

அலகு - II

2.1. முனைவுண்டாக்கும் விளைவுகள் (Polar Effects)

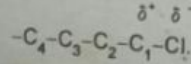
1. தாண்டல் விளைவு (Inductive effect)

என்றால் என்ன? மூலக்கூறில் ஒரு முனைவுற்ற பிணைப்பு இருப்பதன் காரணமாக, எலக்ட்ரான்கள் அணுக்களாலான ஒரு சங்கிலியில் இடம் பெயரும் விளைவே தாண்டல் விளைவு எனப்படுகிறது.

விளக்கம் :

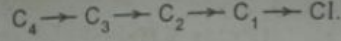
ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு கார்பன் அணுவின் ஒரு σ சகபிணைப்பினால் இணைந்துள்ளபோது (C-H), பங்கிடப்பட்ட எலக்ட்ரான் ஜோடி அவ்விரு அணுக்களுக்கிடையே சமச்சீராக அமைந்திருக்கும். ஹைட்ரஜனுக்குப் பதிலாக, அதைவிட அதிக எலக்ட்ரான் கவர்தன்மை பெற்றுள்ள X-என்ற பதிலீட்டுத் தொகுதி இருக்குமாயின் C-X பிணைப்பிலுள்ள பங்கிடப்பட்ட எலக்ட்ரான் ஜோடி X-ஐ நோக்கி நகர்ந்து இருக்கும். மாறாக, ஹைட்ரஜனை விடக்குறைவான எலக்ட்ரான் கவர்தன்மை பெற்றுள்ள Y-என்ற பதிலீட்டுத் தொகுதி இருக்குமாயின் C-Y பிணைப்பிலுள்ள பங்கிடப்பட்ட எலக்ட்ரான் ஜோடி C-ஐ நோக்கி நகர்ந்து இருக்கும். இவ்வாறாக, ஒரு பிணைப்பை உருவாக்கியுள்ள அணுக்களுடைய எலக்ட்ரான் கவர் தன்மையின் மதிப்புகளில் மாறுபாடு இருக்குமாயின் அந்தப் பிணைப்பு முனைவுற்றது எனப்படுகிறது.

கார்பன் அணுக்களாலான, ஒரு சங்கிலியை எடுத்துக்கொள்வோம். அச்சங்கிலியின் ஒரு முனையிலுள்ள கார்பனுடன் ஒரு குளோரின் அணு இணைக்கப்பட்டுள்ளது எனவும் கொள்வோம். (எ.கா.) $C_4-C_3-C_2-C_1-Cl$. குளோரின் கூடுதலான எலக்ட்ரான் கவர்தன்மையின் காரணமாக, C_1 -க்கும் Cl -க்கும் இடையே பங்கிடப்பட்டுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடி குளோரினை நோக்கி இடம் பெயர்ந்திருக்கும். இதனால் குளோரின் அணு சிறிதளவு எதிர்மின் சுமை பெற்றதாக ஆகும். இது கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது.



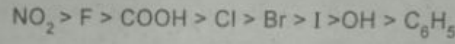
நேர்மின் சுமை கொண்ட C_1 அணு, C_1 -க்கும் C_2 -வுக்கும் இடையே பங்கிடப்பட்டுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடியை ஈர்க்கும். அந்த எலக்ட்ரான் ஜோடி சிறிதளவு C_1 -ஐ நோக்கி நகரும். இப்போது C_2 சிறிதளவு நேர்மின் சுமை பெறும். ஆனால் C_2 -வின் மீதுள்ள நேர்மின் சுமை C_1 மீதுள்ளதை விடக் குறைவாக இருக்கும். C_2 -வின் மீதுள்ள நேர்மின்சுமை அதன் பங்காக, C_2 வுக்கும் C_3 -க்கும் இடையே உள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடியை ஈர்க்கும். இவ்விளைவு C_1 -ஐ விட்டு விலகிச் செல்லச் செல்ல வெகுவாகக் குறையும். மூலக்கூறிலுள்ள

ஒரு முனைவுற்ற பிணைப்பின் காரணமாக பல அணுக்களைக் கொண்ட ஒரு சங்கிலியின் நெடுகிலும் எலக்ட்ரான் நகர்வினை ஏற்படுத்தும் விளைவு தூண்டல் விளைவு எனப்படுகிறது. இது பின்வருமாறு குறிக்கப்படுகிறது.

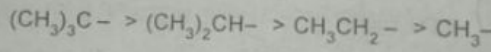


தூண்டல் விளைவின் தன்மையும் வகைகளும் :

இவ்விளைவு நிரந்தரமானதொன்றாகும். கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள தொகுதி (X) எலக்ட்ரான்கள் ஈர்க்கும் தன்மை கொண்டது இருந்தால், அது X-ன் மீது ஒரு எதிர் மின்சுமையை உருவாக்கும். இத்தகைய விளைவு எதிர் தூண்டல் (negative inductive) விளைவு (-I விளைவு) எனப்படுகிறது. பின்வரும் தொகுதிகள் -I விளைவைத் தோற்றுவிப்பவை. அவை, அவற்றின் விளைவுகளின் இறங்குவரிசையில் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.



கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள தொகுதி (Y) எலக்ட்ரான் விலக்கும் தன்மை கொண்டதாக இருந்தால் அது Y-ன் மீது ஒரு நேர் மின்சுமையை உருவாக்கும். இத்தகைய விளைவு நேர் தூண்டல் (positive-inductive) விளைவு (+I விளைவு) எனப்படும். பின்வரும் தொகுதிகள் +I விளைவைத் தோற்றுவிப்பவை. அவை அவற்றின் விளைவுகளின் இறங்குவரிசையில் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.



