, p_y) ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக இரு பங்கீட்டுப் பிணைப்புக்களை உருவாக்க வேண்டும். (C அணுவின் தரைநிலை இலத்திரனிலையமைப்பை ஞாபகப்படுத்தல் ($1s^2\,2s^2\,2p^2$). $2s$ ஓபிற்ற லிலுள்ள இரு இலத்திரன்களும் சோடியற்றதாக்கப்படுவதற்கு, ஒரு இலத்திரன் p_z ஓபிற்றலிற்கு உயர்த்தப்படும். எனவே காபன் அணுவானது தனி இலத்திரன்களைக் கொண்டுள்ள நான்கு ஓபிற்றல்களைக் கொண்டுள்ளதால் நான்கு ஐதரசன் அணுக்களுடன் நான்கு பிணைப்புக்களை உருவாக்கும். இலத்திரன்களைச் சோடியற்றதாக்குவதற்கும், இலத்திரனை உயர்த்துவதற்கும் தேவைப்படும் சக்தியானது மேலதிகமாக இரு பிணைப்புக்களை உருவாக்கும்போது வெளி விடப்படும் சக்தியால் ஈடுசெய்யப்படும்.

எவ்வாறாயினும் இவ்வாறான மேற்பொருந்துகையின் விளைவால் CH_4 மூலக்கூறில் மூன்று பிணைப்புக்களும் ஒன்றுக்கொன்று / ஒன்றுடன் ஒன்று செங்குத்தாகவும் மற்றும் ஒரு C–H பிணைப்பானது எந்த ஒரு திசையையும் கொண்டிருக்கமாட்டாது. இது மெதேன் மூலக்கூறானது இரு வகைகளான C–H பிணைப்புக்களைக் கொண்டுள்ளதாக முன்னெடுத்துச் செல்லலாம். CH_4 இல் நான்கு பிணைப்புக்களும் சமமானவை என்னும் கருத்தை விளக்குவதற்கு $2s$ ஓபிற்றலும் மூன்று $2p$ ஓபிற்றல்களும் ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கப்பட்டு நான்கு சமமான ஓபிற்றல்களை நான்முகியின் உச்சியை நோக்கியதாக உருவாக்கும் எனக் கருதப்படும் (உரு 2.1).



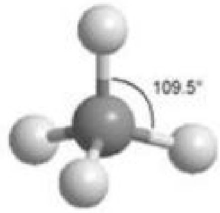
உரு 2.1 காபன் அணுவின் sp^3 கலப்பு ஓபிற்றல்களின் வடிவமும் ஒழுங்கமைப்பும்

ஓபிற்றல்கள் கலக்கப்பட்டு புதிய ஓபிற்றல்கள் உருவாக்கப்படுதல் கலப்பாக்கம் என்று பெயரிடப்படும். புதிய ஓபிற்றல்களைத் தூய அணு ஓபிற்றல்களிலிருந்து வேறுபடுத்துவதற்கு அவற்றைக் கலப்பாக்கப் பட்ட ஓபிற்றல்கள் என்று சொல்லப்படும். மெதேனில் அணுவின் நான்கு கலப்பு ஓபிற்றல்களும் sp^3 கலப்பு ஓபிற்றல்கள் என்று அழைக்கப்படும். இவை C அணுவின் s - ஓபிற்றலும் மூன்று p - ஓபிற்றல்களும் கலக்கப்பட்டு உருவாக்கப்படும். இவ்வாறான C அணுக்கள் sp^3 கலப்பு காபன் என்று குறிப்பிடப்படும் (referred). sp^3 கலப்பு ஓபிற்றல்களின் சக்தியானது s - ஓபிற்றலினதும் p - ஓபிற்றல்களினதும் சக்திக்குமிடையே இருக்கும் (உரு 2.2).



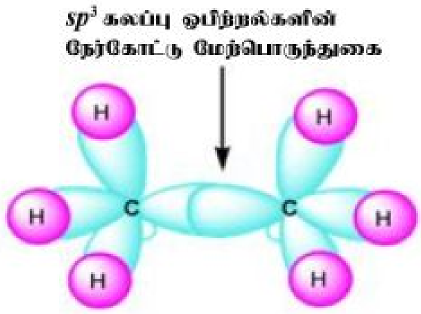
உரு 2.2 மெதேனிலுள்ள 4 காபன் அணுவின் கலப்பாக்கத்தை வரைபடத்தின் மூலம் எடுத்துக்காட்டல்

மெதேனில் காபன் அணுவின் sp^3 கலப்பு ஓபிற்றல்கள் ஒவ்வொன்றும் நான்கு H அணுக்களின் s - ஓபிற்றல்கள் ஒவ்வொன்றுடனும் மேற்பொருந்துகைக்குட்பட்டு நான்கு C–H பிணைப்புக்களை உருவாக்கும். ஏதாவது இரு C–H பிணைப்புக்களிற்கு இடைப்பட்ட கோணம் 109.5^0 ஆகும். அத்துடன் மெதேனின் நான்கு ஐதரசன் அணுக்களும் நான்முகியின் உச்சியில் வைக்கப்படும் (located).



உரு 2.3 மெதேன் (CH_4) மூலக்கூறின் நான்முகி வடிவம்

எந்தவொரு சேதனச் சேர்வையிலுள்ள எல்லாக் காபன் அணுக்களும் நான்கு வேறு அணுக்களுடன் இணைக்கப்படும்போது அவை sp^3 கலப்பாக்கத்திற்குட்பட்ட காபன் அணுக்கள் எனக் கருதப்படும். அற்கேனில் காபன் - ஐதரசன் பிணைப்புக்கள், காபன் அணுவின் sp^3 - கலப்பு ஓபிற்றலும் ஐதரசன் அணுவின் $1s$ - ஓபிற்றலும் மேற்பொருந்துகைக்குட்படுவதால் உருவாக்கப்படும். அதேசமயம் (while) காபன் - காபன் பிணைப்புக்கள், இரு காபன் அணுக்களின் sp^3 - கலப்பு ஓபிற்றல்கள் மேற்பொருந்துகைக்குட்படுவதால் உருவாக்கப்படும் (உரு2.4).



உரு 2.4 C–C மற்றும் C–H பிணைப்புக்களை உருவாக்கும் ஓபிற்றல்களின் மேற்பொருந்துகையைக் காட்டும் எதேனின் கட்டமைப்பு

இரு காபன் அணுக்களின் sp^3 கலப்பு ஒபிற்றல்கள், ஒபிற்றல்களின் திசையின் வழியே மேற்பொருந்துகைக்குட்பட்டு காபன் - காபன் பிணைப்பை உருவாக்குகின்றன. இவ்வாறான மேற்பொருந்துகை நேர்கோட்டு மேற்பொருந்துகை என்று அழைக்கப்படும். அத்துடன் இதன் விளைவாக σ - பிணைப்பு உருவாகும்.

2.1.3 அற்கீன் மற்றும் அற்கைன் ஐதரோக்காபன்களின் இயல்புகள்

அற்கீன் மற்றும் அற்கைன் ஐதரோகாபன்கள் இரண்டும் நிரம்பாத சேர்வைகளாகும். அற்கீன்கள் குறைந்தது ஒரு காபன் - காபன் இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டிருக்கும் அதேவேளை அற்கைன்கள் குறைந்தது ஒரு காபன் - காபன் மும்மைப் பிணைப்பைக் கொண்டிருக்கும். ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டுள்ளதும் மற்றும் வேறு தொழிற்படும் கூட்டங்களைக் கொண்டிராததுமான சக்கரமற்ற அற்கீன்கள் C_nH_{2n} என்னும் பொதுச் சூத்திரத்தையுடைய அற்கீன்களின் அமைப்பொத்த தொடரை உண்டாக்குகின்றன. ஒரு மும்மைப் பிணைப்பைக் கொண்டுள்ளதும் வேறு தொழிற்படும் கூட்டங்களைக் கொண்டிராததுமான அற்கைன்கள் C_nH_{2n-2} என்னும் பொதுச் சூத்திரத்தையுடைய அற்கைன்களின் அமைப்பொத்த தொடரை உண்டாக்குவன.

அற்கீன்களிலுள்ள காபன் - காபன் இரட்டைப் பிணைப்பும் அற்கைன்களிலுள்ள காபன் - காபன் மும்மைப் பிணைப்பும் அற்கேன்களிலுள்ள காபன் - காபன் ஒற்றைப் பிணைப்பிலும் வன்மையானதும் பிணைப்பு நீளம் குறைவானதுமாகும் (அட்டவணை 2.3).

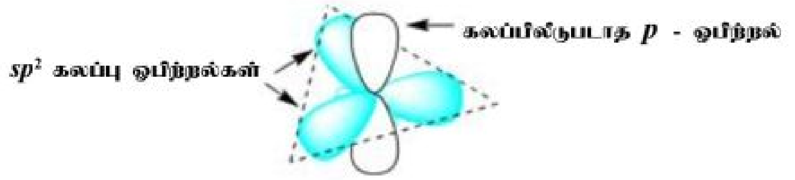
அட்டவணை 2.3 காபன் - காபன் ஒற்றை, இரட்டை மற்றும் மும்மைப் பிணைப்புக்களின் பிணைப்புச் சக்திகளும் பிணைப்பு நீளங்களும்

பிணைப்பு	பிணைப்புச் சக்தி/ kJ mol?^{1}	பிணைப்பு நீளம் /pm
C–C	347	154
C=C	611	133
C=C	839	120

அற்கீன்களின் கொதிநிலைகள் அதே காபன் எண்ணிக்கையுடைய அற்கேன்களின் கொதிநிலை களிற்கு மிகவும் ஒத்ததாகக் காணப்படும். எதீன், புரொப்பீன் மற்றும் சமபகுதிய பியூற்றீன்கள் அறைவெப்பநிலையில் வாயுக்களாகும். ஏனைய அற்கீன்கள் எல்லாம் திரவங்களாகும். அற்கேன்கள் மாதிரி அற்கீன்களின் கொதிநிலைகளும் மூலக்கூற்று நிறை அதிகரிப்புடன் அதிகரிக்கும் (chain length). அற்கீன்களின் மூலக்கூறுகளின் பருமன் அதிகரிப்புடன் மூலக்கூற்றிடை கவர்ச்சி விசை களும் அதிகரிக்கும் அற்கைன்களின் முனைவுத்திறன் (polarity) குறைவானதாகையால், அவற்றின் பௌதீக இயல்புகள் அவற்றை ஒத்த அற்கேன்கள் மற்றும் அற்கீன்களின் பௌதீக இயல்புகளிற்கு மிகவும் அண்மித்ததாகக் காணப்படும்.

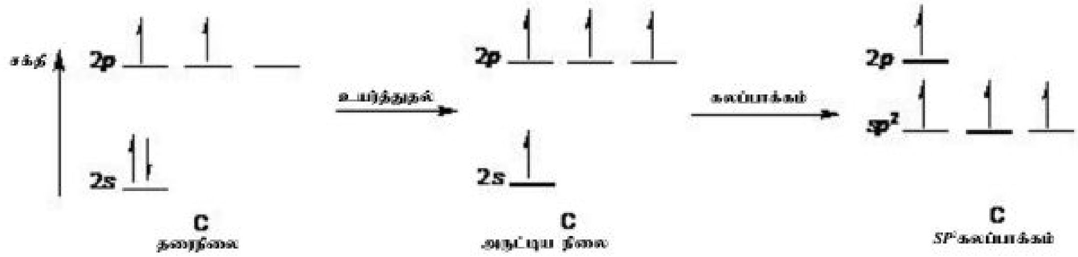
2.1.4 அற்கீன்களின் கட்டமைப்புக்கள்

எதீன் (C_2H_4) ஒரு மிக எளிய அற்கீனாகும். இது காபன் - காபன் இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டுள்ளது. எதீனினுள் ஒவ்வொரு காபன் அணுவும் sp^2 கலப்பிற்குட்பட்டதாகும். அத்துடன் இம் மூன்று ஒரேமாதிரியான (equivalent) / சமமான sp^2 கலப்பு ஓபிற்றல்களும் ஒரே தளத்திலும் சமபக்க முக்கோணியின் மூன்று உச்சிகளை நோக்கிய வண்ணம் இருக்கும் (ஒரு 2.5). கலப்பிலீடுபடாத p - ஓபிற்றல் இத்தளத்திற்குச் செங்குத்தாக (90^0) இருக்கும்.



உரு 2.5 காபன் அணுவின் sp^2 கலப்பு ஓபிற்றல்களினதும் கலப்பிலீடுபடாத p - ஓபிற்றலினதும் வடிவமும் ஒழுங்கமைப்பும்

$2s$ ஓபிற்றலுடன் இரு $2p$ ஓபிற்றல்கள் கலப்பிலீடுபடுவதால் மூன்று sp^2 கலப்பு ஓபிற்றல்கள் உருவாக்கப்படுகின்றன. கலப்பிலீடுபடாத p - ஓபிற்றல் விடுவிக்கப்படும் (உரு 2.6).

