

அலகு - IV

அரோமாட்டிக் சேர்மங்கள் (Aromatic Compounds)

1. அரோமாட்டிக் தன்மை (Aromaticity)

வரையறை :

ஒரு சேர்மம் தட்டையான - வளைய அமைப்பையும் $(4n + 2)\pi$ எலக்ட்ரான்களையும், π எலக்ட்ரான்களின் உள்ளடங்காமையின் காரணமாக வழக்கத்திற்கு மாறான நிலைத் தன்மையும், எதிர்பாராத வேதிவினைகளையும் (குறிப்பாக கூட்டு வினைகளுக்குப் பதிலாக பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடும் போக்கையும்) கொண்டிருந்தால் அது அரோமாட்டிக் சேர்மம் ஆகும்.

அரோமாட்டிக் தன்மைக்கான சோதனை வாயிலான நிபந்தனைகள் (Experimental Criteria) :

மூலக்கூறில் உள்ள π எலக்ட்ரான்களினுடைய உள்ளடங்காமையின் அளவைப் பொருத்து அமையும் பௌதிகப் பண்புகள் மூலம் அரோமாட்டிக் தன்மையை நாம் நிர்ணயிக்கிறோம்.

1. இருமுனைத் திருப்புத்திற அளவீடுகள் :

பல சேர்மங்களின் சோதனை மதிப்புகளை, இருமுனை அமைப்புகளின் அடிப்படையில் எளிதில் விளக்கலாம். (எ.கா.) அகலின்

2. X - கதிர் ஆய்வு :

ஒரு சேர்மம் அரோமாட்டிக்காக இருக்குமாயின் அதன் மூலக்கூறு தட்டையானதாகவும் ஒழுங்கானதாகவும் இருக்கும். இது X - கதிர் ஆய்வின் மூலம் நிறுவப்படும்.

3. புறச்சிவப்பு நிரலாய்வு :

பென்சீனல்லாத பிற அரோமாட்டிக் சேர்மங்களினுடைய C - H பிணைப்பின் நீட்டிர்வெண் பென்சீன் போன்ற சேர்மங்களினுடையதைப் பெரிதும் ஒத்திருக்கின்றது. அரோமாட்டிக் சேர்மங்கள் சீர்மை மிக்கவையாகையால் அவற்றின் IR நிரல்கள் மிகவும் எளிமையாக உள்ளன.

4. UV நிரலாய்வு :

மிகுதியான π எலக்ட்ரான் உள்ளடங்காமையின் காரணமாக அரோமாட்டிக் சேர்மங்கள் அவற்றிற்கீடான அல்கீன்கள் உறிஞ்சும் ஒளியை விட அதிகமான அலை நீளங்களைக் கொண்ட ஒளியை உறிஞ்சுகின்றன.

அரோமாட்டிக் தன்மைக்கு உரித்தான பண்புகள் :

அரோமாட்டிக் சேர்மங்களுக்கு உரித்தான பண்புகள் வருமாறு.

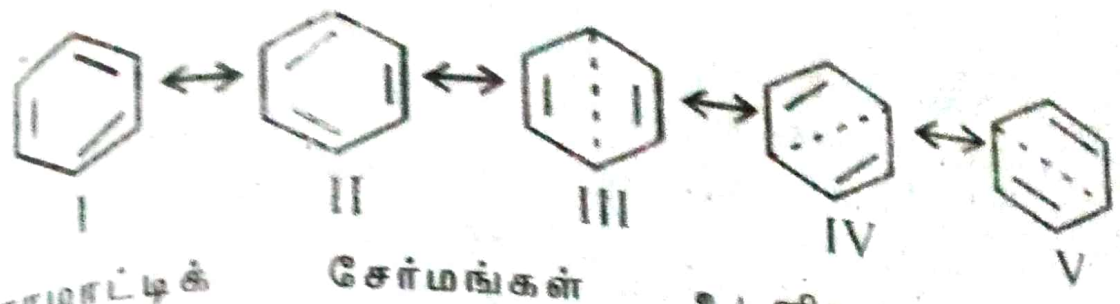
1. அவை தட்டையான வளைய அமைப்புக் கொண்டிருக்கும்.
2. அவை $(4n + 2)\pi$ எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருக்கும்.
3. π எலக்ட்ரான்களின் உள்ளடங்காத தன்மையினால் வழக்கத்திற்கு மாறான நிலைத்தன்மை பெற்றிருக்கும்.
4. எதிர்பாராத வேதிப்பண்புகள் பெற்றிருக்கும். (குறிப்பாக கூட்டு வினைக்கு பதிலாக பதிலீட்டு வினைகளில் ஈடுபடும்).