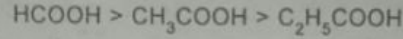
+I மற்றும் -I விளைவுகளுக்கிடையேயான வேறுபாடு

+I விளைவு	-I விளைவு
<p>1. +I விளைவு கொண்டுள்ள தொகுதிகள், அவற்றிற்கும் அவற்றுடன் இணைந்துள்ள மற்றொரு அணுவிற்கும் இடையிலுள்ள ஜோடி எலக்ட்ரான்களைத் தள்ளுகின்றன.</p> <p>எ.கா. $CH_3 \rightarrow \overset{\cdot\cdot}{N}H_2$</p>	<p>-I விளைவு கொண்டுள்ள தொகுதிகள் அவற்றிற்கும் அவற்றுடன் இணைந்துள்ள மற்றொரு அணுவிற்கும் இடையிலுள்ள ஜோடி எலக்ட்ரான்களை ஈர்க்கின்றன.</p> <p>எ.கா. $Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow COOH$</p>
<p>2. தமக்கு அடுத்துள்ள அணு வினைச்சுற்றி உள்ள எலக்ட்ரான் அடர்வை அவை அதிகரிக்கின்றன.</p>	<p>தமக்கு அடுத்துள்ள அணு வினைச்சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான் அடர்வை அவை குறைக்கின்றன.</p>

அலிபாட்டிக் ஒற்றைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் வலிமைகளை ஒப்பிடல் தூண்டல் விளைவினை விளக்கும் வகையில் நாம் அலிபாட்டிக் ஒற்றைக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களின் ஒப்பு வலிவுகளை ஆய்ந்து, அவற்றிற்கான காரணங்களைத் தூண்டல் விளைவினடிப்படையில் காண்போம்.

i) பார்மிக், அசிட்டிக் மற்றும் புரோப்பியானிக் அமிலங்களின் வலிவுகள் பின்வரும் இறங்கு வரிசையில் உள்ளன.

பார்மிக் அமிலம் > அசிட்டிக் அமிலம் > புரோப்பியானிக் அமிலம்



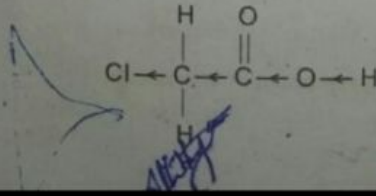
இது ஏனெனில் CH_3 தொகுதி எலக்ட்ரான் விடுவிக்கும் தொகுதியாகும். (+I விளைவு) பார்மிக் அமிலத்திலிருந்து அசிட்டிக் அமிலத்திற்குச் செல்வகையில் இது அமில வலுவினைக் குறைக்கிறது. புரோப்பியானிக் அமிலம் மேலும் வலுக்குறைந்ததாக உள்ளது. இது ஏனெனில் C_2H_5 -ன் +I விளைவு CH_3 தொகுதியினுடையதைவிட அதிகமாகும்.

ii) மோனோக் குளோரோ அசிட்டிக் அமிலம், அசிட்டிக் அமிலத்தை விடக் கூடுதல் அமிலத் தன்மையுடையது. இது -I விளைவிற்கான எடுத்துக்காட்டாகும்.

அசிட்டிக் அமிலம் ஒரு வலுக்குறைந்த, ஒரு காரத்துவம் (mono-basic) கொண்ட அமிலம் என்பது நமக்குத் தெரியும். அது பின்வருமாறு அயனியாகிறது.



ஒரு அமிலத்தின் வலு என்பது $-\text{COOH}$ -லிருந்து H^+ அயனி எவ்வளவு எளிதாக வெளியேறுகிறது என்பதன் அளவீடு ஆகும். மீத்தைல் தொகுதியிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜனுக்கும் பதிலாக ஒரு குளோரின் அணு பதிலீடு செய்யப்படும்போது பின்வரும் நிலைமை உருவாகிறது. குளோரின் அணு எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தன்மையுடையது. கார்பனுக்கும் குளோரினுக்கும் இடையேயுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடி குளோரினை நோக்கி நகர்கின்றது. இதனால் C-க்கும் O-வுக்கும் இடையேயுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடி கார்பனை நோக்கி நகர்கிறது. இவ்வாறு நகர்வு தொடர்கிறது. இவ்வாறாக, குளோரோ அசிட்டிக் அமிலமூலக்கூறில் கீழே காட்டப்பட்டவாறு



-I வினைவு காணப்படுகிறது. இரு ஹைட்ரஜன் அயனியாக ஹைட்ரஜன் பிரிந்துவருவதை எளிதாக்குகிறது. இவ்வாறாகக் குளோரசிட்டிக் அமிலம் அசிட்டிக் அமிலத்தை விட வலுமிக்கதாக உள்ளது.

இதே போன்று, டைக்குளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் மோனோக்குளோரோ அசிட்டிக் அமிலத்தை விடவும் மற்றும் டிரைக்குளோரோ அசிட்டிக் அமிலத்தை விடவும் மிகவும் வலுப்பெற்றிருப்பதை விளக்கலாம். ஏனெனில் அவற்றில் முறையே இரண்டு மற்றும் மூன்று குளோரின் தொகுதிகள் உள்ளன.

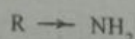
மேற்கூறிய எடுத்துக்காட்டுகளில் குளோரோ தொகுதி -I வினைவு ஏற்படுத்தியுள்ளது என்கிறோம்.