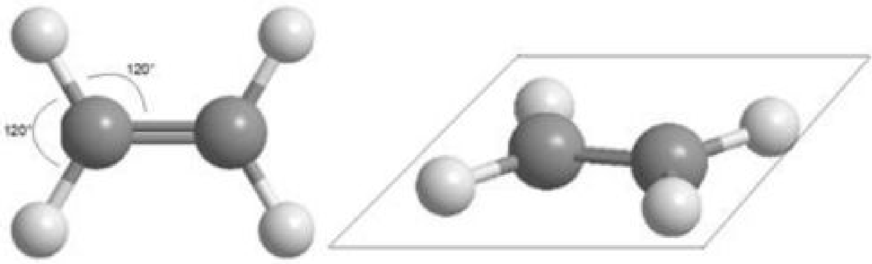


உரு 2.6 எதீனிலுள்ள C அணுவின் sp^2 கலப்பாக்கத்தை வரைபட மூலம் எடுத்துக் காட்டல்

எதீனில் ஒவ்வொரு C அணுவும் இரு sp^2 கலப்பு ஓபிற்றல்களைப் பயன்படுத்தி இரு C–H பிணைப்புக்களை உருவாக்கும். ஒவ்வொரு C அணுவிலும் மீதியாகவுள்ள sp^2 கலப்பு ஓபிற்றலைப் பயன்படுத்தி நேர்கோட்டு மேற்பொருந்துகையினால் காபன் - காபன் ό - பிணைப்பு உருவாக்கப் படுகின்றது. ஒவ்வொரு காபன் அணுவிலும் கலப்பிலீடுபடாத p - ஓபிற்றல் ஒன்றுக்கொன்று சமாந்தரமாக இருக்கும். அவை பக்கவாட்டு மேற்பொருந்துகையினால் மற்றுமொரு காபன் - காபன் பிணைப்பை உருவாக்கும். ஓபிற்றல்களின் பக்கவாட்டு மேற்பொருந்துகையினால் உருவாக்கப்படும் இப்பிணைப்பு π - பிணைப்பு என்று அழைக்கப்படும். எல்லா அற்கீன்களும் ஒரு ό - பிணைப்பையும் ஒரு π - பிணைப்பையும் உடைய காபன் - காபன் இரட்டைப் பிணைப்பைக் கொண்டுள்ளன. π - பிணைப்பு ό - பிணைப்பிலும் நலிவானது (உரு 2.7).

உரு 2.7 C–C , C–H பிணைப்புக்களை உருவாக்கும் காபன் அணுக்களினதும் ஐதரசன் அணுக்களினதும் ஓபிற்றல்களின் மேற்பொருந்துகையைக் காட்டும் எதீனின் கட்டமைப்பு

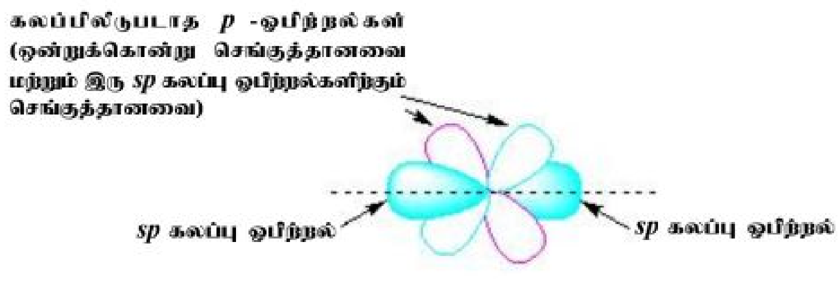
இரட்டைப் பிணைப்பை உருவாக்கும் இரண்டு காபன் அணுக்களும், அவற்றிற்கு இணைக்கப்படும் நான்கு ஐதரசன் அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் இருக்கும். sp^2 கலப்பு காபனிற்கு இணைக்கப்பட்ட எந்த இரு அணுக்களிற்குமிடைப்பட்ட கோணம் 120^0 ஆகும் (உரு 2.8).



உரு 2.8 எதீன் (C_2H_4) மூலக்கூறின் தளமுக்கோணி வடிவம்

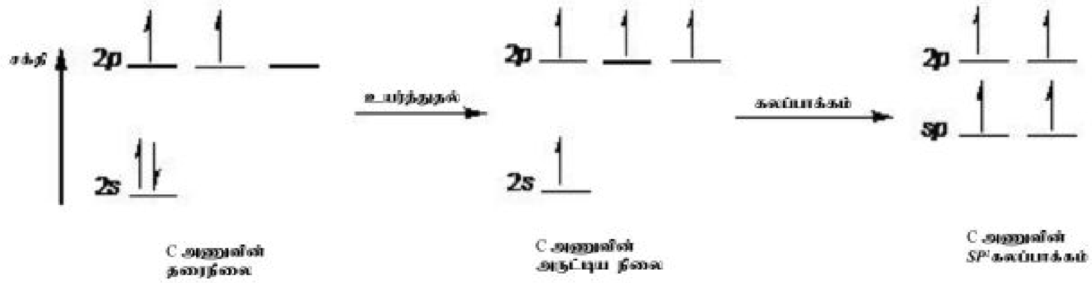
2.1.5 அற்கைன்களின் கட்டமைப்புக்கள்

எதைன் ஒரு எளிய அற்கைனாகும். இது காபன் - காபன் மும்மைப் பிணைப்பைக் கொண்டுள்ளது. எதைனிலுள்ள ஒவ்வொரு காபன் அணுவும் *sp* கலப்பிற்குட்பட்டதாகும். மற்றும் இவ்விரு சமமான *sp* கலப்பு ஓபிற்றல்களும் ஒன்றுக்கொன்று எதிரான திசைகளை நோக்கிய வண்ணம் ஒரே நேர்கோட்டில் இருக்கும் (உரு 2.9). கலப்பிலீடுபடாத இரு *p* - ஓபிற்றல்களும் மற்றும் இரு *sp* கலப்பு ஓபிற்றல்களும் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக (90^0) இருக்கும்.



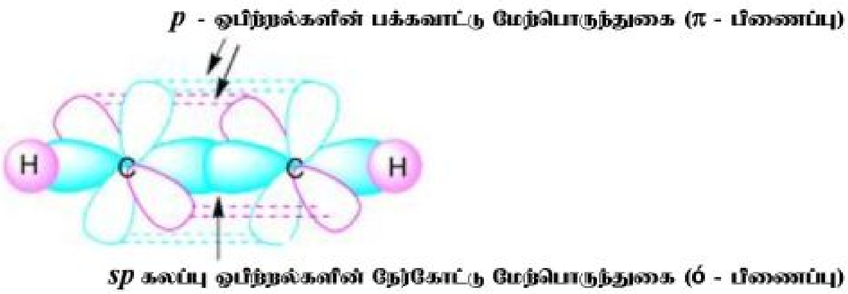
உரு 2.9 காபன் அணுவின் *sp* கலப்பு ஓபிற்றல்களினதும் கலப்பிலீடுபடாத இரு *p* - ஓபிற்றல்களினதும் வடிவமும் ஒழுங்கமைப்பும்

C அணுவின் 2*s* ஓபிற்றலும் ஒரு 2*p* ஓபிற்றலும் கலப்பிற்குட்பட்டு இரு *sp* கலப்பு ஓபிற்றல்களை உருவாக்குகின்றன. கலப்பில் ஈடுபடாமல் இரு 2*p* ஓபிற்றல்கள் விடப்படும் (உரு 2.10).



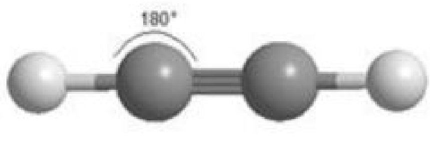
உரு 2.10 எதைனில் காபன் அணுவின் *sp* கலப்பாக்கத்தை வரைபு மூலம் எடுத்துக்காட்டல்

எதைனில் ஒவ்வொரு காபன் அணுவும் ஒரு *sp* கலப்பு ஓபிற்றலைப் பயன்படுத்தி ஒவ்வொரு C–H பிணைப்பை உருவாக்குகிறது. ஒவ்வொரு C அணுவும் மீதியாகவுள்ள *sp* கலப்பு ஓபிற்றலைப் பயன்படுத்தி, நேர்கோட்டு மேற்பொருந்துகையினால் காபன் - காபன் ό - பிணைப்பை உருவாக்கு கிறது. ஒவ்வொரு காபன் அணுவினதும் கலப்பிலீடுபடாத இரு *p* - ஓபிற்றல்களினதும் பக்கவாட்டு மேற்பொருந்துகையினால் மற்றைய இரு காபன் - காபன் பிணைப்புக்கள் உருவாகின்றன (இரு π - பிணைப்புக்கள்). எல்லா அற்கைன்களும் ஒரு ό - பிணைப்பையும் இரு π - பிணைப்புக் களையுமுடைய காபன் - காபன் மும்மைப் பிணைப்புக்களைக் கொண்டுள்ளன (உரு 2.11).



உரு 2.11 காபன் அணுக்களின் ஓபிற்றல்களின் மேற்பொருந்துகையினால் உருவாக்கப்படும் C–C மற்றும் C–H பிணைப்புக்களைக் காட்டும் எதைனின் கட்டமைப்பு

எதைனில் மும்மைப் பிணைப்பை உருவாக்கப் பயன்படுத்தப்படும் இரு காபன் அணுக்களும், அவற்றிற்கு நேரடியாக இணைக்கப்படும் இரு ஐதரசன் அணுக்களும் ஒரே நேர்கோட்டில் இருக்கும் *sp* கலப்பு, காபன் அணுவிற்கு இணைக்கப்படும் இரு அணுக்களுக்கிடையிலான கோணம் 180^0 (உரு 2.12).



உரு 2.12 எதைன் (C_2H_2) மூலக்கூறின் நேர்கோட்டு வடிவம்

2.2 கட்டமைப்புக்களின் அடிப்படையில் அற்கேன்கள், அற்கீன்கள் மற்றும் அற்கைன்களின் இரசாயனத் தாக்கங்கள்

சேதனத் தாக்கங்களின்போது பிணைப்பு உடைதல்

எந்தச் சேதனத் தாக்கமும் பங்கீட்டுப் பிணைப்புக்கள் உடைதலுடனும் உண்டாதலுடனும் நிகழ்கிறது. பிணைப்பு உடைதல் இரு வெவ்வேறு வழிகளில் நடைபெறலாம்.

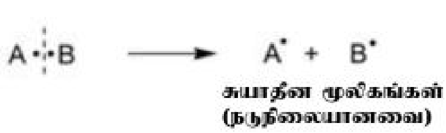
(i) பல்லினப் பிளவு

பல்லினப் பிளவில் பிணைப்பில் ஈடுபடும் இரு இலத்திரன்களும் இரு அணுக்களில் ஒரு அணுவில் தொடர்ந்து இருக்கும் (மின்னெதிர்த்தன்மை கூடிய அணு). இதன் விளைவாக நேர் ஏற்றமுள்ள துணிக்கைகளும் (கற்றயன்) மறை ஏற்றமுள்ள (அனயன்) துணிக்கைகளும் உண்டாக்கின்றன.

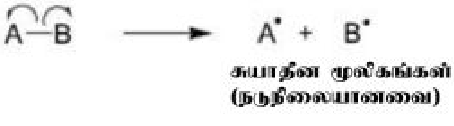
தாக்கப் பொறிமுறைகளை எழுதும் பொழுது பல்லினப் பிளவு வளைந்த அம்புக்குறியினால் காட்டப்படுகிறது. இது ஒரு சோடி இலத்திரன்களின் அசைவைச் சுட்டிக் காட்டுகின்றது.

(ii) ஓரினப் பிளவு

ஓரினப் பிளவில் பிணைப்பிலீடுபடும் இரு இலத்திரன்களும் சமமாகப் பிரிக்கப்படும். அதன் காரணமாக ஒவ்வொரு இலத்திரனும் ஒவ்வொரு அணுவில் தொடர்ந்து காணப்படுகின்றது. இதன் விளைவாக ஒரு சோடியற்ற இலத்திரனைக் கொண்டுள்ள இரு நடுநிலையான துணிக்கைகள் உண்டாகும். இவ்வாறான துணிக்கைகள் சுயாதீன மூலிகங்கள் என அழைக்கப்படும்.



தாக்கப் பொறிமுறைகளை எழுதும் பொழுது ஓரினப் பிளவு ஒரு சோடி தூண்டில்களினால் (மீன்பிடிக்க உபயோகிக்கும் கொக்கி) காட்டப்படுகின்றது. ஒவ்வொரு தூண்டிலும் ஒரு தனி இலத்திரனின் அசைவைக் குறித்துக் காட்டுகிறது / சுட்டிக் காட்டுகிறது.



2.2.1 அற்கேன்களின் தாக்கங்கள்

அற்கேன்களில் எல்லாப் பிணைப்புக்களும் C–C அல்லது C–H பிணைப்புக்களாகும். C–C மற்றும் C–H பிணைப்புக்களின் முனைவுத் தன்மை குறைவாகையால், அற்கேன் உயர் நேரேற்றமுடைய (இலத்திரன் குறை) அல்லது மறை ஏற்றமுடைய (இலத்திரன் செறிவு) அணுக்களைக் கொண்டிருக்காது. எனவே அவை சாதாரண முனைவுச் சோதனைப் பொருட்களான OH^-, CN^-, H^+ என்பனவற்றுடன் சாதாரண நிபந்தனைகளில் (normal conditions) தாக்கமடைய மாட்டாதன.