அரோமாட்டிக் சேர்மங்களுக்கு உரித்தான இப்பண்புகளை, அரோமாட்டிக் சேர்மமாகிய பென்சீனை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு விளக்கலாம்.

1. X - கதிர் ஆய்வு மற்றும் பிறசோதனை முடிவுகளினின்றும் பென்சீன் தட்டையான வளைய அமைப்புக் கொண்டுள்ளது எனக்காட்டப்பட்டுள்ளது.
2. இது 6 π எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டுள்ளது. இவ்வாறாக $(4n + 2)\pi$ எலக்ட்ரான் விதிக்கு (இங்கு $n = 1$) கட்டப்பட்டுள்ளது.
3. 150 கி. ஜூல் / மோல் என்ற அளவிற்கு கூடுதலான வழக்கத்திற்கு மாறான நிலைத்தன்மை பெற்றுள்ளது.
4. இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு இதில் மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகள் இருப்பதைச் சுட்டிக் காட்டும் போதிலும் இது கூட்டு வினைகளை விட பதிலீட்டு வினைகளுக்கே ஆளாகிறது.

அரோமாட்டிக் தன்மைக்கான இணைதிறன் பிணைப்புக்கொள்கை :

1. இக்கொள்கையின்படி, அரோமாட்டிக் சேர்மங்களை ஒரேயொரு வாய்பாட்டினால் குறிக்க இயலாது. அவை ஒன்றிக்கு மேற்பட்ட வாய்பாடுகளால் குறிக்கப்படுகின்றன. (எ.கா.) பென்சீன், வேறுவகையில் கூறின், அரோமாட்டிக் சேர்மங்கள் என்பன பங்களிக்கும் பல அமைப்புகளின் உடனிசைவுக் கலப்பினங்கள் ஆகும். (எ.கா.) பென்சீன், பின்வரும் அமைப்புகளின் உடனிசைவு இனக்கலப்பு ஆகும்.



அரோமாட்டிக் சேர்மங்கள் உடனியைவு ஆற்றலினால்
 நிலைத்தன்மையை பெறும்படி (எ.கா.) பென்சீனுக்குப் பங்களிக்கும் அமைப்புகளில்
 அரோமாட்டிக் தன்மையை விளக்கப்போதுமானதாக இல்லை. மூலக்கூறு
 ஆர்பிட்டல் கொள்கை, பென்சீன் போன்ற மற்றும் பென்சீனல்லாத பிற
 150 கி. ஜில் / மோல் குறைவாக உள்ளது.

இந்த எளிய உடனியைவுக் கொள்கை (இணைதிறன் பிணைப்புக் கொள்கை
 VB கொள்கை) பென்சீன் அல்லாத பிற அரோமாட்டிக் சேர்மங்களின்
 அரோமாட்டிக் தன்மையை விளக்கப்போதுமானதாக இல்லை. மூலக்கூறு
 ஆர்பிட்டல் கொள்கை, பென்சீன் போன்ற மற்றும் பென்சீனல்லாத பிற

அரோமாட்டிக் தன்மைக்கான மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் கொள்கை :