அலிபாட்டிக் அமின்களின் காரத்தன்மையை ஒப்பிடல் (Relative basic strengths of aliphatic amines)

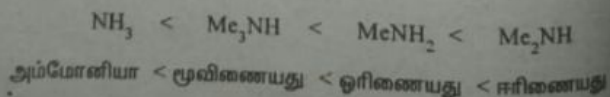
அனைத்து அமின்களும் காரத்தன்மையுள்ளவை. அமினின் ரைநட்ரஜன் அணுவின் மீதுள்ள ஒரு தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் புரோட்டானேற்றத்திற்கு கிடைப்பதே இதற்குக் காரணமாகும்.

அலிபாட்டிக் அமின்கள்

அலிபாட்டிக் ஒரிணைய அமின்கள் அம்மோனியாவை விடக்கூடுதலான காரத்தன்மை கொண்டவை. (எ.கா.) மீத்தைலமின் அம்மோனியாவை விடக்கூடுதலான காரத்தன்மை கொண்டது. அமினோத் தொகுதியை இணைக்கப்பட்டுள்ள அல்கைல் தொகுதியின் +I வினைவே இதற்குக் காரணமாகும். இது புரோட்டானேற்றத்திற்குத் தேவையான தனி ஜோடி எலக்ட்ரானின் செறிவை அதிகப்படுத்தும்.



* மூன்று வகையான அமின்களின் காரத்தன்மையின் வரிசை பின் வருமாறு இருக்கும்.



அம்மோனியாவில் ஒரு அல்க்கைல் தொகுதியைப் புகுத்தும் போது கார வலு அதிகரிப்பதைக் காண்கிறோம். இரண்டாவது அல்க்கைல் தொகுதி கார வலுவினை மேலும் அதிகரிக்கிறது. ஆனால் மூன்றாவது அல்க்கைல் தொகுதி கார வலுவைக் குறைக்கின்றது. இவ்வரிசைக்கான காரணம் தெளிவாக இல்லை. கொள்ளிட விளைவுகள் செயல்படுவதால் இவ்வாறு இருக்கலாம் எனக் கருத்துத் தெரிவிக்கப்பட்டது. புரோட்டானைச் சேர்ப்பதால் இட நெருக்கடி அதிகமாகி இதன் காரணமாக நிலைதிரிபு (strains) ஏற்படலாம். இத்தகைய நிலை திரிபு மூலிணைய அமீனில் உச்சபட்சமாக இருக்கும். இதனால் இம் மூலக்கூறின்மைய நிலைப்புத் தன்மை குறையும். அதாவது அதன் காரத்தன்மை குறையும் என்று கருதப்பட்டது. இருந்த போதிலும் நான்கு sp^3 ஆர்பிட்டல்களில் மூன்றில் பிணைப்பு ஜோடி எலக்ட்ரான்களையும் ஒன்றில் தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்களையும் பிணைப்பு ஜோடி எலக்ட்ரான்களை நெருக்கும் என்பதை மனதில் கொண்டு பார்க்கும் போது, புரோட்டானேற்றத்தின் போது தனி ஜோடி எலக்ட்ரான் பிணைப்புகள் ஜோடி எலக்ட்ரான்களாக மாற்றப்படுவதன் காரணமாக முன்னர் குறிப்பிடப்பட்ட இடநெருக்கடி குறையத்தான் வேண்டுமேயன்றி கூடுவதற்கு வாய்ப்பில்லை என்பது தெரியவரும். எனவே ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய அமீன்கள் ஆகியவற்றின் காரத்தன்மையுடன் ஒப்பிடுகையில் மூலிணைய அமீன்களின் காரத்தன்மை குறைவாயிருப்பதற்கு கொள்ளிட விளைவுகளைக் காரணம் காட்டுவது அவ்வளவாக ஏற்புடையதாக இல்லை. இதைவிட ஏற்புமிக்க விளக்கம் வருமாறு:

ஒனியம் அயனிகள் (onium ions) ஒரு நேர்மின் கமை கொண்டுள்ளவையாகும். எனவே அவை கரைப்பானேற்றம் பெற்றவையாயுள்ளன. அயனியின் உருவளவு அதிகரிக்க அதிகரிக்க கரைப்பானேற்றம் அடைவது குறைகிறது. இதனால் அத்தகைய அயனியின் நிலைப்புத்தன்மையும் குறைகிறது இவ்வாறாக Me_2NH விருந்து Me_3N க்குச் செல்கையில் தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் புரோட்டானேற்றத்திற்கு, கூடுதலாகக் கிடைத்தபோதிலும், அது கரைப்பானேற்றம் குறைந்துவிடும் அளவிற்கு அதன் உருவளவு அதிகரித்து விடுகிறது. எனவே புரோட்டானேற்றத்திற்கு, தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் கிடைக்க வகை செய்யும் தூண்டல் விளை விளைவிடக், கரைப்பானேற்றம் குறைவதால் நிலைப்புத்தன்மையில் ஏற்படும் இழப்பின் விளைவு அதிகமாகி விடுகிறது.

அமீனின் காரத்தன்மை அல்க்கைல் தொகுதியையும் பொருத்து அமையும். ஈந்தைல் தொகுதி மீத்தைல் தொகுதியை விட கூடுதலான +1 விளைவு (எலக்ட்ரான் விலக்கும் விளைவு) கொண்டது. எனவே ஈந்தைல் அமீன் மீத்தைல் அமீனைவிடக் கூடுதலான காரத்தன்மை பெற்றுள்ளது. அல்க்கைல் தொகுதிகளின் +1 விளைவு (எலக்ட்ரான் விலக்கும் போக்கு) பின்வரும் வரிசையில் அதிகரிக்கிறது.