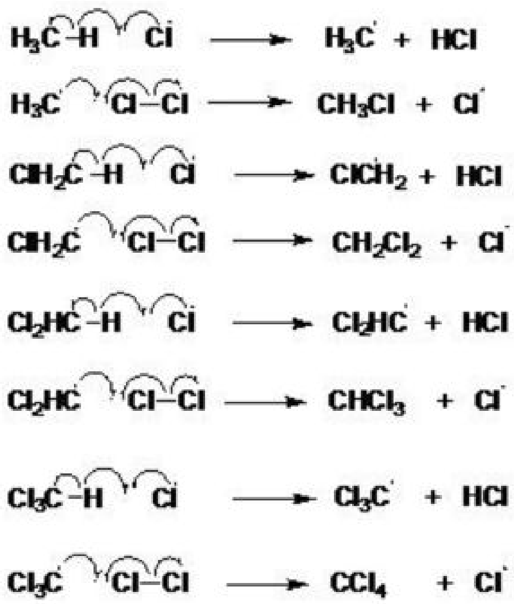
2.2.1.1 அற்கேன்களின் குளோரீனேற்றம்

அற்கேன்கள் சாதாரண முனைவுச் சோதனைப் பொருட்களுடன் தாக்கமடையாவிடினும், அவை சுயாதீன மூலிகங்களுடன் C–H பிணைப்புக்களின் ஓரினப் பிளவினால் தாக்கமடையும் போக்குடையன. உதாரணமாக அற்கேன்கள் சோதனைப் பொருட்களான குளோரீன் மற்றும் புரோமீன் சுயாதீன மூலிகங்களுடன் ($\dot{Cl}$, $\dot{Br}$) தாக்கமடைவன. இச் சுயாதீன மூலிகங்கள் Cl_2 மற்றும் Br_2 இன் ஓரினப் பிளவினால் உருவாக்கப்படுவன. Cl_2 அல்லது Br_2 உடன் uv கதிர்வீச்சினால் அதனை அடைய முடிகிறது. எனவே மீதேன் uv கதிரின் முன்னிலையில் Cl_2 உடன் தாக்க மடைந்து குளோரோமீதேன் CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 கலவையைக் கொடுக்கும். இவ் விளைவுகள் தொடர்ச்சியான (இடைவிடாத) தாக்கங்களினால் உருவாக்கப்படும். இங்கு ஒரு தாக்கத்தின் விளைவு தொடர்ச்சியான தாக்கத்தில் அடுத்தடுத்த தாக்கங்களின் தொடக்கப் பொருளாகும். இவ்வாறான தாக்கங்கள் சங்கிலித் தாக்கங்கள் என அழைக்கப்படும்.

தாக்கத்தின் பொறிமுறை கீழே தரப்பட்டுள்ளது. இரு குளோரீன் அணுக்களிற்கிடையிலான பங்கீட்டுப் பிணைப்பின் ஓரினப் பிளவால் குளோரீன் சுயாதீன மூலிகங்கள் உருவாகுதல் இத்தாக்கத்தின் முதல் படியாகும். இது சங்கிலிக்குரிய தொடக்கப்படி என்று அழைக்கப்படுகிறது.

சங்கிலிக்குரிய தொடக்கப் படி

குளோரீன் சுயாதீன மூலிகம் மெதேனுடன் தாக்கமடைந்து மீதைல் சுயாதீன மூலிகத்தை உருவாக்கும் ($^\bullet CH_3$). இம் மீதைல் சுயாதீன மூலிகம் மற்றொரு குளோரீன் (Cl_2) மூலக்கூறுடன் தாக்கமடைந்து CH_3Cl ஐயும் $Cl^\bullet$ ஐயும் கொடுக்கும். இப்படியில் உருவாக்கப்படும் குளோரீன் சுயாதீன மூலிகம் CH_4 மூலக்கூறுடன் அல்லது CH_3Cl மூலக்கூறுடன் தாக்கமடைந்து கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள தொடர்த் தாக்கங்களில் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு அவற்றிற்குரிய காபன் சுயாதீன மூலிகங்களை உருவாக்கும்.

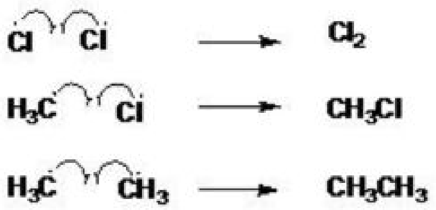


சங்கிலி விருத்தியாக்கற் படிகள்

சங்கிலி விருத்தியாக்கற் படிகள்

இப்படிகள் சங்கிலிக்குரிய விருத்தியாக்கற் படிகள் என்று அழைக்கப்படும். இச் சங்கிலிக்குரிய விருத்தியாக்கற் படிகளில் சுயாதீன மூலிகங்கள் பயன்படுத்தப்படும் அல்லது உருவாக்கப்படும். எனவே CH_4 இலுள்ள எல்லா H அணுக்களும் Cl இனால் பிரதியீடு செய்யப்படும் வரை தாக்கத் தொடர் நிறுத்தப்படாமல் தொடர்ந்து நடைபெறும். மெதேனின் சுயாதீன மூலிக குளோரீனேற்றத்தில், இத்தாக்கத் தொடரில் உருவாக்கப்படும் காபன் சுயாதீன மூலிகங்கள் தாக்கக்கூடிய இடைநிலைகள் என்று அழைக்கப்படும்.

சங்கிலி முடிவாக்கத் தாக்கங்களின் மூலம் சங்கிலித் தாக்கம் நிறுத்தப்படலாம். சங்கிலித் தாக்கங்களின் பொழுது அனேக சங்கிலி முடிவாக்கல் தாக்கங்கள் நடைபெறலாம். இச் சங்கிலி முடிவாக்கல் தாக்கங்களில் சுயாதீன மூலிகங்கள் பயன்படுத்தப்படும். ஆனால் உருவாக்கப்படுவதில்லை. ஒரு சில சங்கிலி முடிவாக்கல் தாக்கங்கள் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளன.



சங்கிலி முடிவாக்கல் படிகள்

அற்கேன்களின் சுயாதீன மூலிக குளோரீனேற்றத்தில் (மற்றும் புரோமீனேற்றம்) விளைவுகளின் கலவை பெறப்படும். ஆய்வுசாலையில் குளோரோ அல்லது புரோமோ ஐதரோகாபன்களின் தொகுப்பின் பயன்பாடு மட்டுப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

2.2.2 அற்கீன்களின் தாக்கங்கள்

அற்கீன்களின் தாக்கங்கள் காபன் - காபன் இரட்டைப் பிணைப்பில் நடைபெறும். காபன் - காபன் இரட்டைப் பிணைப்பு ஒரு σ - பிணைப்பாலும் மற்றும் ஒரு π - பிணைப்பாலும் உண்டாக்கப்பட்டுள்ளது. அற்கீனில் காபன் - காபன் σ - பிணைப்பின் தளத்திற்கு மேலாகவும் கீழாகவும் π - இலத்திரன் முகில் உள்ளதால் அற்கீனின் இரட்டைப் பிணைப்பானது இலத்திரன் செறிவு கூடிய இடமாகும். எனவே இது ஒரு சோடி இலத்திரன்களை ஏற்கக்கூடிய துணிக்கைகளைக் கவரக்கூடியதாகும். இவ்வாறான துணிக்கைகள் இலத்திரன் குறை துணிக்கைகளாகும். அத்துடன் இவை இலத்திரனாடிகள் என்றும் அறியப்படும்.

இரட்டைப் பிணைப்புடைய C அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் மூன்று அணுக்களுடன் மாத்திரம் பிணைப்பை ஏற்படுத்துவதால், அவை நிரம்பாதவை ஆகும். எனவே தாக்கத்தின்போது இன்னுமொரு அணு இவ்விரு காபன் அணுக்களில் ஒவ்வொன்றுடனும் இணைக்கப்படலாம். எனவே இவ்வாறான அற்கீன்களின் தாக்கங்கள் இலத்திரனாட்டக் கூட்டல் தாக்கங்களாகும்.

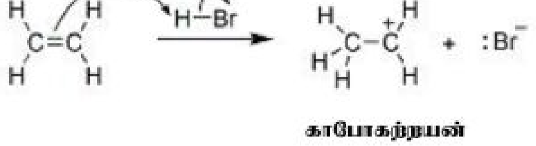
2.2.2.1 ஐதரசன் ஏலைட்டுக்களைச் சேர்த்தல் (HCl, HBr, HI)

ஐதரசன் ஏலைட்டு மூலக்கூறின் இலத்திரன் குறைவாக உள்ள முனைவு ஐதரசனாகும் (உதாரணம்:- $H^{\delta+}– Br^{\delta-}$). இது இலத்திரனாடியாகத் தொழிற்பட்டு ஆரம்பத்தில் இரட்டைப் பிணைப்புடன் தாக்கமடையும். தாக்கத்தின்போது H-Br பிணைப்பு உடைந்து Br^- ஐ விடுவிக்கும். எனவே ஐதரசன் H+ ஆகத் தாக்கி π - பிணைப்பிலிருந்து இரு இலத்திரன்களைப் பயன்படுத்தி காபனுடன் பிணைப்பை உண்டாக்கும்.

இவ்வாறான இலத்திரனாட்டக் கூட்டல் தாக்கங்களில் இடைநிலையாக காபோ கற்றயன்கள் உண்டாகும். *(காபோகற்றயன்கள் இலத்திரன் குறைவான நேரேற்றமுடைய மூன்று வலுவளவுள்ள காபன் துணிக்கைகளாகும்).*

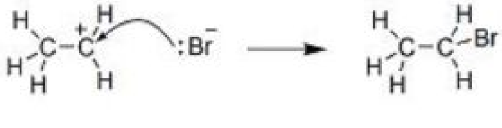
எதீனுடன் HBr இன் கூட்டல் தாக்கத்திற்கான பொறிமுறையைக் கருதுக. இத்தாக்கம் இரு படிகளில் முன்னெடுத்துச் செல்லப்படும்.

படி 1:



காபோகற்றயன்

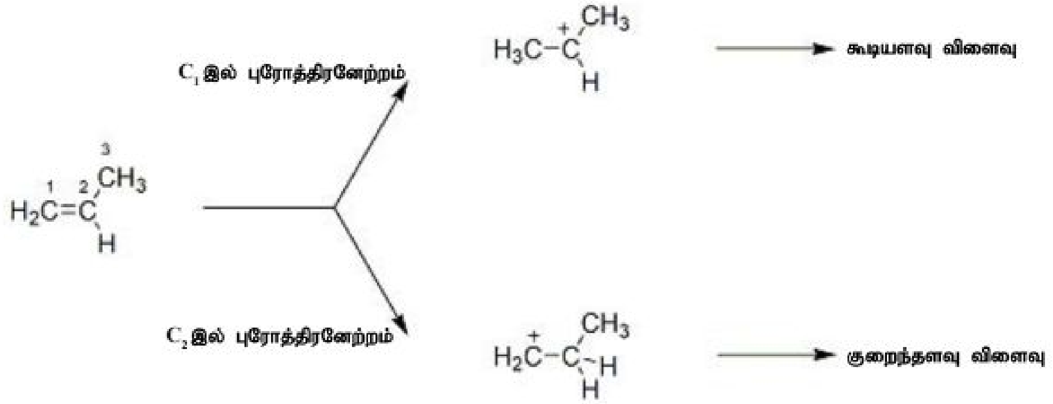
படி 2:



நேரேற்றமுடைய காபனிற்கு இணைக்கப்படும் ஐதரசன் அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப காபோகற்றயன்கள் முதல், வழி மற்றும் புடை காபோகற்றயன்கள் என வகைப்படுத்தப்படும்.

காபோகற்றயன்களின் உறுதியின் ஒழுங்கு பின்வருமாறு கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது.

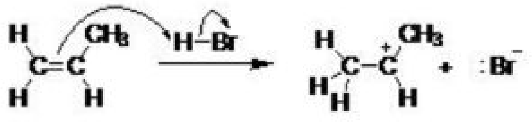
காபோகற்றயன்களின் நேரேற்றமுடைய காபனிற்கு இணைக்கப்படும் அற்கைல் கூட்டங்கள் அதிகரிக்கும்போது காபோகற்றயன்களின் உறுதி அதிகரிக்கிறது. இதற்கான காரணம் நேரேற்ற முடைய காபனிற்கு இணைக்கப்பட்ட அற்கைல் கூட்டங்கள் இலத்திரன்களை C–C பிணைப்பு மூலம் நேரேற்றமுடைய காபனிற்கு தள்ளுவதாலாகும். இதன் விளைவாக நேரேற்றம் நடுநிலைப் படுத்தப்படுவதால் அயன் (காபோகற்றயன்) உறுதியாக்கப்படும். சமச்சீரற்ற அற்கீன்கள் ஐதரசன் ஏலைட்டுக்களுடன் இலத்திரனாட்டக் கூட்டல் தாக்கத்தில் ஈடுபடும்போது இலத்திரனாடி (H^+) பிணைப்பை ஏற்படுத்திய பின்பு இரு வெவ்வேறான காபோகற்றயன்கள் உருவாக்கப்படலாம். இவ்விரு காபோகற்றயன்களில் உறுதி கூடியது இலகுவாக உருவாகும். உதாரணமாக புரொப்பீன் HBr கூட்டல் தாக்கத்தைக் கருதுக.



இலத்திரனாடி மிக கூடியளவு ஐதரசன் அணுக்கள் இணைக்கப்பட்ட காபன் அணுவுடன் இணையும் போது மிக உறுதியான காபோகற்றயன் பெறப்படுகிறது. இது மார்க்கோனிக்கோவின் (Markovnikov's rule) விதிக்கான விளக்கமாகும். இது கூறுவது சமச்சீரற்ற அற்கீன்களுடன் ஒரு புரோத்திக் அமிலம் (HX) சேர்க்கப்பட்டால் H மிக கூடியளவு ஐதரசன் அணுக்கள் இணைக்கப்பட்ட காபனுடன் சேரும்.

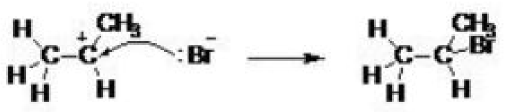
புரொப்பீனுடன் HBr இன் கூட்டல் தாக்கத்திற்கான பொறிமுறை பின்வருமாறு காட்டப்பட்டுள்ளது.