இக்கொள்கையின்படி, அரோமாட்டிக் சேர்மங்களில் π எலக்ட்ரான்கள் முழு
 மூலக்கூறினையும் தழுவிடும் வகையில் பரவிக் கிடக்கின்றன. அவற்றின் பரவலான
 உள்ளடங்காமை உள்ளது. ஹைக்கலின் $(4n + 2)$ π எலக்ட்ரான் விதிக்குக்
 கட்டுப்படும் மூலக்கூறுகள் அரோமாட்டிக் தன்மை கொண்டிருக்கும் மூலக்கூறு
 கிட்டத்தட்ட தட்டையாக இருக்க வேண்டும். (எ.கா.) பென்சீன்


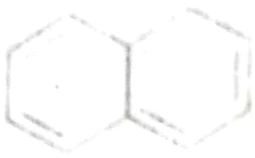


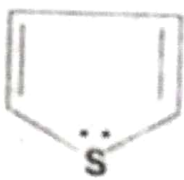
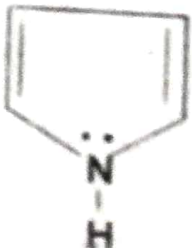

ஹைக்கலின் $(4n + 2)$ விதியும் அதன் எளிய பயன்பாடுகளும்

விதி :
 ஒரு அமைப்பு $(4n + 2)$ π எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருக்குமானால் அது
 அரோமாட்டிக் (இங்கு $n = 0, 1, 2, \dots$)

விளக்கம் :
 MO கணக்கீடுகள் மூலம் அரோமாட்டிக் தன்மையை (உயர்ந்த
 உள்ளடங்காமை ஆற்றல் உயர்ந்த அல்லது உடனியைவு ஆற்றல் காரணமாக
 ஏற்படும் நிலைத்தன்மையை) மூடிய கூட்டிற்குள் $(4n + 2)$ π எலக்ட்ரான்கள்
 இருப்பதுடன் ஹைக்கல் தொடர்புபடுத்தினார் இங்கு n என்பது முழு எண்.

ஹைக்கல் விதிக்குக் கீழ்படியும் அரோமாட்டிக் சேர்மங்களுக்கான
எடுத்துக்காட்டுகள் / பயன்கள்

பெயர் π எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை $n =$

பென்சீன்		6	1
நாப்த்தலீன்		10	2
அந்தாசீன்		14	3
பியூராள்		6	1
தயோபீன்		6	1
பிரோல்		6	1
பைரிடீன்		6	1

குறிப்பு : அரோமாட்டிக் தன்மைக்கான மூலக்கூறு ஆர்ப்பிட்டல் (MO) கொள்கையைப் பற்றிய வினாவிற்கு விடையளிக்கையில் ஹெக்கல் விதியையும் சேர்த்து எழுத வேண்டும்.

எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு (Electrophilic substitution) :

எலக்ட்ரான் கவர் காரணிகள் பங்கு பெறும் பதிலீட்டு வினைகள் எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகள் எனப்படுகின்றன.

எலக்ட்ரான் கவர் காரணிகள் என்பன எலக்ட்ரான்களை குறைவாகக் கொண்ட காரணிகள் ஆகும். எனவே, அவை எலக்ட்ரான் கூடுதலாக உள்ள இடங்களைத் தாக்குகின்றன. இதனால் தான் இவை எலக்ட்ரான் கவர் (விரும்பும்) காரணிகள் எனப்படுகின்றன. இவை நேர்மின் சுமை கொண்டவைகளாகவோ நடுநிலையானவைகளாவோ இருக்கலாம்.

எலக்ட்ரான் கவர் காரணிகளுக்கான (electrophiles) சில எடுத்துக்காட்டுகள்:

- (i) NO_2^+ (நைட்ரோனியம் அயனி)
- (ii) SO_3 (நடுநிலையானது)
- (iii) RCO^+ (அசைல் நேர்மின் அயனி)
- (iv) R^+ (அல்கைல் நேர்மின் அயனி)
- (v) Cl^+
- (vi) Br^+ முதலியவை.