உடனியைவிற்கான நிபந்தனைகள்

- பங்களிக்கும் அமைப்புகளிலுள்ள பல்வேறு அணுக்கள் அதனை இடங்களிலேயே இருத்தல் வேண்டும். (அணுக்களின் ஒழுங்கமைப்புகள் ஒத்திருக்க வேண்டும்).
- பல்வேறு உடனியைவுத் தோற்றங்களில் இருக்கும். இணையாகாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை சமமாயிருத்தல் வேண்டும்.
- உடனியைவு இனக்கலப்பிற்குப் பங்களிக்கும் அனைத்து அமைப்புகளும் ஆற்றல்களும் சமமாகவோ கிட்டத்தட்ட சமமாகவோ இருக்க வேண்டும்.
- பங்களிக்கும் அமைப்புகளின் உள்ளுறை ஆற்றல்கள் அல்லது அவற்றின் ஒப்பு நிலைத் தன்மைகள் வேறுபட்டிருப்பின், நிலைத்தன்மையைக் கூடுதலாகப் பெற்ற அமைப்பு, உடனியைவு இனக்கலப்பிற்கு கூடுதல் பங்களிக்கும்.

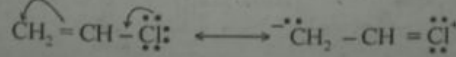
உடனியைவின் விளைவுகள் / உடனியைவு எனும் கருத்தின் பயன்கள்

- பிணைப்புத் தூரங்கள் :

உடனியைவின் காரணமாகப் பிணைப்புத் தூரங்களில் மாற்றமிருக்கும். உடனியைவு இனக்கலப்பு ஒன்றிலுள்ள பிணைப்புத் தூரங்கள், அவ்வினக்கலப்பிற்குப் பங்களிக்கும் அமைப்புகளில் உள்ள பிணைப்புத் தூரங்களிலிருந்து வேறுபட்டிருக்கும். எ.கா. CO₂-வில் C-O பிணைப்புத் தூரம் 1.15Å. ஆனால் C=O பிணைப்பின் பிணைப்புத் தூரம் 1.2Å. இதே போன்று பென்சீனில் C-C பிணைப்புத் தூரம் 1.4Å. ஆனால் C-Cயின் பிணைப்புத் தூரம் 1.54Å. மற்றும் C=Cயின் பிணைப்புத் தூரம் 1.35Å.

- இருமுனைத் திருப்புத் திறன்கள்:

பங்களிக்கும் அமைப்புகளுக்கு எதிர்பார்க்கப்படும் இருமுனைத் திருப்பித்திற மதிப்புகளைவிடச் சோதனை மதிப்புகள் வெகுவாக வேறுபட்டுள்ளன. எ.கா. கார்பன் மோனாக்சைடிற்கான C=O மற்றும் C≡O ஆகிய இரு அமைப்புகளும் அதிக இருமுனைத் திருப்புத் திறன்கள் காட்டும் என எதிர்பார்க்கப்படுகின்றன. ஆனால் காணப்பட்ட மதிப்பு கிட்டத்தட்ட பூஜ்யமாகும். இதே போன்று வைனைல் குளோரைடில் ஒரு குறிப்பிடத்தக்க அளவு முனைவுத்தன்மை இருப்பதையும் அது குறைந்த இருமுனைத் திருப்புத்திறன் (1.44D) கொண்டிருப்பதையும் உடனியைவின் மூலம் மட்டுமே விளக்கிட இயலும்.



iii) நிறம்:

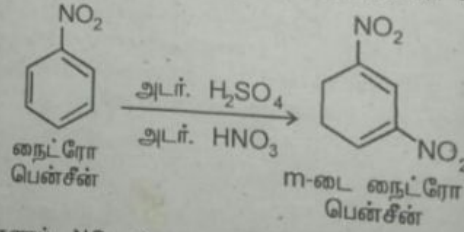
கரிமச் சேர்மங்களின் நிறம் உடனிசைவின் ஒரு விளைவாகக் கருதப்படுகிறது. எ.கா. சாயங்கள், பிளாப்த்தலீன் பங்களிக்கும் அமைப்புகளில் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும் போது நிறத்தின் செறிவும் (ஆழமும்) அதிகரிக்கிறது.

iv) வேதி ஒழுக்கலாறு:

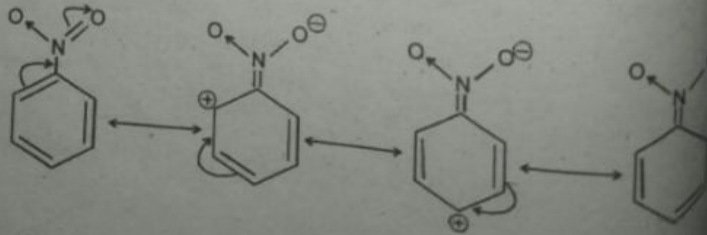
உடனிசைவு கொண்டுள்ள சேர்மங்களின் பண்புகள் இயல்புக்கு வும்பானவையாக உள்ளன. எ.கா. பென்சீனின் மூலக்கூறு வாய்பாட்டின்படி பார்த்துக்கொள்ளும்போது அதில் மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள்ளன. ஆயினும் அது எத்தனைப் போன்று கூட்டு வினைகளுக்கு உள்ளாவதில்லை. இ ஏனெனில் பென்சீனில் உடனிசைவு உள்ளது. பென்சீனில் உள்ளவை ஒற்றைப் பிணைப்புகளுமல்ல. இரட்டைப் பிணைப்புகளுமல்ல அவை ஒற்றை மற்றும் இரட்டைப் பிணைப்புகளுக்கு இடைப்பட்டவை. எனவே தான் பென்சீன் கூட்டு வினைகளில் ஈடுபடுவதில்லை.

v) பதிலீடடைந்த பென்சீனில் ஆற்றுப்படுத்துகை:

பென்சீனில் உள்ள உடனிசைவு அதில் ஏற்கனவே உள்ள பதிலீட்டு தொகுதிகளால் அதிகரிக்கின்றன. எனவே இரண்டாவது தொகுதி பதிலிடப்பட்டு போது குறிப்பிட்ட விளைபொருள்களே கிடைக்கின்றன. எ.கா. நைட்ரோ பென்சீனை நைட்ரோ ஏற்றும் போது m-டை நைட்ரோ பென்சீன் கிடைக்கிறதேயன்றி o-மற்றும் p-டை நைட்ரோ பென்சீன்கள் கிடைப்பதில்லை.