படி 1:



மிக உறுதியான காபோகற்றயன்

படி 2:



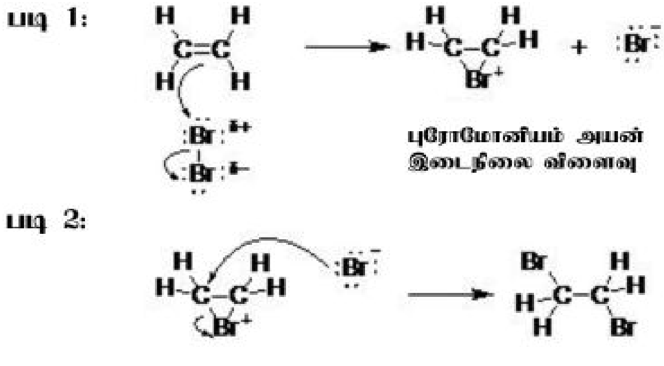
தாக்க ஊடகத்தில் பரஒட்சைட்டுக்கள் உள்ளபோது இவ்விதிக்கு (anti-Markovnikov addition) முரணாக ஐதரசன் புரோமைட் சேரும். (அதாவது H, குறைந்தளவு ஐதரசன் அணுக்கள் இணைக்கப்பட்ட C உடன் சேரும்). பரஒட்சைட்டுக்கள் முன்னிலையில் ஐதரசன் புரோமைட்டிற்கும் அற்கீன்களுக்குமான தாக்கமானது மேலே விபரிக்கப்பட்டுள்ளவாறு அயன் பொறிமுறை அல்லாது சுயாதீன மூலிகப் பொறிமுறை மூலம் நடைபெறுவது இதற்கான காரணமாகிறது. *இத்தாக்கத்திற்கான பொறிமுறைக்குரிய விபரிப்பு எதிர்பார்க்கப்படவில்லை.* பரஒட்சைட்டு முன்னிலையில் HCl மற்றும் HI சேர்க்கப்படுவதற்கான திசை மாற்றமடையவில்லை என்பதைக் குறிப்பிட வேண்டும்.

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{(பரஒட்சைட்டு)}]{RO-OR} CH_3CH_2CH_2Br$$

2.2.2.2 அற்கீன்களுக்குள் புரோமீனைச் சேர்த்தல்

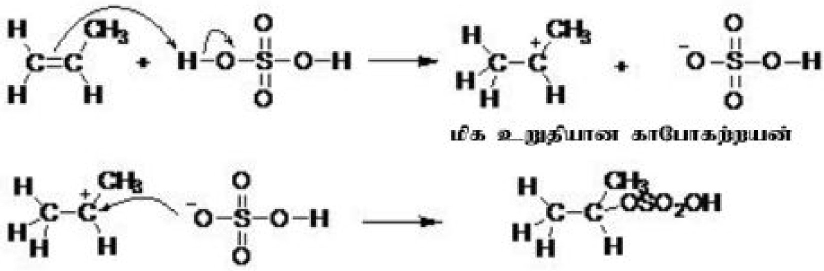
புரோமீன் முனைவாக்கமற்ற மூலக்கூறு. ஆனால் அற்கீன்களுடனான தாக்கத்தின்போது முனைவுத் தன்மை தூண்டப்படுகிறது. புரோமீன் மூலக்கூறானது இலத்திரன் செறிவுடைய இரட்டைப் பிணைப்பை அணுகும்போது, இரு முனைவு தூண்டப்பட்டு π - பிணைப்பிற்கு அருகிலுள்ள Br அணுப் பகுதி நேரேற்றத்தைக் கொண்டிருக்கிறது. தாக்கத்தின் முதல் படியில் இவ் Br அணு (நேர்த்தாக்கமுடைய) இரட்டைப் பிணைப்புடன் தாக்கமடைந்து புரோமோனியம் அயனை உருவாக்கும். இது Br இல் நேரேற்றத்தைக் கொண்டுள்ள மூன்று அணுக்களையுடைய சக்கர இடைநிலையாகும். மற்றும் Br^- உம் உருவாகும். தாக்கத்தின் இரண்டாவது படியில் புரோமைட்டு அயன் Br^- கருநாடியாகத் தொழிற்பட்டு, Br^+ இற்கு இணைக்கப்பட்ட C அணுக்களில் ஒன்றுடன் பிணைப்பை உண்டாக்குகிறது. Br^+ உடன் உருவாக்கப்பட்ட காபன் அணுவின் பிணைப்பு இப்படியின்போது உடைக்கப்பட்டு மீண்டும் திறந்த சங்கிலிச் சேர்வை பெறப்படும்.

பொறிமுறை பின்வருமாறு:



2.2.2.3 சல்பூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தலும் கூட்டல் விளைவின் நீர்ப்பகுப்பும்

அற்கீன்கள் குளிர் செறிந்த சல்பூரிக் அமிலத்துடன் தாக்கமடைந்து அற்கைல் ஐதரசன் சல்பேற்றை உருவாக்கும். இத் தாக்கம் இலத்திரனாட்டக் கூட்டல் தாக்கமாகும். அத்துடன் HBr இன் கூட்டல் தாக்கம் மாதிரி காபோகற்றயன் இடைநிலை மூலம் இத்தாக்கம் முன்னெடுத்துச் செல்லப்படும்.



இத்தாக்கமானது வாயுநிலை அற்கீனை குளிர் செறிந்த சல்பூரிக் அமிலத்தினூடாகச் செலுத்துவதன் மூலம் அல்லது திரவ அற்கீனை குளிர் செறிந்த சல்பூரிக் அமிலத்துடன் கலக்குவதன் மூலம் நிறைவேற்றப்படும். அற்கைல் ஐதரசன் சல்பேற்றுக் கரைசலை நீருடன் ஐதாக்கி வெப்பமேற்றினால், அவை நீர்ப்பகுப்பிலீடுபட்டு ஆரம்ப அற்கைல் ஐதரசன் சல்பேற்றிலுள்ள அதே அற்கைல் கூட்டத்தைக் கொண்டுள்ள அற்ககோலைக் கொடுக்கும்.

இத்தாக்கத்திற்கான சில உதாரணங்களைக் கருதுக.

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{செறி. } H_2SO_4} CH_3CH_2OSO_3H \xrightarrow[\text{வெப்பம்}]{H^+/H_2O} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{செறி. } H_2SO_4} CH_3CH(OSO_3H)CH_3 \xrightarrow[\text{வெப்பம்}]{H^+/H_2O} CH_3CH(OH)CH_3$$

$$CH_3C(CH_3){=}CH_2 \xrightarrow{\text{செறி. } H_2SO_4} CH_3C(CH_3)(OSO_3H)CH_3 \xrightarrow[\text{வெப்பம்}]{H^+/H_2O} CH_3C(CH_3)(OH)CH_3$$

இத்தொடர் வரிசைத் தாக்கங்களின் இறுதி விளைவு அற்ககோலாக இருப்பதைக் காணலாம். இதனை மார்க்கோனிக்கோ விதிப்படி அற்கீனிற்குள் நீரைச் சேர்ப்பதன் மூலம் பெறலாம். அற்கீனிற்கு ஐதான சல்பூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் நீரைச் சேர்ப்பதன் மூலம் இதே விளைவுகளைப் பெறலாம். எனினும் எதீனிற்குள் நேரடியாக நீரைச் சேர்ப்பதன் மூலம் எதனோலைத் தயாரித்தல் ஆய்வுசாலை நிபந்தனைகளில் கடினமாகும்.

2.2.2.4 ஊக்கிக்குரிய ஐதரசனின் கூட்டல் (ஐதரசனேற்றம்)

அற்கீன்கள் நுண்தூளாக்கப்பட்ட Pt அல்லது Pd அல்லது Ni ஊக்கி முன்னிலையில் ஐதரசனுடன் தாக்கமடைந்து அற்கேன்களைக் கொடுக்கும்.

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{நுண்தூளாக்கப்பட்ட Pt அல்லது Pd அல்லது Ni}]{H_2} CH_3CH_2CH_3$$

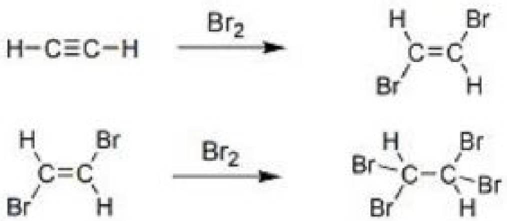
2.2.2.5 அற்கீன்களுடன் ஐதான குளிர் கார $KMnO_4$ இன் தாக்கங்கள்

அற்கீன்கள் ஐதான குளிர் கார $KMnO_4$ உடன் தாக்கமடைந்து இரு ஓல்களை (கிளைக்கோல்கள்) உருவாக்கும். இத்தாக்கம் நடைபெறும்போது பரமங்கனேற்றின் ஊதா நிறம் அகற்றப்பட்டு கபில நிற MnO_2 வீழ்படிவு பெறப்படும். இத்தாக்கம் நிரம்பாத் தன்மையை பரிசோதிப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் (காபன் - காபன் இரட்டைப் பிணைப்புக்கள், மும்மைப் பிணைப்புக்கள்). இது நிரம்பாத் தன்மைக்குரிய பேயரின் பரிசோதனை எனப் பெயரிடப்பட்டுள்ளது. எனினும் இலகுவில் ஒட்சியேற்றமடையக்கூடிய பதார்த்தங்களான அல்டிகைட்டுக்கள் போன்றவை இப் பரிசோதனைக்கு விடையளிக்கும்.

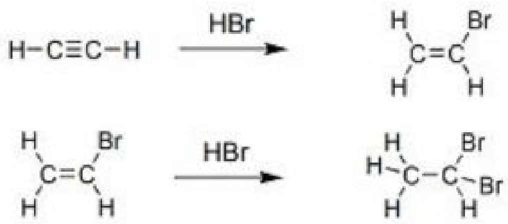
2.2.3 அற்கைன்களின் தாக்கங்கள்

அற்கைன்கள் ஒரு ó - பிணைப்பையும் இரு π - பிணைப்புக்களையுமுடைய காபன் - காபன் மும்மைப் பிணைப்புக்களைக் கொண்டுள்ளன. அற்கீன்களுடன் தாக்கமடைந்த சோதனைப் பொருட்களுடன் அற்கைன்களும் இலத்திர நாட்ட கூட்டல் தாக்கத்தில் ஈடுபடுக்கூடியன. இரு π - பிணைப்புக்களும் ஒவ்வொன்றாகத் தனித்தனியாகத் தாக்கமடையக்கூடியன.

2.2.3.1 புரோமீனைச் சேர்த்தல்

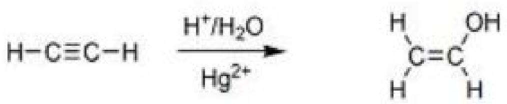


2.2.3.2 ஐதரசன் ஏலைட்டுக்களைச் சேர்த்தல்



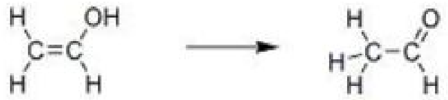
2.2.3.3 நீரைச் சேர்த்தல்

அற்கைன்கள் Hg^{2+}, ஐதான H_2SO_4 முன்னிலையில் ஒரு மூலக்கூறு நீருடன் தாக்கமடைந்து ஈனோலைக் கொடுக்கும். காபன் - காபன் இரட்டைப் பிணைப்பிலுள்ள காபன் அணுவிற்கு இணைக்கப்பட்ட OH கூட்டத்தைக் கொண்டுள்ள மூலக்கூறு ஈனோல் என்று அறியப்படும்.



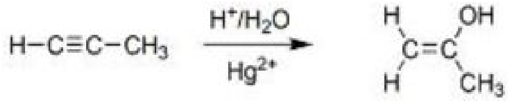
(ஈனோல்)

ஈனோல்கள் உறுதியற்றவை. அத்துடன் உடனடியாக மிக உறுதியான கீற்றோ அமைப்பிற்கு மறுசீராக்கப்படும் (அல்டிகைட்டுக்கள் அல்லது கீற்றோன்கள்).

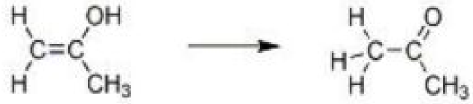


அல்டிகைட்டுக்கள்
(கீற்றோ சேர்வை, ஏனையவை)

அற்கைன்களிற்கும் நீரிற்குமான கூட்டல் தாக்கம் மார்க்கோனிக்கோ விதிக்கு அமைய நடைபெறுவதைப் புரொப்பைன் தாக்கத்தின் மூலம் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது.