பென்சீனின் எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளுக்கான எடுத்துக்காட்டுகள்:

- i. நைட்ரோ ஏற்றம்
- ii. சல்போனேற்றம்
- iii. பிரீடல் கிராப்ட் அசைலேற்றம் மற்றும் அல்கைல் ஏற்றம் முதலியவை.

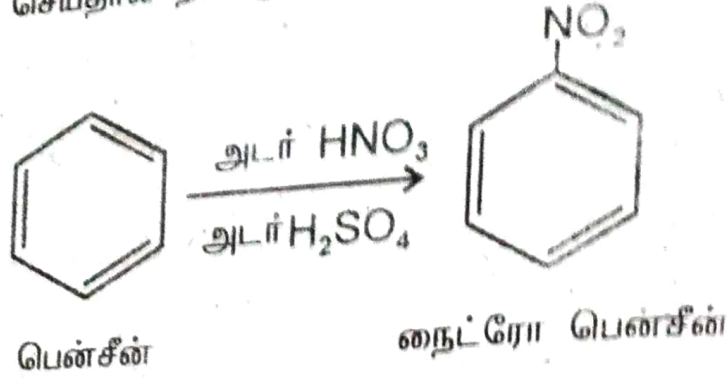
அரோமேட்டிக் பதிலீட்டிற்கான பொதுவான வினைவழி முறை :

அரோமேட்டிக் பதிலீட்டிற்கான பொதுவான வினைவழி முறை மூன்று படிகளை உள்ளடக்கியதாகும்.

- i. எலக்ட்ரான் கவர் காரணி உருவாதல்.
- ii. கார்போனியம் அயனி உருவாதல்.
- iii. அரோட்டான் மாற்றம் நிகழ்ந்து இறுதிப் பெறுதி கிடைத்தல்.

1. நைட்ரோ ஏற்றம்

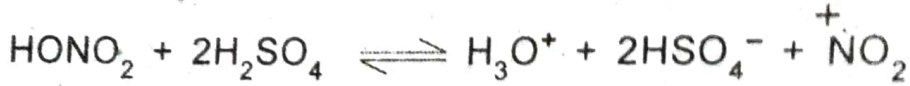
(நைட்ரோ ஏற்றக் கலவை எனப்படும்) அடர் நைட்ரிக் அமிலம் மற்றும் அடர் சல்பியூரிக் அமிலம் ஆகியவற்றின் கலவையைக் கொண்டு பென்சீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் நமக்கு நைட்ரோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.



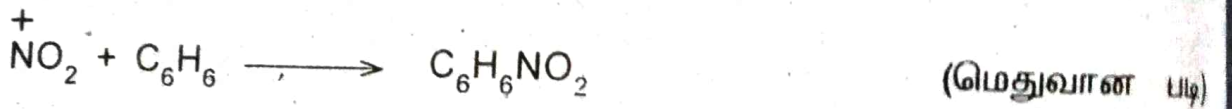
வினை வழி :

நைட்ரோ ஏற்றத்திற்கான, பொதுவான ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்ட வினைவழி பின்வரும் படிகளைக் கொண்டது.

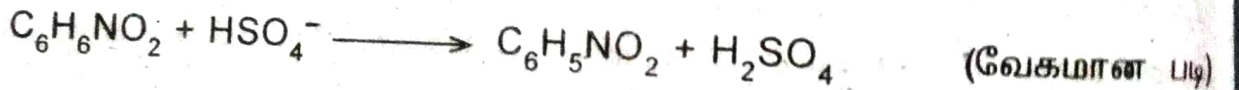
i. நைட்ரோனியம் அயனி உருவாதல்



ii. S அணைவு உருவாதல் (பென்சீனுடன். நைட்ரோனியம் அயனியின் வினை)