இதற்குக் காரணம் NO_2 தொகுதியின் -R விளைவாகும். நைட்ரோ பென்சீனிற்கான உடனிசைவு அமைப்புகள் வருமாறு:



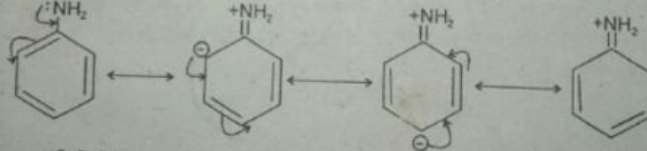
இந்த எலக்ட்ரான் இழுக்கும் -R விளைவின் காரணமாக o- மற்றும் p இடங்கள் எலக்ட்ரான் செறிவு குறைந்தவை ஆகின்றன. நைட்ரோ ஏற்றத்தில் தாக்கும் தொகுதி NO_2^+ ஆகும். எனவே அது o- அல்லது p- இடத்திற்குச் செல்ல இயலாது. இவ்வாறாக அது m-இடத்திற்குச் செல்கிறது. m-டை-நைட்ரோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.

உடனியைவு ஆற்றல் (Resonance Energy) :-

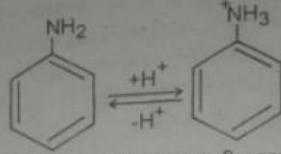
பங்களிக்கும் எந்த ஒரு அமைப்பின் ஆற்றலைவிடவும் உடனியைவு இனக்கூப்பின் ஆற்றல் குறைவாகவே இருக்கும். உச்சநிலைத்தன்மை கொண்ட பங்களிக்கும் அமைப்பின் ஆற்றலுக்கும் உடனியைவு இனக்கூப்பின் ஆற்றலுக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடே உடனியைவு ஆற்றல் எனப்படுகிறது. ஒரு சேர்மம் உடனியைவினால் நிலைப்படுத்தப்படுகிறது. (அதாவது உடனியைவு இனக்கூப்பு எந்த ஒரு பங்களிக்கும் அமைப்பினையிடவும் நிலைத்தன்மை மிக்கதாகவே இருக்கும்). எ.கா. CO_2 வின் உருவாதல் வெப்பம் (1592 கி.ஜூ/மோல்) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ விற்குக் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பைவிட (1466 கி.ஜூ/மோல்) சுமார் 126 கி.ஜூ/மோல் கூடுதலாக உள்ளது. காணப்பட்ட மற்றும் கணக்கிடப்பட்ட உருவாதல் வெப்ப மதிப்புகளுக்கிடையேயான வேறுபாடே உடனியைவு ஆற்றலாகும்.

அனிலீனின் காரத்தன்மை

அனிலீன் என்பது $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ஆகும். ஒரு தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்களைப் பெற்ற நைட்ரஜன் ஒன்று இது உள்ளது. எனவே இதனால் ஒரு புரோட்டானை ஏற்க இயலும். எனவே இது ஒரு காரமாகச் செயல்படுகிறது. இருப்பினும் இது அம்மோனியாவை விட குறைந்த காரத்தன்மையுடையது. இதனை உடனியைவு மூலம் விளக்கலாம்.



அனிலீனில், உடனியைவின் காரணமாக நைட்ரஜன் அணுவின் மீதுள்ள தனிஜோடி எலக்ட்ரான்கள் ஒரு புரோட்டானை ஒருங்கிணை, குறைவாகவே கிடைக்கிறது. அதே நேரத்தில் நைட்ரஜன் மீதுள்ள சிறிதளவு நேர்மின்சுமை ஒரு புரோட்டானை விலக்கும் போக்கினையும் பெற்றிருக்கும். மேலும் அனிலீன் மற்றும் புரோட்டான் ஏற்றும் பெற்ற அனிலீன் நேர்மின் அயனி $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ஆகியவற்றின் நிலைத் தன்மையை ஒப்பிடுகையில், புரோட்டான் ஏற்றம் பெற்ற நேர்மின் அயனியைவிட, அனிலீனுக்கு கூடுதல் உடனியைவு அமைப்புகள் இயலும் என்பதால், அனிலீன் கூடுதல் நிலைத்தன்மை பெறும். எனவே பின்வரும் சமநிலை இடப்பறம் நகர்ந்திருக்கும்.



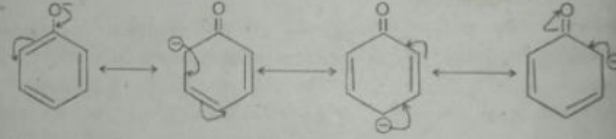
அம்மோனியாவில் இத்தகையதொரு உடனிகைவு சாத்தியமில்லை எனவே அதிலுள்ள தனிதோடி எலக்ட்ரான்கள் புரோட்டானேற்றத்திற்குக் கிடைக்கின்றன எனவே அது அனிலீனை விடக் கூடுதல் காரத்தன்மை பெற்றிருக்கிறது.