(ஈனோல்)



கீற்றோன் (கீற்றோ சேர்வை)

2.2.3.4 ஊக்கி முன்னிலையில் ஐதரசனைச் சேர்த்தல் (ஐதரனேற்றம்)

அற்கைன்கள் ஐதரசனுடன் Pt அல்லது Pd அல்லது Ni போன்ற ஊக்கி முன்னிலையில் தாக்கமடைந்து அற்கேன்களைக் கொடுக்கும்.

$$HC\equiv CH \xrightarrow{H_2/Pd} H_3C-CH_3$$

இத்தாக்கத்தின்போது தாக்க நிபந்தனைகளின் கீழ் அற்கைன் முதலில் அற்கீனாகத் தாழ்த்தப்பட்டு இது மேலும் அற்கேனாகத் தாழ்த்தப்படும். தாக்குதிறன் குறைந்த ஊக்கியைப் பயன்படுத்தி அற்கீன் நிலையில் (stage) நிற்பாட்டலாம். கியூனலினால் (quinoline) (நச்சுப்படுத்தப்பட்ட) ஏவலகற்றப்பட்ட $BaSO_4$ இல் படியப்பட்ட Pd ஊக்கி அதிகமாக அடிக்கடி பயன்படுத்தப்படும்.

$$HC\equiv CH \xrightarrow[\text{குயினலீன்}]{H_2/Pd\text{-}BaSO_4} H_2C=CH_2$$

2.2.4 முடிவிடத்தில் ஐதரசனைக் கொண்டுள்ள அற்கைன்களின் அமிலத்தன்மை

மும்மைப் பிணைப்பு காபன் அணுக்கள் *sp* கலப்பிற்குட்பட்டதாகும். மும்மைப் பிணைப்புக் காபனில் ஈடுபட்டுள்ள C-H பிணைப்பானது காபன் அணுவின் *sp* கலப்பு ஓபிற்றலும் H இன் *s*-ஓபிற்றலும் நேர்கோட்டு மேற்பொருந்துகைக்குட்பட்டு உருவாக்கப்படும். *sp* கலப்பு ஓபிற்றலானது sp^2 அல்லது sp^3 கலப்பு ஓபிற்றல்களிலும் கூடியளவு *s* இயல்பைக் (50% *s*- இயல்பு) கொண்டுள்ள தால் அற்கைன்களிலுள்ள C-H பிணைப்பிலுள்ள பிணைப்பு இலத்திரன்கள் $(C\equiv C-H)$ அற்கீன்கள் மற்றும் அற்கேனிலுள்ள C-H பிணைப்பிலுள்ள பிணைப்பு இலத்திரன்களிலும் பார்க்கக் காபன் அணுவின் கருவிற்குக் கிட்டவாகக் காணப்படும். எனவே மும்மைப் பிணைப்புக் காபனிற்கு இணைக்கப்பட்ட H இன் அமில இயல்பானது அற்கீன்கள் மற்றும் அற்கேன்களிலுள்ள

C-H பிணைப்பின் H இலும் கூடவாகும். எனினும் அற்கைன்களிற்கு இணைக்கப்பட்ட முடிவு நிலை H இன் அமில இயல்பு நீர் மற்றும் அற்ககோல்களிலும் குறைவாகும்.

அற்கைன்களிலுள்ள முடிவுநிலை H ஆனது H^+ மாதிரி வன்மூலங்களான $NaNH_2$ மற்றும் தாக்கு திறனுடைய உலோகங்களான Na என்பவற்றுடன் தாக்கமடையக்கூடியது. விளைவாக வுள்ள அசற்றிலைட்டு அனயன் உறுதியானது. ஏனெனில் பிணைப்பிலீடுபடாத இரு இலத்திரன் களும் (எதிரேற்றமுடையது) காபன் கருவிற்கு (நேரேற்றம்) அருகிலுள்ளதாகும்.

$$H_3C-C\equiv C-H \xrightarrow{Na} H_3C-C\equiv C^- Na^+ + H_2$$

$$H_3C-C\equiv C-H \xrightarrow{NaNH_2} H_3C-C\equiv C^- Na^+ + NH_3$$

முடிவுநிலையில் H ஐக் கொண்டுள்ள அற்கைன்கள் $(-C\equiv C-H)$ சில பாரமான உலோக அயன்களான Ag^+ மற்றும் Cu^+ உடன் தாக்கமடைந்து நீரில் கரையாத உலோக அற்றிலைட்டைக் கொடுக்கின்றன. இவ்விரு தாக்கங்களும் முடிவுநிலை H ஐக் கொண்டுள்ள அற்கைன்களை இனம் காணப் பயன்படுத்தப்படலாம்.

$$H_3C-C\equiv C-H \xrightarrow{NH_3/Cu_2Cl_2} H_3C-C\equiv C-Cu\downarrow$$

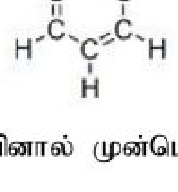
$$H_3C-C\equiv C-H \xrightarrow{NH_3/AgNO_3} H_3C-C\equiv C-Ag\downarrow$$

2.3 பென்சீனின் பிணைப்பின் இயல்பு

பென்சீனின் மூலக்கூற்றுச் சூத்திரம் C_6H_6 ஆகும். எனவே இது ஒரு நிரம்பாத சேர்வை என்பதைக் குறிக்கும். சாதாரண நிபந்தனைகளின் கீழ் பென்சீன் நிரம்பாமைக்குரிய பரிசோதனைக்கு விடையளிப்பதில்லை. எனவே அற்கீன் அல்லது அற்கைன் என்பனவற்றின் கட்டமைப்பிற்கு ஒத்த கட்டமைப்பைக் கொண்டிருக்காது.

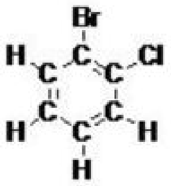
2.3.1 பென்சீனின் கட்டமைப்பு

கெக்குலே பென்சீனிற்கு முன்மொழிந்த கட்டமைப்பானது ஒன்றுவிட்ட ஒன்று, மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புக்களையும் மூன்று ஒற்றைப் பிணைப்புக்களையுமுடைய, காபன் அணுக்களின் ஆறு உறுப்பினர்களையுடைய வளையத்தைக் கொண்டுள்ளதாகும்.

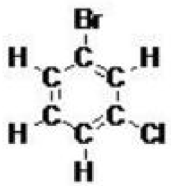


உரு 2.13 1865 இல் கெக்குலேயினால் முன்மொழியப்பட்ட பென்சீனின் கட்டமைப்பு

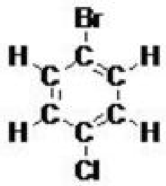
இக் கட்டமைப்பானது அரோமற்றிக் சமபகுதியத்திற்குரிய சேர்வைகளின் தொடர்புகள் சம்பந்தமாகக் கிடைக்கக்கூடிய சான்றுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டது. எந்தவொரு ஒரு பிரதியீட்டுப் பென்சீனிற்கும் (C_6H_5X, X = $-CH_3$, $-C_2H_5$, -OH, -Cl, -Br, -CHO போன்றன) சமபகுதியங்கள் காணப்படாதாகையால் பென்சீனிலுள்ள ஆறு காபன் அணுக்களும் ஒரே மாதிரியானவை (சமமானவை) என்பதைக் குறிக்கும். எனவே பென்சீனின் எந்தவொரு காபன் அணுவில் பிரதியீடும் எப்போதும் ஒரு தனிச் சேர்வையைக் கொடுக்கும். மூன்று சமபகுதிய இரு பிரதியீட்டுப் பென்சீன்கள் உள்ளதாகக் காணப்பட்டுள்ளது. கெக்குலே இக் கட்டமைப்புக்களை 1, 2-இரு பிரதியீடு, 1, 3- இரு பிரதியீடு, 1, 4- இரு பிரதியீடு எனப் பெயரிட்டார் (உரு 2.14). பின்பு இவை ஓதோ, மெற்றா மற்றும் பரா சமபகுதியங்கள் எனப் பெயரிடப்பட்டன.



1, 2-புரோமோகுளோரோபென்சீன் (ஓதோ-புரோமோகுளோரோபென்சீன்)



1, 3-புரோமோகுளோரோபென்சீன் (மெற்றா-புரோமோகுளோரோபென்சீன்)



1, 4-புரோமோகுளோரோபென்சீன் (பரா-புரோமோகுளோரோபென்சீன்)

உரு 2.14 மூன்று சமபகுதிய இரு பிரதியீட்டுப் பென்சீன்கள்

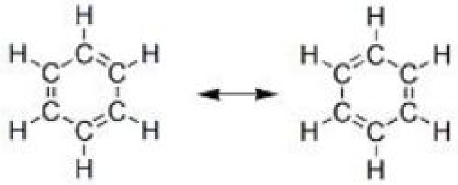
எனினும் இக் கட்டமைப்புக்கள் குறிப்பாகக் காட்டுவது, பிரதியீட்டுக் காபன் ஒற்றைப் பிணைப்பு அல்லது இரட்டைப் பிணைப்பால் வேறுபடுத்தப்படுவதில் தங்கியுள்ளதற்கேற்ப இரு வேறுபட்ட ஓதோ - இரு பிரதியீட்டுப் பென்சீன்கள் சாத்தியமானவை. இதுவரை பென்சீனின் இரு வெவ்வேறான ஓதோ சமபகுதியங்கள் காணப்படாதாகையால், கெக்குலே பென்சீன் மூலக்கூறானது சமநிலையிலுள்ள இரு சமமான கட்டமைப்புக்களால் எடுத்துக் காட்டலாம் என முன்மொழிந்தார் (உரு 2.15). எனவே ஒற்றை மற்றும் இரட்டைப் பிணைப்புக்கள் தொடர்ந்து நிலைகளை தமக்குள்ளே மாற்றி அமைக்கின்றன.

உரு 2.15 முன்மொழியப்பட்ட 1-புரோமோ -2-குளோரோ பென்சீனின் இரு கட்டமைப்புக்களுக்கிடையேயான விரைவான சமநிலை

இம் முன்மொழிவு பென்சீன் இரு சாத்தியமான கட்டமைப்புக்களைக் கொண்டுள்ளது என விளக்குகின்றது. மற்றும் இவை இரண்டும் அறைவெப்பநிலையில் இருக்கின்றன. ஆயினும், பென்சீனிற்கு இவ்விதமான இரு கட்டமைப்புக்கள் தொடர்ந்து இருப்பதற்கான பரிசோதனைச் சான்றுகள் கண்டுபிடிக்கப்படவில்லை.

மேலும், பென்சீனில் அதாவது அடுத்தடுத்த இரு காபன் அணுக்களுக்கிடையிலான பிணைப்பு நீளம் சமமானவை. பென்சீனில் காபன் - காபன் பிணைப்பு நீளம் 1.39×10^{-10} m ஆகும். இது காபன் - காபன் இரட்டைப் பிணைப்பு நீளத்திற்கும் (1.34×10^{-10} m) காபன் - காபன் ஒற்றைப் பிணைப்பு நீளத்திற்கும் (1.54×10^{-10} m) இடைப்பட்டதாகும்.

மேலும் உரு 8.16 இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளவாறு பென்சீனின் கட்டமைப்பானது இரு கட்டமைப்புக்களினதும் பரிவுக் கலப்பாகக் கருதப்பட்டது.

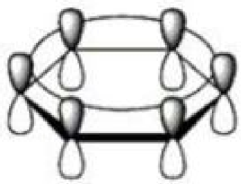


உரு 2.16 பென்சீனின் பரிவுக் கட்டமைப்புக்கள்

வசதிக்காக பென்சீனின் பரிவுக் கட்டமைப்புக்கள் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளவாறு எழுதப்படும்.

பரிவுக் குறியீட்டிற்கும் (இருதலை அம்பு) சமநிலைக் குறியீட்டிற்குமிடையிலான வேறுபாட்டைக் குறிப்பு எடுக்கவும். சமநிலையில் கட்டமைப்புக்களால் காட்டப்படும் சேர்வைகள் உண்மையாக இருக்கின்றன. அதேசமயம் பரிவுக் கலப்பின் எண்ணக்கருவில் கட்டமைப்புக்களால் காட்டப்படும் எந்தவொரு சேர்வையும் உண்மையாக இருப்பதில்லை. உண்மையான மூலக்கூறை எடுத்துக் காட்டுவதற்கான எந்தவொரு முறையும் இல்லாதபடியால் அவை அவ்வாறு வரையப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு பரிவுக் கட்டமைப்பும் சேர்வையின் உண்மையான கட்டமைப்பிற்குப் பங்களிப்புச் செய்கின்றது. அத்துடன் மிக உறுதியான கட்டமைப்பு உண்மையான கட்டமைப்பிற்குக் கூடியளவு பங்களிப்புச் செய்கின்றது. மேலும் பென்சீனின் இரு கட்டமைப்புக்களையும் எடுத்தால், அவை சம உறுதியை உடையன. அத்துடன் சம பங்களிப்பையும் செய்கின்றன.

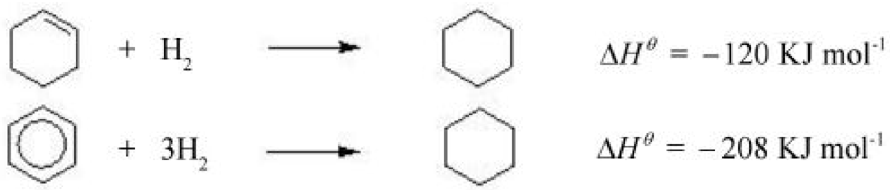
பென்சீனிலுள்ள எல்லாக் காபன் அணுக்களும் sp^2 கலப்பிற்கு உட்பட்டதாகும். மற்றும் ஒவ்வொரு காபன் அணுவும் கலப்பிலீடுபடாத p- ஓபிற்றலைக் கொண்டுள்ளது. இவ் இரு பக்கத்திலுமுள்ள கலப்பிலீடுபடாத p- ஓபிற்றல்கள் மேற்பொருந்துகையில் ஈடுபடக்கூடியன (உரு 2.17). இதனால் சக்கர ஓரிடப்பாடற்ற இலத்திரன் முகிலானது எல்லா ஆறு காபன் அணுக்களுக்கும் பொதுவாக உருவாக்கப்படும். எனவே பென்சீனின் உண்மையான கட்டமைப்பானது கெக்குலேயின் இரு கட்டமைப்புக்களினதும் கலப்பாகும் எனக் கருதப்படும். ஓரிடப்பாடற்ற இலத்திரன்களை உடைய பென்சீனின் உண்மையான கட்டமைப்பானது, கெக்குலேயின் கருதுகோள் முறையிலான மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புக்களையுடைய பென்சீனின் கட்டமைப்பிலும் உறுதியானது. ஓரிடப்பாடுள்ள பிணைப்புக்களைப் பயன்படுத்தி வரையப்பட்ட மரபுமுறையான கட்டமைப்புக்களைப் பயன்படுத்தி, ஓரிடப்பாடற்ற இலத்திரன்களை விபரமாக விளக்குவதற்குப் பரிவின் எண்ணக்கரு பயன்படுத்தப் பட்டது.