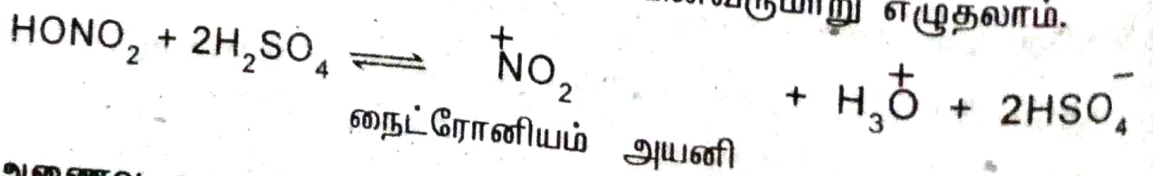


iii. புரோட்டானை இழத்தல்



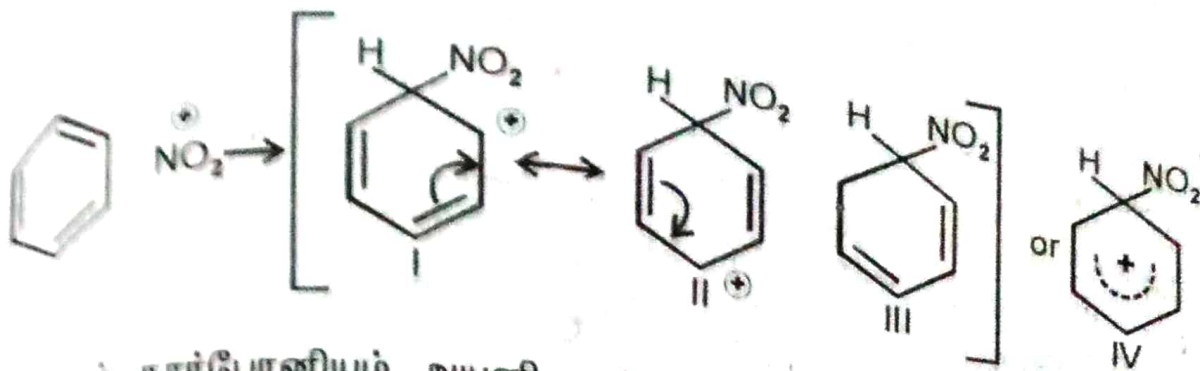
i. நைட்ரோனியம் அயனி உருவாதல் :

நைட்ரிக் அமிலத்தை மட்டும் பயன்படுத்தும்போது நைட்ரோ ஏற்றம் மெதுவாக நிகழ்கிறது. சல்பியூரிக் அமிலம் பென்சீனுடன் வினைபடுவதை விட நைட்ரிக் அமிலத்துடன் தான் வினைபுரிகிறது என்பதை இது கட்டுகிறது. HNO_3 மற்றும் H_2SO_4 ஆகியவற்றிற்கிடையேயான வினையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



ii. S - அணைவு உருவாதல் :

எலக்ட்ரான் கவர் கரணியாகிய NO_2^+ அயனிதான் உண்மையில் பென்சீனைத் தாக்குகிறது. இவ்வினை ஒரு அமில - கார வினை. ஒரு S - அணைவு உண்டாகிறது. இவ்வணைவு ஒரு கார்போனியம் அயனி.