பீனால்களின் அமிலத் தன்மை

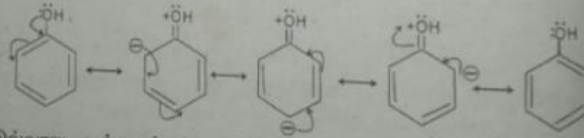
பீனால்கள் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைகின்றன. கரைசலின் வழியே CO_2 செலுத்தப்படும்படியின் பீனால்கள் மீண்டும் கிடைக்கின்றன. இவ்வினை பீனாலுக்கு அமிலத்தன்மை உள்ளதைக்காட்டுகிறது.

காரணம்:

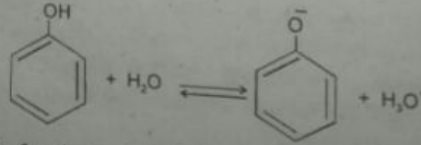
பீனேட் எதிர்மின் அயனியின் எதிர் மின்சுமை அரோமாட்டிக் வளையத்தின் ஈ ஆர்பிட்டல்களோடு உள்ளடங்காமை (delocalisation) கொள்வதால் (அதாவது உடனிகைவால்) பீனேட் எதிர்மின் அயனி நிலைப்படுத்தப்படுகிறது.



பிரிகையடையாத பீனாலிலும் இத்தகைய உள்ளடங்காமை இயலும், ஆனால் இங்கு மின்சுமை பிரிக்கப்பட்டுள்ளது. எனவே இது குறைந்த நிலைப்புத் தன்மை கொண்டிருக்கிறது.



இவ்வாறு உள்ளடங்காமை மேம்பட்டுள்ளமையால் சமநிலை வலதுபக்கம் தள்ளப்படுகிறது.



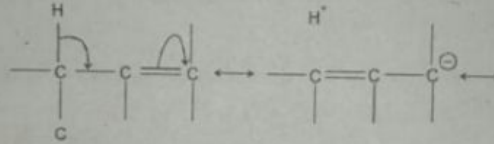
ஆகையால் பீனால்கள் அமிலங்களாக செயல்படுகின்றன.

3. குறைப்பிணைப்பு (Hyper Conjugation) :

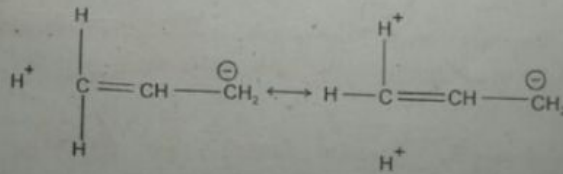
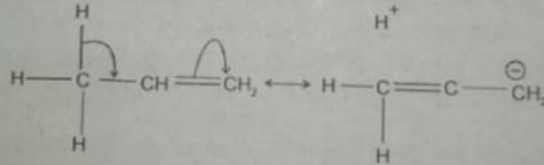
σ எலக்ட்ரான்கள் அடுத்துள்ள இரட்டைப் பிணைப்பிலுள்ள π எலக்ட்ரான்களுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள போது உள்ளடங்காத தன்மையின் காரணமாக விளையும் உடனிசைவு குறை இணைப்பு எனப்படுகிறது.

விளக்கம் :

C-H பிணைப்பு ஒன்று நேரடியாக ஒரு இரட்டைப் பிணைப்புடன் இணைக்கப்பட்ட அமைப்புகளில் குறை இணைப்பு விளைவு செயல்படுகிறது. வேறு வகையில் கூறின், கார்பன், ஹைட்ரஜன் பிணைப்பிலுள்ள σ எலக்ட்ரான்கள் இரட்டைப் பிணைப்பிலுள்ள π எலக்ட்ரான்களுடன் இடையீடு அடையும்போது குறை இணைப்பு விளைவு உண்டாகிறது. கீழே காட்டப்பட்டவாறு, குறை இணைப்பில், எலக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி இரட்டைப் பிணைப்பை நோக்கி ஏற்படுகிறது.



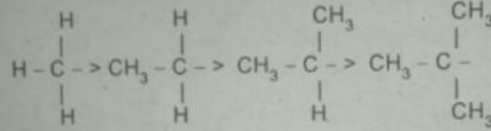
புரோப்பீன் மூலக்கூறிலுள்ள மீத்தைல் தொகுதியின் மூன்று C-H பிணைப்புகள் இவ்விளைவிற்கு பின்வருமாறு பங்களிக்கின்றன



தூண்டல் விளைவு பற்றிக் குறிப்பிட்டபோது, அல்கைல் தொகுதிகளின் தூண்டல் விளைவு பின்வரும் வரிசைபடி இருக்கும் எனக் குறிப்பிடப்பட்டது.

மூவிணைய > ஈரிணைய > ஒரிணைய

இந்தவரிசை, அல்க்கைல் தொகுதியுடன் ஒரு நிறைவுறா அமைப்பு (C=C) சேர்க்கப்பட்டுள்ள போது தலைகீழாக மாறுகிறது. மேலே குறிப்பிட்ட நிறைவுறா அமைப்பை அடுத்துள்ள கார்பன் (α -கார்பன் அணுவில் உள்ள C) பிணைப்பிலிருக்கும் σ -எலக்ட்ரான்கள், பிணைப்பில்லா உடனியைசைவு தருகின்றன. C-H பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க, அதிகரிக்க குறை இணைப்பு விளைவும் அதிகரிக்கும். இவ்வாறாக மீத்தைல் தொகுதி (C-H பிணைப்புகள்) உச்சபட்ச குறை இணைப்பு விளைவினைப் பெற்றுள்ளது. ஈத்தல் தொகுதி (2C-H பிணைப்புகள்) அதைவிடக் குறைவான குறை இணைப்பு விளைவையும், ஐசோபுரோப்பைல் தொகுதி (1C-H பிணைப்பு) குறைந்த பட்ச குறை இணைப்பு விளைவினையும் பெற்றுள்ளன. மூலிணைய பியூட்டல் தொகுதி (0C-H பிணைப்பு) குறை இணைப்பு விளைவு ஏதும் பெற்றிருக்கவில்லை.