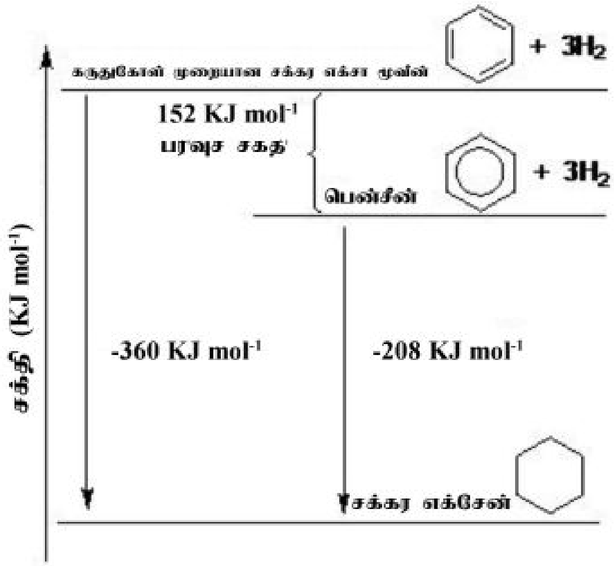
உரு 2.17 பென்சீனில் காபன் அணுக்களின் p - ஓபிற்றல்களின் பக்கவாட்டு மேற்பொருந்துகையினால் உருவாக்கப்படும் சக்கர ஓரிடப்பாடற்ற இலத்திரன் முகில்

2.3.2 பென்சீனின் உறுதித்தன்மை

பென்சீன் மூலக்கூறின் உறுதியை விளக்குவதற்கு நியம ஐதரசனேற்ற வெப்பவுள்ளுறைகளின் தரவுகள் உதவுகின்றன.



சக்கர எக்சீனின் நியம ஐதரசனேற்ற வெப்பவுள்ளுறை (ஒரு இரட்டைப் பிணைப்புடைய ஆறு உறுப்பினர்களையுடைய சக்கர ஐதரோகாபன்) $(\Delta H^{\theta}) - 120\ \text{KJ mol}^{-1}$ ஆனபடியால், அற்கீன்கள் மாதிரி மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புக்களை பென்சீன் கொண்டிருந்தால் நியம ஐதரசனேற்ற வெப்பவுள்ளுறை $(\Delta H^{\theta}) - 3 \times 120\ \text{KJ mol}^{-1}$ ஆக இருக்க வேண்டும். ஆனால் பென்சீனின் நியம ஐதரச னேற்ற வெப்பவுள்ளுறை $(\Delta H^{\theta}) - 208\ \text{KJ mol}^{-1}$ ஆகக் காணப்பட்டது. இது எதிர்பார்க்கப்பட்ட மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புக்களின் ஐதரசனேற்றத்திலும் $-152\ \text{KJ mol}^{-1}$ குறைவாகக் காணப்பட்டது (உரு 2.18). எனவே பென்சீனானது கெக்குலே கட்டமைப்பிலும் $(360 - 208) = 152\ \text{KJ mol}^{-1}$ இற்குச் சமமான பெறுமானத்தால் உறுதியாக்கப்படுகின்றது. மேலும் சக்கர ஓரிடப்பாடற்ற ஆறு பை இலத்திரன்கள் இவ்வுறுதிக்குக் காரணமாகும். மற்றும் இது பென்சீனின் பரிவால் உறுதியாக்கப்படும் சக்தி (அரோமற்றிக் உறுதியாக்கம்) எனக் குறிப்பிடப்படு கின்றது.



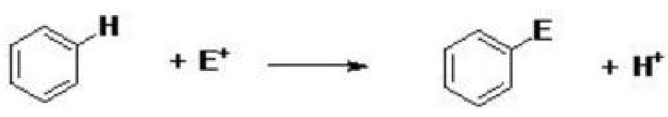
உரு 2.18 பென்சீனினதும் கருதுகோள் முறையான சக்கர எக்சா மூவினதும் நியம ஐதரனேற்ற வெப்பவுள்ளுறைகள்

2.4 பென்சீனின் உறுதியை உதாரணங்கள் மூலம் விளக்குவதற்கான சிறப்பியல்பான தாக்கங்கள்

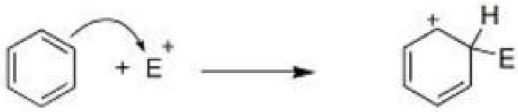
பென்சீன் மூலக்கூறின் தளத்திற்கு இரு பக்கங்களிலும் (மேலும் கீழும்) தளர்வாகப் பிணைக்கப்பட்ட ஓரிடப்பாடற்ற இலத்திரன் முகிலைப் பென்சீன் கொண்டுள்ளது. இது பென்சீன் வளையத்தின் இலத்திரன் செறிவைக் கூட்டுவதால், அற்கீன்கள் மாதிரி இலத்திரனாடிகளிற்குத் தாக்குதன்மை உடையதாகும். இவ் ஓரிடப்பாடற்ற இலத்திரன்களால், பென்சீன் மேலதிக உறுதியைக் காட்டுவ தாகக் கலந்துரையாடி உள்ளோம். ஆகவே பென்சீனின் சக்கர ஓரிடப்பாடற்ற இலத்திரன் முகிலை உள்ளடக்கக்கூடிய தாக்கங்களில் பென்சீன் இலகுவாக ஈடுபடாது. எனவே பென்சீனின் சிறப்பியல்பான தாக்கங்கள் இலத்திரனாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களாகும். மற்றும் அற்கீன்கள் மாதிரி இலத்திரனாட்டக் கூட்டல் தாக்கங்களில் ஈடுபடாது.

2.4.1 பென்சீனின் இலத்திரனாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள்

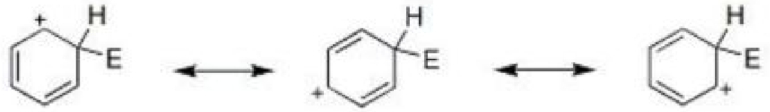
பென்சீனின் இலத்திரனாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களில் பென்சீன் வளையத்திற்கு இணைக்கப்பட்ட ஐதரசன் அணுக்கள் இலத்திரனாடிகளால் (E^+) பிரதியீடு செய்யப்படும்.



இத்தாக்கத்தின் முதற்படியானது பென்சீன் வளையத்திலுள்ள காபன் அணுவிற்கும் இலத்திர னாடிக்கும் (E^+) இடையே பிணைப்பை உருவாக்குவதன் மூலம் காபோகற்றயனைக் (ஏரீனியம் அயன் - arenium ion) கொடுப்பதாகும். இப்படியானது அற்கீனிற்கும் HBr இற்குமிடையிலான இலத்திரனாட்டக் கூட்டல் தாக்கத்தின் முதற்படியை மிகவும் ஒத்ததாகும்.



இவ்வாறு உருவாக்கப்படும் இடைநிலைக் காபோகற்றயன், நேரேற்றம் இரு பை பிணைப்புகளுடன் இணைந்து ஓரிடப்பாடற்றதாக்கப்படுவதால் உறுதியாக்கப்படுகின்றது. இது பின்வருமாறு பரிவினால் காட்டப்படுகின்றது.



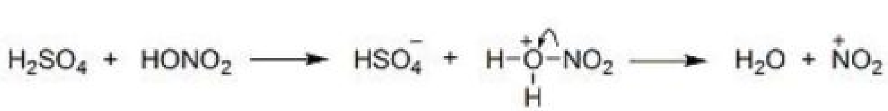
ஆயினும் பென்சீனிலிருந்து மேலே உள்ள காபோகற்றயன்களிற்குப் போகும்போது சக்கர ஓரிடப்பாடற்ற பை இலத்திரன்கள் உடைகின்றன. அத்துடன் அரோமற்றிக் உறுதியாக்கற் சக்தியும் இழக்கப்படுகின்றது. இடைநிலைக் காபோகற்றயன் அற்கீன்கள் மாதிரி கருநாடிகளுடன் தாக்க மடைந்து கூட்டல் விளைவுகளைக் கொடுப்பதிலும் பார்க்கப் புரோத்திரனை இழந்து சக்கர ஓரிடப்பாடற்ற இலத்திரன் முகிலை மீண்டும் நிலைநிறுத்துவதற்குச் சக்தி ரீதியில் சாதகமாக உள்ளது.

புரோத்திரன் சாதாரணமாகத் தாக்கக் கலவையிலுள்ள ஏதாவதொரு காரத்தினால் ($B:^-$) எடுக்கப் படும். இவ்வாறாக முடிவானது, பென்சீன் வளையத்திலுள்ள H அணு E இனால் பிரதியிடப்படும்.

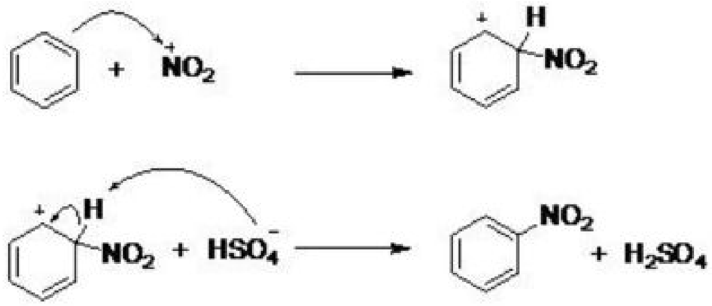
2.4.1.1 நைத்திரேற்றம்

பென்சீன் செறிந்த HNO_3 / செறிந்த H_2SO_4 கலவையுடன் தாக்கமடைந்து நைத்திரோ பென்சீனைக் கொடுக்கும். இது H அணு நைத்திரோ கூட்டத்தினால் பிரதியிடப்படுவதனால் உருவாகும்.

இத் தாக்கத்தில் இலத்திரனாடி $^+NO_2$. இது தாக்கக் கலவையில் சல்பூரிக் அமிலத்தினால் நைத்திரிக் அமிலத்திலிருந்து நீரகற்றப்படும்போது உருவாக்கப்படும்.



$^{+}NO_2$ பென்சீனுடன் தாக்கமடையும். இறுதிப் படியில் மூலமாகத் தொழிற்படும் ஐதரசன்சல்பேற் அயனினால் (இருசல்பேற் அயன்) புரோத்திரன் அகற்றப்படுகின்றது.



2.4.1.2 பிரீடல் - கிராவ் இன் அற்கைலேற்றம்

பென்சீன் அற்கைல் ஏலைட்டுடன் நீரற்ற $AlCl_3$ போன்ற லூயி அமில முன்னிலையில் தாக்க மடைந்து அற்கைல் பென்சீனைக் கொடுக்கும். இதில் பென்சீனிற்கு இணைக்கப்பட்ட H அணு அற்கைல் கூட்டத்தினால் பிரதியிடப்படும்.

முதல், வழி மற்றும் புடை அற்கைல் ஏலைட்டுக்கள் (பகுதி 8.6 ஐப் பார்க்கவும்.) போன்றவற்றில் தாக்கத்தின் இலத்திரனாடி R^+ ஆகும். இது அற்கைல் ஏலைட்டிற்கும் லூயி அமிலத்திற்கு மிடையிலான தாக்கத்தில் முதற் படியாக உருவாக்கப்படும்.

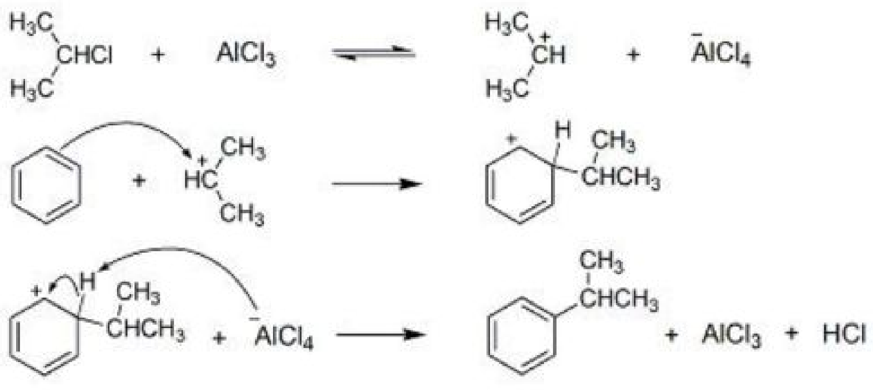
$$RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons R^+ + AlCl_4^-$$

இறுதிப்படியில் புரோத்திரன் $AlCl_4^-$ இனால் அகற்றப்படும்.

$$AlCl_4^- + H^+ \longrightarrow AlCl_3 + HCl$$

உதாரணத்தைப் பார்க்கவும்.

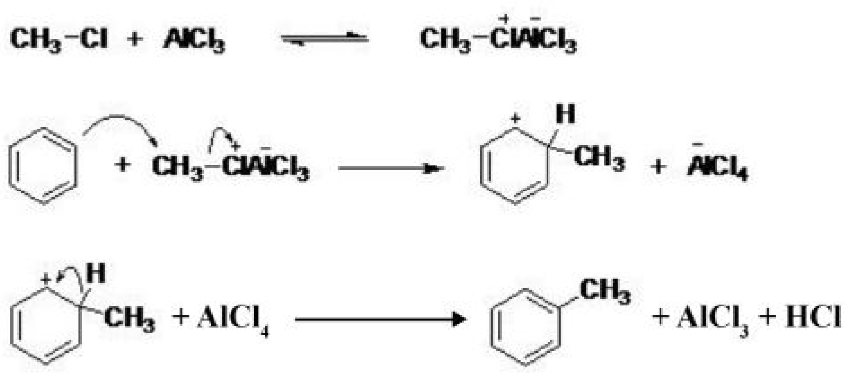
இத்தாக்கத்தின் பொறிமுறை பின்வருமாறு:



அற்கைல், ஏலைட்டிலிருந்து காபோகற்றயன் உருவாக்கப்படுவதை இத்தாக்கத்தின் முதல்படியாக நாம் பார்க்கலாம். இரண்டாவது படியில் பென்சீனும் காபோகற்றயனும் ஒன்றுடன் ஒன்று தாக்கி தாக்கமடைந்து ஏரீனியம் அயனை (arenium ion) உருவாக்குவதாகும். இறுதிப் படியில் புரோத்திரன் அகற்றப்பட்டு அவ்விளைவின் அரோமற்றிக் உறுதி திரும்பப் பெறப்படும்.