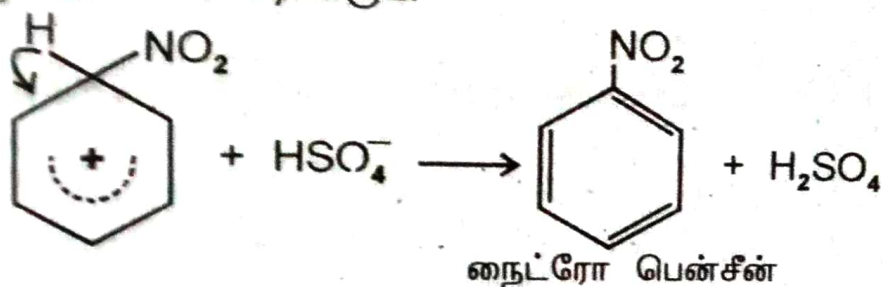


s - அணைவு

இந்தக் கார்போனியம் அயனி மூன்று உடனிசைவு அமைப்புகளாகிய I, II மற்றும் III ஆகியவற்றால் குறிக்கப்படலாம். இவ்வமைப்புகள் இரட்டைப் வேறுபடுகின்றன. அவ்வாறெனில், உண்மையான இருக்கும் இடங்களில் மட்டுமே அமைப்புகளின் உடனிசைவுக் கலப்பினமாகும். இதன் பொருள், நேர்மின்கமை ஒரு கார்பன் அணுவின் மீது மட்டுமே நிலை கொண்டிருக்கவில்லை என்பதாகும். மூலக்கூறின் மீதும் அது பரவியுள்ளது. சில நேரங்களில் s - அணைவு IV போல் குறிப்பிடப்படுவதும் உண்டு.

III. ஒரு புரோட்டானை இழத்தல் :

(இரண்டாவது படியாகிய) கார்போனியம் அயனி உருவாகும் படியே சற்றுக் கனமான படியாகும். இக்கார்போனியம் அயனி உருவான உடனேயே அது ஒரு ஹைட்ரஜன் அயனியை (புரோட்டானை) இழந்து பெறுதிகளைத் தந்துவிடுகிறது. இந்தப் படி ஒரு வேகமான படியாகும்.

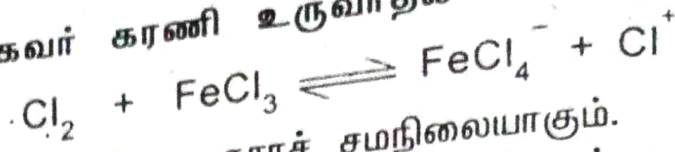


நைட்ரோனியம் அயனி NO₂ துவக்கத்தில் நிகழ்த்தும் தாக்குதலே வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியாகும். புரோட்டான் நீங்குவது மிக விரைவாக நிகழ்கிறது. எனவே அது வினை வேகத்தைப் பாதிப்பதில்லை. பென்சீன் வளையத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன்களுக்குப் பதிலாக அதைவிடக் கனமான, அதன் ஓரிடத் தனிமமாகிய புரோட்டானைப் பதிலீடு செய்து நைட்ரோ ஏற்றத்தை நிகழ்த்தினால் நைட்ரோ ஏற்றத்தின் வினைவேகத்தில் எந்த ஒரு மாற்றமும் இல்லை என்பதிலிருந்து இது உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

2. ஹாலஜனேற்றம்

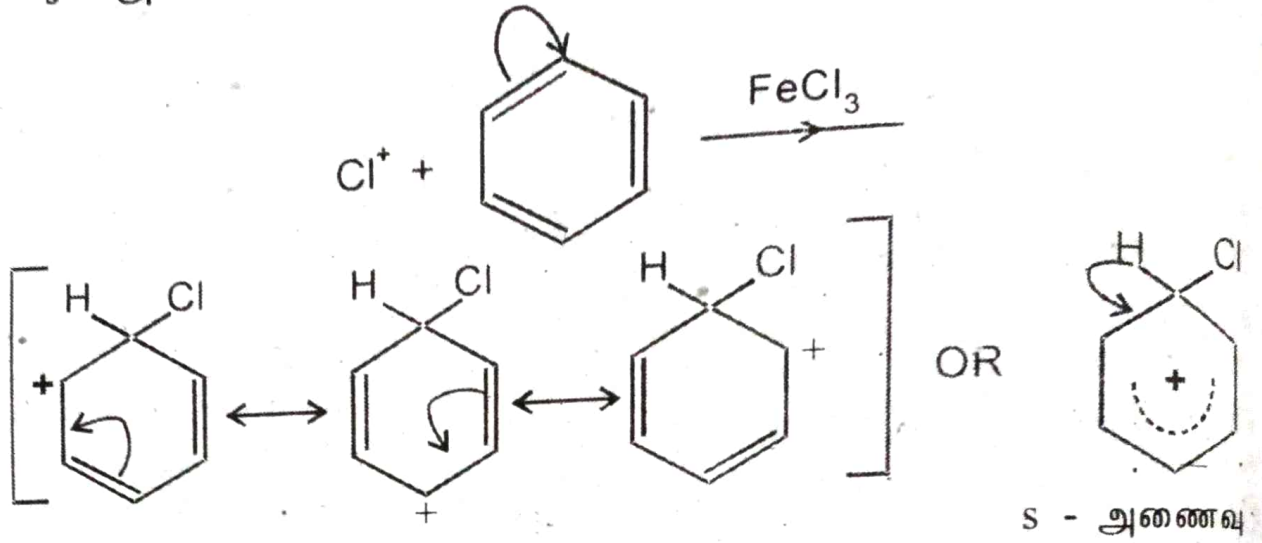
ZnCl₂, FeCl₃, FeBr₃, AlCl₃, AlBr₃, போன்ற லூயி அமிலங்களின் மூன்னிலையில் ஹாலஜனேற்றம் (குளோரினேற்றம் மற்றும் புரோமினேற்றம்) நிகழ்கிறது. குளோரினேற்றத்தை ஹாலஜனேற்றத்திற்கு எடுத்துக்காட்டாகக் கொள்வோம். வினைக்கலவைக்கு சிறிது அயர்ன் துருவல்கள் சேர்ப்பது வழக்கம். குளோரினால், அயர்ன், பெர்ரிக் குளோரைடாக மாற்றப்படுகிறது. பெரிக்குளோரைடு வினைவேக மாற்றியாக செயல்படுகிறது. ஹாலஜன் மூலக்கூறில் சிறதளவு முனைவுற்றலைத் தோற்றுவிப்பதே வினை வேகமாற்றியின் பணியாகும். வினை வழிமுறை பின்வருமாறு :