மீத்தைல் ஈத்தைல் ஐசோப்
புரோப்பைல் மூலிணைய
பியூட்டல்

குறை இணைப்பு ஒரு தற்காலிக விளைவு உடனியைசைவு அமைப்புகள் கார்பனுக்கும் ஹைட்ரஜனுக்கும் இடையில் பிணைப்பு இல்லை. இந்தகைய குறை இணைப்பு உடனியைசைவு அமைப்புகளில் புரோட்டான், கார்பனிலிருந்து அந்த பிணைப்புத் தூரத்தைவிட அதிக தூரம் விலகிச் செல்வதில்லை. இவ்வாறு உடனியைசைவு, புரோட்டான் ஓரிடத்திலிருந்து மற்றொரு இடத்திற்கு நகரும் இயல்பு சமநிலையிலிருந்து (tautomerism) மாறுபட்டது. C-H பிணைப்பின் σ ஆர்பிட்டல் கார்பன்-கார்பன் இரட்டைப் பிணைப்பின் π ஆர்பிட்டலுடன் மேற்பொருந்துவதாகும், குறை இணைப்பைக் கருதலாம். இது உடனியைசைவு உள்ள π - π ஆர்பிட்டல் மேற்பொருந்துதலை ஒத்தது. குறை இணைப்பு இரண்டாம் வகை உடனியைசைவு எனவும் கொள்ளலாம்.

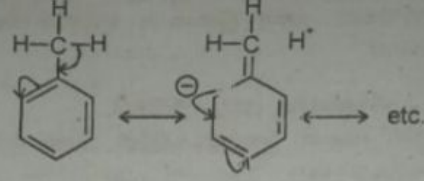
குறை இணைப்பு என்பது பேகர்-நாதன் (Baker-Nathan) விளைவு எனும் பிணைப்பில்லா உடனியைசைவு எனவும் அழைக்கப்படுகிறது.

பயன்கள் :

பின்வரும் காட்சிப் பதிவுகளை விளக்கிட குறை இணைப்பு விளைவு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

டொலுவீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் அது σ -நைட்ரோ-டொலுவீன்களையும் σ -டிநைட்ரோ டொலுவீனையும் தருகிறது.

டொலுவீனில் CH_3 தொகுதி குறை இணைப்பு விளைவினை ஏற்படுத்துகிறது.



இந்த குறையிணைப்பு விளைவினால் o-மற்றும் p-இடங்கள் எலக்ட்ரான் செறிவு மிக்க மையங்களாகின்றன. நைட்ரோ ஏற்றத்தில் தாக்கும் தொகுதி NO_2^+ தொகுதியாகும். எனவே அது o-மற்றும் p-இடங்களுக்குச் செல்கிறது. இவ்வாறாக நமக்கு o-மற்றும் p-நைட்ரோ டொலுவீன்களும் sym-டீரரைநைட்ரோ டொலுவீனும் கிடைக்கின்றன.

குறைப்பிணைப்பின் விளைவுகள்

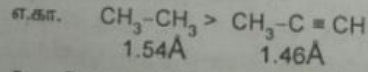
பல்வேறு பெளதிகத்தரவுகள் குறை இணைப்பின் மூலம் விளக்கப்பட்டுள்ளன.

1. ஹைட்ரஜனேற்ற வெப்பங்கள்

குறை இணைப்பு (உடனிசைவின் மூலம்) ஒரு மூலக்கூறியை நிலைப்படுத்துவதால் காணப்பட்ட ஹைட்ரஜனேற்ற வெப்பம் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பினை விடக் குறைவாக உள்ளது. எ.கா. புரோப்பீனுக்கு, காணப்பட்ட ஹைட்ரஜனேற்ற வெப்பம் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பை விடக் குறைவாக உள்ளது. இது ஏனெனில் அம்மூலக்கூறு குறை இணைப்பின் மூலம் நிலைப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

2. பிணைப்பு நீளம்

குறை இணைப்பின் காரணமாக $\text{CH}_3\text{-C}$ பிணைப்பு பகுதியளவு இரட்டைப் பிணைப்புத்தன்மை பெறுகிறது. எனவே பிணைப்பு நீளம் குறைகிறது.



3. இருமுனைத் திருப்புத்திறன்

குறையிணைப்பு என்பது எலக்ட்ரான் இடம்பெயரும் ஒரு விளைவாதலால், குறையிணைப்பு விளைவு பெற்றுள்ள மூலக்கூறுகள் இருமுனைத் திருப்புத்திறம் கொண்டிருக்க வேண்டுமென நாம் எதிர்பார்க்கிறோம். உண்மையில் அவை இருமுனைத் திருப்புத்திறம் பெற்றுள்ளன. எ.கா. புரோப்பீனும் டொலுவீனும் திட்டவாட்டமான இருமுனைத் திருப்புத்திறம் பெற்றுள்ளன. இருப்பினும் இருமுனைத் திருப்புத்திறம் கொண்டுள்ள அனைத்து மூலக்கூறுகளும் குறையிணைப்புக் கொண்டிருக்குமென்ற முடிவுக்கு நாம் வர இயலாது. ஏனெனில் காப்பன்

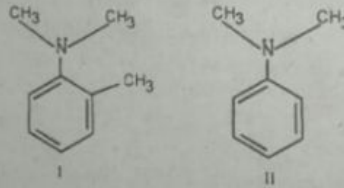
அணுவொன்றின் எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை என்பது அது எந்த இனக்கலப்பு நிலையில் உள்ளது என்பதையும் பொருத்ததாகும். இவ்வாறாக இருமுனைத் திருப்புத்திறத் தரவுகளை, குறை இணைப்பு உள்ளமைக்குச் சாட்சியாகப் பயன்படுத்திட இயலாது.