முதல் அற்கைல் ஏலைட்டு RX ஐ எடுத்தால் (உ+ம்: CH_3Cl), பென்சீன் மூலக்கூறுடன் தாக்க மடைவது R^+ துணிக்கையாக இருக்க முடியாது. ஆனால் RCl மூலக்கூறு $AlCl_3$ உடன் ஈதற் பிணைப்பை ஏற்படுத்துவதால் முனைவாக்கமடையும். இதனால் தாக்கத்தின்போது RCl பிணைப்பு பிளவடைவதால் R^+ பென்சீன் மூலக்கூறிற்கு மாற்றப்படும்.

சாத்தியமான பொறிமுறை பின்வருமாறு:



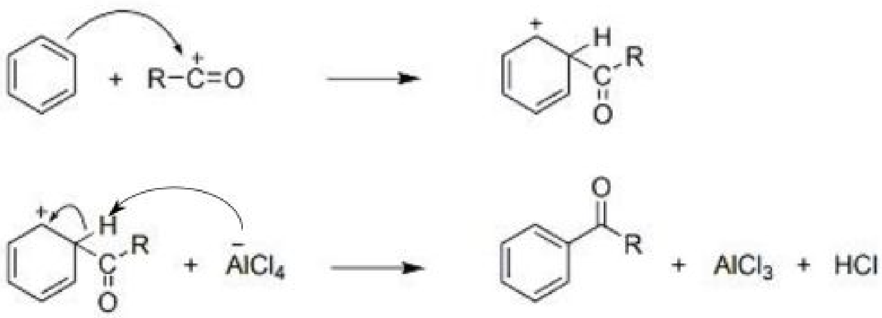
ஒரு பிரதியீட்டு பென்சீனில், பிரதியீட்டுத் தொகுதி அலசனிலும் பார்க்க வன்மையாக இலத்திரனைக் கவரும் தன்மை (ஏவலகற்றும் தன்மை) உடையதாயின் பிரீடல் - கிராவ் அற்கைலேற்றம் நடைபெறாது (உ+ம்: நைத்திரோ பென்சீன்.)

2.4.1.3 பிரீடல் - கிராவ் இன் ஏசைலேற்றம்

பென்சீன் அமிலகுளோரைட்டுக்களுடன் நீரற்ற $AlCl_3$ போன்ற லூயி அமிலம் முன்னிலையில் தாக்கமடைந்து ஏசைல் பென்சீனைக் கொடுக்கும். இதில் H அணு ஏசைல் கூட்டத்தினால் பிரதியிடப்படும்.

இத்தாக்கத்தில் ஏசைலியம் அயன் (RCO^+) இலத்திரனாடியாகும். இது பின்வருமாறு தாக்கத்தின் முதற்படியில் $AlCl_3$ உம் ஏசைல் குளோரைட்டும் தாக்கமடைந்து உருவாகும். இது பின்வருமாறு:

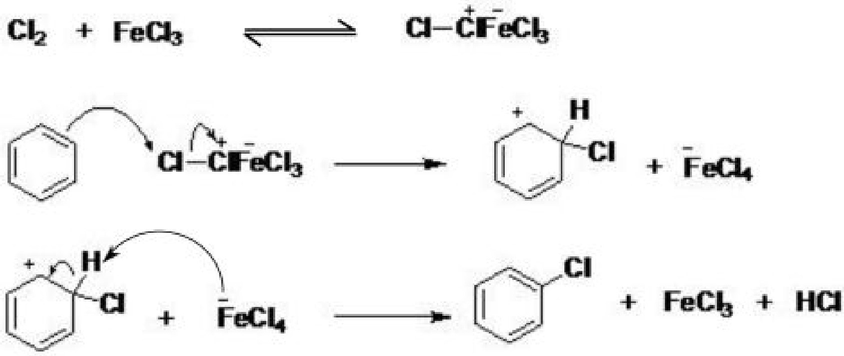
இரண்டாவது படியில் ஏசைலியம் அயன் பென்சீனுடன் தாக்கமடைந்து ஏரீனியம் (arenium) அயனைக் கொடுக்கும். இறுதிப்படியில் புரோத்திரன் அகற்றப்பட்டு அரோமற்றிக் உறுதி திரும்பப் பெறப்படும்.



2.4.1.4 அலசனேற்றம்

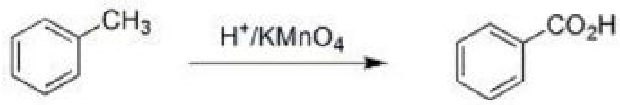
பென்சீன் Cl_2 அல்லது Br_2 உடன் $FeCl_3$, $FeBr_3$ அல்லது $AlCl_3$ அல்லது $AlBr_3$ போன்ற லூயி அமிலம் முன்னிலையில் நீரற்ற நிபந்தனைகளின் கீழ் தாக்கமடைந்து குளோரோ பென்சீனை அல்லது புரோமோ பென்சீனைக் கொடுக்கும். பென்சீன் வளையத்தில் H அணு அலசன் அணுவால் பிரதியீடு செய்யப்படும்.

மேலுள்ள தாக்கத்தில் ஆற்றல்வாய்ந்த இலத்திரனாடி Cl^+ ஆகும். இது தாக்கத்தின்போது சிக்கலிலிருந்து பென்சீன் வளையத்திற்கு மாற்றப்படும். இறுதிப்படியில் புரோத்திரன் அகற்றப்பட்டு அரோமற்றிக் உறுதி திரும்பப் பெறப்படும்.



2.4.2 பென்சீன் வளையத்தின் ஒட்சியேற்றத்திற்கான தடை

பென்சீனின் உறுதியால் சாதாரண ஒட்சியேற்றும் கருவிகள் போன்ற $H^+ / KMnO_4$ இனால் ஒட்சியேற்றத்திற்குட்படாது. ஆயினும் அற்கைல் தொகுதியில் பிரதியீடு செய்யப்பட்ட பென்சீனிலுள்ள அற்கைல் தொகுதி $H^+ / KMnO_4$ இனால் காபொட்சிலிக் அமிலத் தொகுதியாக ஒட்சியேற்ற மடையும். இவ் ஒட்சியேற்றத்திற்கு $H^+ / K_2Cr_2O_7$ ஐயும் பயன்படுத்தலாம்.



முதல் மற்றும் வழி அற்கைல் கூட்டங்கள் ஒட்சியேற்றமடையும் நிபந்தனைகளின் கீழ் புடை அற்கைல் தொகுதிகள் ஒட்சியேற்றமடையாது. மிக வலிமையான நிபந்தனைகளின் கீழ் புடை அற்கைல் தொகுதி ஒட்சியேற்றமடையலாம். அத்துடன் இதன் விளைவாகப் பென்சீன் வளையமும் பிளவடையும்.

2.4.3 பென்சீன் வளையத்தின் ஐதரசனேற்றத்திற்கான தடை

அற்கீன்கள் மாதிரி பென்சீன் இலத்திரனாட்டற் கூட்டற்றாக்கத்திற்கு இலகுவாக ஈடுபடாவிடினும், அற்கீன்களுடன் ஒப்பிடுகையில் இது ஐதரசனுடன் தகுந்த ஊக்கி முன்னிலையில் உயர் வெப்ப நிலைகளில் கூட்டத் தாக்கதிலீடுபடும்.

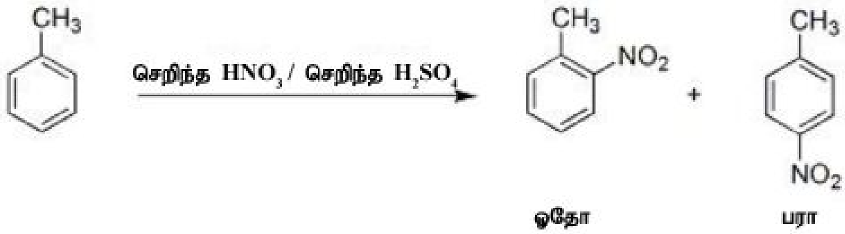
2.5 ஒரு பிரதியீட்டுப் பென்சீனிலுள்ள பிரதியீட்டுத் தொகுதிகளின் திசைப்படுத்தும் இயல்பு

ஒரு பிரதியீட்டுப் பென்சீன் இலத்திரனாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கத்திலீடுபடும்போது, முதலாவது பிரதியீட்டுத் தொகுதியின் இயல்பில் இரண்டாவது பிரதியீட்டுத் தொகுதி சேர்க்கப்படும் இடம் தீர்மானிக்கப்படும். பிரதியீட்டுத் தொகுதிகளை இரண்டு அடிப்படை வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

2.5.1 ஓதோ, பரா திசைப்படுத்தும் தொகுதிகள்

உ+ம்: -OH, -R, $-NH_2$, -NHR, $-OCH_3$ அலசன்கள்.

அலசன்கள் தவிர்ந்த ஏனைய ஓதோ, பரா திசைப்படுத்தும் தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தில் இலத்திரன் செறிவைப் பென்சீனிலும் பார்க்க அதிகரிக்கச் செய்வதால், இலத்திரனாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களிற்கு பென்சீன் வளையத்தை ஏவும்.



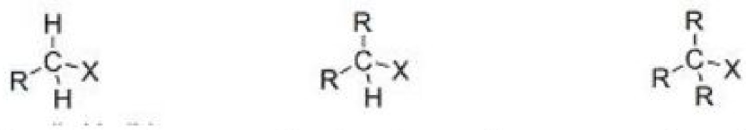
2.5.2 மெற்றா திசைப்படுத்தும் தொகுதிகள்

உ+ம்: $-NO_2$, -CHO, -COR, -COOH, -COOR

மெற்றா திசைப்படுத்தும் தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தில் இலத்திரன் செறிவைக் குறைப்பதன் மூலம் இலத்திரனாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களிற்கு பென்சீன் வளையத்தை ஏவலகற்றும்.

2.6 அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின் கட்டமைப்புக்களும் தாக்கங்களும்

அலசன் அணுவைக் கொண்டுள்ள காபன் அணுவிற்கு இணைக்கப்பட்டுள்ள H அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு ஏற்ப அற்கைல் ஏலைட்டுக்கள் முதல், வழி மற்றும் புடை என வகைப்படுத்தப் பட்டுள்ளன.



முதல் அற்கைல் ஏலைட்டு வழி அற்கைல் ஏலைட்டு புடை அற்கைல் ஏலைட்டு

அற்கைல் ஏலைட்டுக்கள் முனைவாக்கமுள்ள சேர்வைகளாகும். இவை முனைவுத்தன்மை உடையனவாக இருப்பினும், இவற்றின் (அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின்) நீர்க்கரைதிறன் மிகவும் குறைவானதாகும். இவை நீருடன் ஐதரசன் பிணைப்பை ஏற்படுத்தாமை இதற்கான ஒரு காரணமாகும்.

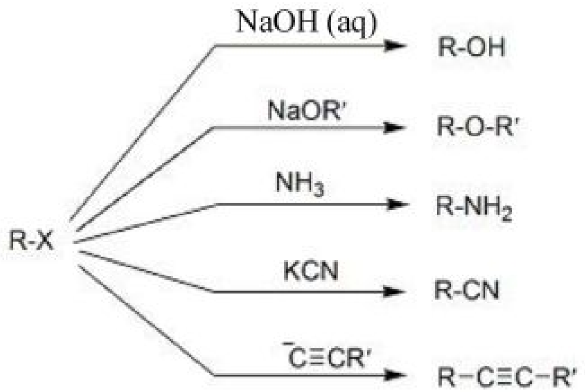
காபன் அணு சார்பாக அலசன் அணு உயர் மின்னெதிர்த் தன்மை உடையதால், காபன் அலசன் பிணைப்பு முனைவாக்கமடைகின்றது. இதன் விளைவாக அக்காபன் அணுவில் இலத்திரன் பற்றாக்குறை ஏற்படுகின்றது. எனவே இந்நிலையில் கருநாடி தாக்குவது சாத்தியமானதாகும்.

கருநாடிகள் மூலங்கள், இலத்திரன் செறிவு கூடியனவாகும். இவை ஒரு சோடி இலத்திரன்களைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் இலத்திரன் பற்றாக்குறை காபன் அணுவுடன் பிணைப்பை ஏற்படுத்துவன.

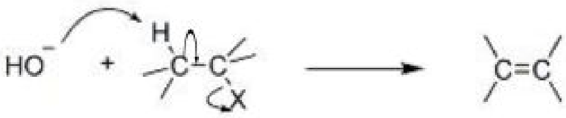
ஒரு சில சாதாரண உதாரணங்கள்: ^{-}OH, ^{-}OR, $^{-}NH_2$, ^{-}CN, $RC\equiv C^{-}$, H_2O, NH_3

அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின் சிறப்பியல்பான தாக்கங்களாவன கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களாகும். கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களின்போது, காபன் அணுவானது கருநாடியுடன் புதிய பிணைப்பை ஏற்படுத்தும். அலசன் அணுவானது ஏலைட்டு அயனாக வெளியேறும்.

வேறு சில உதாரணங்கள்:



கருநாடி ஒரு சோடி இலத்திரன்களைக் கொண்டிருப்பதால், H^+ உடன் பிணைப்பை ஏற்படுத்துவதன் மூலம் எக்கருநாடியும் மூலமாகத் தொழிற்படக்கூடியது. எனவே அற்கைல் ஏலைட்டு OH^-, OR^- போன்ற சோதனைப் பொருட்களுடன் தாக்கமடையும்போது நீக்கல் தாக்கத்தில் ஈடுபடக்கூடியன என்பதைக் கீழே உள்ள தாக்கப் பொறிமுறையால் காட்டலாம்.



இத்தாக்கத்தில் OH^- தொகுதி, காபன் அணுவுடன் கருநாடியாகத் தொழிற்படுவதற்குப் பதிலாக, மூலமாகத் தொழிற்பட்டு அலசனைக் கொண்டுள்ள காபன் அணுவிற்கு அடுத்த காபன் அணுவிலுள்ள ஐதரசனை அகற்றுகின்றது. அலசனைக் கொண்டுள்ள காபன் அணுவிற்கு அடுத்த காபன் அணுவிற்கு இணைக்கப்பட்ட ஐதரசனானது, C - X பிணைப்பின் முனைவுத் தன்மையினால் குறைந்த அமிலத்தன்மை உடையது. இதனால் அற்கைல் ஏலைட்டுக்களில் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களும் நீக்கல் தாக்கங்களும் ஒன்றுடன் ஒன்று போட்டியிடும் தாக்கங்களாகும். பிரதியீட்டுத் தாக்கத்திற்கும் நீக்கல் தாக்கத்திற்கும் இடையேயான சமநிலையானது தாக்கத்திற்குப்

பயன்படுத்தப்படும் கரைப்பானினால் செல்வாக்கு செலுத்தப்படுகின்றது. ஆய்வுசாலையில் பிரதியீடு தேவைப்படின் KOH நீர்க்கரைசல் பயன்படுத்தப்படும். நீக்கல் தாக்கம் தேவைப்படின் எதனோல் சேர் KOH பயன்படுத்தப்படும்.

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{\text{அற்ககோல்சேர் KOH}} CH_3CH{=}CH_2$$

அற்கைல் ஏலைட்டுக்கள் உலர் ஈதர் ஊடகத்தில் Mg உடன் தாக்கமடைந்து கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருட்களை உண்டாக்கும். கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருட்கள் சேதன உலோக சோதனைப் பொருட்களாகும் (organometallic reagents.)

$$R\text{-}X + Mg \xrightarrow{\text{உலர் ஈதர்}} R\text{-}MgX$$

அற்கைல் ஏலைட்டு கிரினாட்டின் சோதனைப்பொருளை உருவாக்கும்போது, ஆரம்பத்தில் அலசனிற்கு இணைக்கப்பட்ட காபன் அணுவின் முனைவுத்தன்மை கீழே காட்டப்பட்டுள்ளவாறு மாற்றமடையும்.

இதனால் இலத்திரன் பற்றாக்குறையுடைய காபன் அணு இலத்திரன் செறிவுடைய காபன் அணுவாக மாற்றப்படும். Mg அணுவிற்கு இணைக்கப்பட்ட அற்கைல் கூட்டமானது, C - Mg பிணைப்பிலுள்ள ஒரு சோடி இலத்திரன்களைப் பயன்படுத்தி வன்மூலமாகவும் அத்துடன் வன்கருநாடியாகவும் தொழிற்படக்கூடியது. எனவே மென்னமிலத் தன்மையுடைய H அணுக்களையுடைய சேர்வைகளின் முன்னிலையில் அல்லது நீரின் முன்னிலையில் கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருட்களைத் தயாரிக்கவோ, பயன்படுத்தவோ முடியாது.

$$R\text{-}MgX + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

கிரினாட்டின் சோதனைப்பொருளின் வன்மூல இயல்பானது பின்வரும் தாக்கங்களின் மூலம் காட்டப்பட்டுள்ளது.

$$RMgX + CH_3CO_2H \longrightarrow RH + CH_3C(=O)OMgX$$
$$RMgX + CH_3OH \longrightarrow RH + CH_3OMgX$$
$$RMgX + C_6H_5OH \longrightarrow RH + C_6H_5OMgX$$
$$RMgX + NH_3 \longrightarrow RH + H_2NMgX$$
$$RMgX + CH_3NH_2 \longrightarrow RH + CH_3NHMgX$$
$$RMgX + CH_3C{\equiv}C{-}H \longrightarrow RH + CH_3C{\equiv}CMgX$$

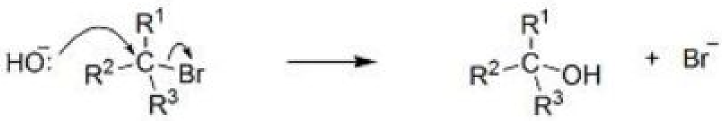
மேலே உள்ள பட்டியலில் கடைசித் தாக்கமானது கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருளிற்கும் முனையத்தையுடைய அற்கைனிற்குமான (Terminal alkyne, -C ≡ C-H) தாக்கமாகும். உண்டாக்கப்

பட்ட விளைவும் இன்னுமொரு கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருள் என்பதைக் குறிப்பிடவும். இத் தாக்கத்தை அசற்றலினிக் (acetylenic) கிரினாட்டின் சோதனைப் பொருட்கள் தயாரிக்கப் பயன்படுத்தலாம்.

2.7 பிணைப்பு உண்டாதல், பிணைப்பு உடைதல் படிகளின் நேரத்தின் அடிப்படையில் அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள்

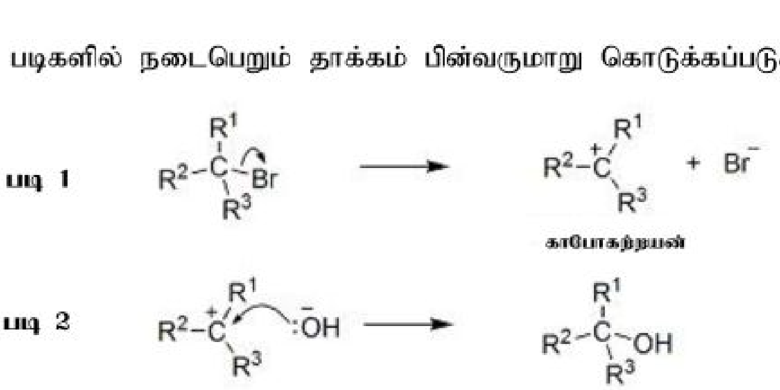
தாக்கங்களின்போது பிணைப்புக்கள் உடைக்கப்பட்டு புதிய பிணைப்புக்கள் உருவாக்கப்படும். அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள் காபன் - அலசன் பிணைப்பு உடைக்கப்படுவதையும் மற்றும் காபன் - கருநாடிப் பிணைப்பு உண்டாக்கப்படுவதையும் உள்ளடக்கியதாகும். அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்களின் பொறிமுறைகளின் கற்றலில், பிணைப்பு உடைதல் மற்றும் பிணைப்பு உண்டாதல் படிகளிற் கிடையிலான நேர இடைவேளையாகக் கருதப்படுகிறது.

C - X பிணைப்பு உடைதலும் கருநாடியுடன் புதிய பிணைப்பு உருவாதலும் ஒரே நேரத்தில் நடைபெற்றால், அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள் ஒரு படித் தாக்கமாக நடைபெறும். அதன்படி அற்கைல் புரோமைட்டிற்கும் ஐதரொட்சைல் அயனிற்குமான தாக்கத்தில், ஒருபடித் தாக்கமானது பின்வருமாறு கொடுக்கப்படும்.



C - X பிணைப்பு உடைதல் முதலில் நடைபெற்றுப் பின்பு காபன் - கருநாடி புதிய பிணைப்பு உருவாகினால், அற்கைல் ஏலைட்டின் கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள் இரு படிகளில் நடைபெறும்.

அதன்படி இரு படிகளில் நடைபெறும் தாக்கம் பின்வருமாறு கொடுக்கப்படுகின்றது.



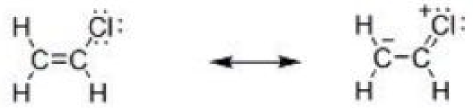
இரு படிகளில் நடைபெறும் தாக்கமானது காபோகற்றயன் இடைநிலை ஊடாக நடைபெறுகின்றது. உருவாக்கப்படும் காபோகற்றயனின் உறுதியைக் கருதினால், புடை அற்கைல் ஏலைட்டுக்கள் (R_1, R_2, R_3- அற்கைல்) மிக உறுதியான காபோகற்றயனை உருவாக்க முடியுமாதலால் கருநாட்டப்

பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள் இரு படிகளில் முன்னெடுத்து செல்கின்றது. முதல் அற்கைல் ஏலைட்டுக்களின் ($R^1, R^2 = H$, $R^3 = H$ அல்லது அற்கைல்) கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள் ஒரு படியினூடாக முன்னெடுத்துச் செல்லப்படும். ஏனெனில் அவற்றினால் உருவாக்கப்படும் முதல் காபோகற்றயன் உறுதி குறைந்ததாலாகும். பொதுவாக இருவிதமான தாக்கப் பாதை களையும் வழி அற்கைல் ஏலைட்டுக்களினால் ஒரு அளவிற்கு நடைபெறச் செய்ய முடியும். ஆனால் இது தாக்க நிபந்தனைகளில் தங்கியுள்ளது.

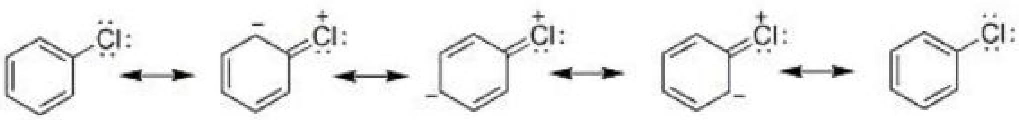
வைனைல் மற்றும் பீனைல் காபோகற்றயன்கள் உறுதியற்றன. எனவே வைனைல் ஏலைட்டுக்களும், ஏரைல் ஏலைட்டுக்களும் இருபடித் தாக்கப் பாதைகளினூடாகத் தாக்கமடையாதன. மேலும் அவை ஒருபடித் தாக்கப் பாதையினூடாகவும் தாக்கமடையாதன. ஏனெனில் C - X பிணைப்பின் இரட்டைப் பிணைப்புத் தன்மையினால் அற்கைல் ஏலைட்டுக்களிலும் வன்மையானது ஆகும்.

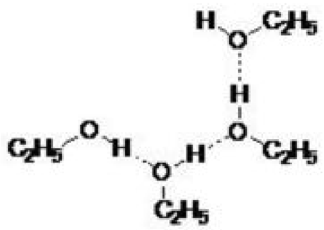
இதனைப் பின்வரும் பிரிவில் காட்டலாம்.

வைனைல் குளோரைட்டின் பரிவுக் கட்டமைப்பு



குளோரோபென்சீனின் பரிவுக் கட்டமைப்புக்கள்





உரு 3.1 எதனோலில் மூலக்கூறுகளிற்கிடையிலான H - பிணைப்பு

இச்சார் வன்மையான மூலக்கூற்றிடை ஐதரசன் பிணைப்பால் அற்ககோல்களின் கொதிநிலைகள், ஒப்பிடக்கூடிய சார் மூலக்கூற்றுத் திணிவுடைய அற்கேன்கள் மற்றும் ஈதர்களிலும் உயர்வான பெறுமானங்களை உடையன. (அட்டவணை 3.1) அற்கோல்களின் அமைப்பொத்த தொடரில் மேலிருந்து கீழ்நோக்கிச் செல்லும்போது கொதிநிலைகள் அதிகரித்துச் செல்லும். அற்கேன்கள் மாதிரி மூலக்கூறின் அற்கைல் தொகுதி கிளைக்கப்படும்போது கொதிநிலை குறைவிற்கு வழிவகுக்கின்றது.

அட்டவணை 3.1 ஒப்பிடக்கூடிய சார் மூலக்கூற்றுத் திணிவுடைய அற்கேன்கள், ஈதர்கள், அற்கோல்கள் என்பனவற்றின் கொதிநிலைகள்.

சேர்வை	கட்டமைப்புச் சூத்திரம்	சார்மூலக்கூற்றுத் திணிவு	கொதிநிலை /°C
எதனோல்	CH_3CH_2OH	46	78
இருமீதைல் ஈதர்	CH_3OCH_3	46	-25
புரொப்பேன்	$CH_3CH_2CH_3$	44	-42
1-புரொப்பனோல்	$CH_3CH_2CH_2OH$	60	97
2-புரொப்பனோல்	$(CH_3)_2CHOH$	60	83
ஈதைல் மீதைல் ஈதர்	$CH_3CH_2OCH_3$	60	11
பியூற்றேன்	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	58	0
1-பியூற்றனோல்	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	74	118
2-பியூற்றனோல்	$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	74	99
2-மீதைல் -2-புரொப்பனோல்	$(CH_3)_3COH$	74	82
இரு ஈதைல் ஈதர்	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	74	35
பென்ரேன்	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	72	36
1-பென்ரனோல்	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	88	138
ஈதைல்புரொப்பைல் ஈதர்	$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3$	88	64
எக்சேன்	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	86	68

குறைவான சார்மூலக்கூற்றுத் திணிவுடைய அற்ககோல்கள் நீரில் கரையும். நீர் மூலக்கூறுகளுடன் -OH கூட்டம் ஐதரசன் பிணைப்புக்களை ஏற்படுத்துவதன் காரணமாக அற்ககோல்கள் நீரில் கரைகின்றன. நீரில் கரைவதற்கு அற்ககோல் மூலக்கூறின் முனைவாக்கமற்ற அற்கைல் தொகுதி தடையாக உள்ளது. நேர்ச் சங்கிலி அற்ககோல்களின் அமைப்பொத்த தொடரில் மேலிருந்து