4. கொள்ளிட விளைவு (steric Effect)

ஒரு சேர்மத்தில் வினை நிகழ்விடத்திற்கு அருகாமையில் பருமனான தொகுதியோ, தொகுதிகளோ இருப்பின், அச்சேர்மம் தனி இயல்புடன் செயல்படுகிறது. ஒரு சேர்மத்திலுள்ள பதிலீட்டுத் தொகுதியின் உருவளவு மற்றும் அதன் புவெளி அமைப்பு ஆகியவை தொடர்பான விளைவுகள் கொள்ளிட விளைவுகள் எனப்படுகின்றன. கொள்ளிட விளைவுகள் ஒரு வினையின் வேகம் மற்றும் அதன் வினைவழி ஆகியவற்றை பாதிக்க வல்லவை. கொள்ளிட விளைவுகள் ஓர் வினையின் வேகத்தைக் குறைக்குமாயின் அவை, கொள்ளிடத் தடை (Steric hindrance) பெறவும் அவை வினை வேகத்தை அதிகரிக்குமாயின் அவை கொள்ளிட முடுக்கம் (steric acceleration) எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

கொள்ளிட விளைவினால் முடுக்கப்பட்ட (accelerated) வினை

N, N-டைமீத்தைல் -o-டொலுயின் (I) N, N-டைமீத்தைல் அனிலின் (II) விட கூடுதல் காரத்தன்மையுடையது. எனவே அது அமிலங்களுடன் விரைவாக வினைபுரிகிறது.



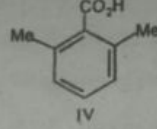
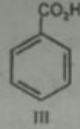
காரணம் :

உடன் இசைவின் காரணமாக ஏற்படும் கூடுதல் நிலைப்புத்தன்மை II-ஐவிட I-க்குக் குறைவு NH₂ தொகுதியிலுள்ள N-மீதுள்ள CH₃-தொகுதிக்கு o-இடத்திலிருக்கும் CH₃ தொகுதிக்கும் இடையேயான கொள்ளிடத் தடை இதற்கு காரணமாகும். ஹைட்ரஜன் மீதுள்ள தனி ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் II-ல் எளிதாகக் கிடைக்கின்றன. எனவே அது அதிக காரத்தன்மை கொண்டுள்ளன எனவே அது அமிலங்களுடன் விரைவாக வினைப்படுகிறது.

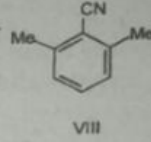
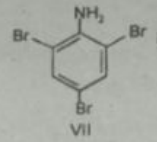
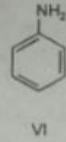
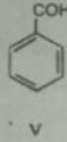
கொள்ளிட விளைவினால் இடர்படுத்தப்பட்ட (inhibited) வினைகள்

i) பென்சாயிக் அமிலம் (III) மெத்தனால் மற்றும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஆகியவற்றுடன் வினைபுரிந்து மீத்தைல் பென்சோயோட்டைத் தருகிறது. ஆனால் 2,6-டைமீத்தைல் பென்சாயிக் அமிலம் (IV), இதே நிபந்தனைகளில், பெறுதியைத் தருவதில்லை.

61



(ii) பென்சால்பினைடு (V) அனிலீனுடன் (VI) வினைபிர்ந்து ஒரு அனில் (anil) தருகிறது; ஆனால், 5-டீரெபுரோமோ அனிலீன் (VII) தருவதில்லை.



iii) பீனைல் சயனைடு நீராற்பகுப்பிற்கு உள்ளாகும்போது 2,6-டை மீத்தைல் பீனைல் சயனைடு (VIII) உள்ளாவதில்லை.

இவ்வனைத்து எடுத்துக்காட்டுகளிலும் ஆர்த்தோ தொகுதிகள் வினைபடு தொகுதிகளின், அதாவது கார்பாக்சில், அமினோ மற்றும் சயனோ தொகுதிகளின், வினைகளில் குறுக்கிடுகின்றன. ஆர்த்தோ தொகுதிகள் வினைபடும் தொகுதிகளை தாக்கும் கரணிகளிலிருந்து மறைக்க முனைகின்றன.

பல்கலைக் கழக வினாக்கள் :

1. கரிமச் சேர்மங்களில் நிகழும் எலக்ட்ரான் தூண்டல் பற்றி குறிப்பு எழுதுக
2. பின்கொடுக்கப்பட்டுள்ளதை வைத்து தூண்டல் விளைவை விவரிக்கவும்:
 $C_3-C_2-C_1-Cl$
3. +I விளைவு மற்றும் -I விளைவு என்பதைப் பற்றி நீவிர் அறிவது யாது?
4. +I மற்றும் -I விளைவுகளை எவ்வாறு வேறுபடுத்திக் காண்பிப்பாய்?
5. காரணங்களுடன் விளக்கு : அசிட்டிக் அமிலம் பார்பிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் குறைந்தது.
9. கீழ்க்கண்டுள்ள அமிலங்களின் வலிமையை ஏறு வரிசையில் எழுதுக. உள் விடைக்கான காரணத்தையும் எழுதுக . α -குளோரோபுரப்பியோனிக் அமிலம்., β -குளோரோபுரப்பியோனிக் அமிலம் மற்றும் புரோப்பியோனிக் அமிலம்.
10. விளக்குக : மெத்திலின் அம்மோனியாவை விட வலுவான காரம்.