i. எலக்ட்ரான் கவர் கரணி உருவாதல்

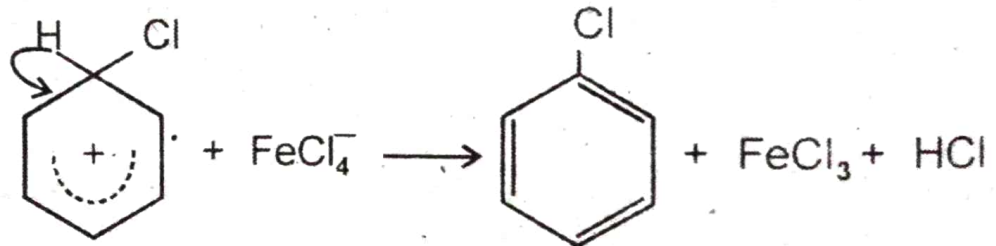


இந்தப் படி ஒரு அமில - காரச் சமநிலையாகும். பெர்ரிக் குளோரைடு (அல்லது ஏனைய வினைவேக மாற்றிகளில் ஏதேனும் ஒன்று) குளோரினூடன் தன்னை இணைத்துக்கொண்டு FeCl_4^- ஐயும் குளோரின் நேர்மின் அயனியையும் தருகிறது.

ii. s - அணைவு (கார்போனியம் அயனி) உருவாதல்



iii. புரோட்டான் மாற்றப்பட்டு இறுதிப் பெறுதியைத் தருதல்



குளோரோ பென்சீன்

3. பிரீடல் - கிராப்ட்டு அல்க்கைல் ஏற்றம்

லூயி அமிலம் ஒன்றை வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தி அல்க்கைல் குளோரைடு (RCl) கொண்டு, பென்சீன் வளையத்தில் ஒரு அல்க்கைல் தொகுதியை (R-) புகுத்தும் வினையாகும் இது. இதற்கான வழக்கமான வினை வேகமாற்றி நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடு ஆகும். பிரீடல் - கிராப்ட்டு அல்க்கைல் ஏற்றம் சிக்கலானது. அது இருவிதமான வினைவழி முறைகளில் நிகழக்கூடும். அரோமேட்டிக் எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டிற்குப் பொருந்தக்கூடிய வினைவழி முறைகளைக் காண்போம்.

i. எலக்ட்ரான் கவர் கரணி உருவாதல்



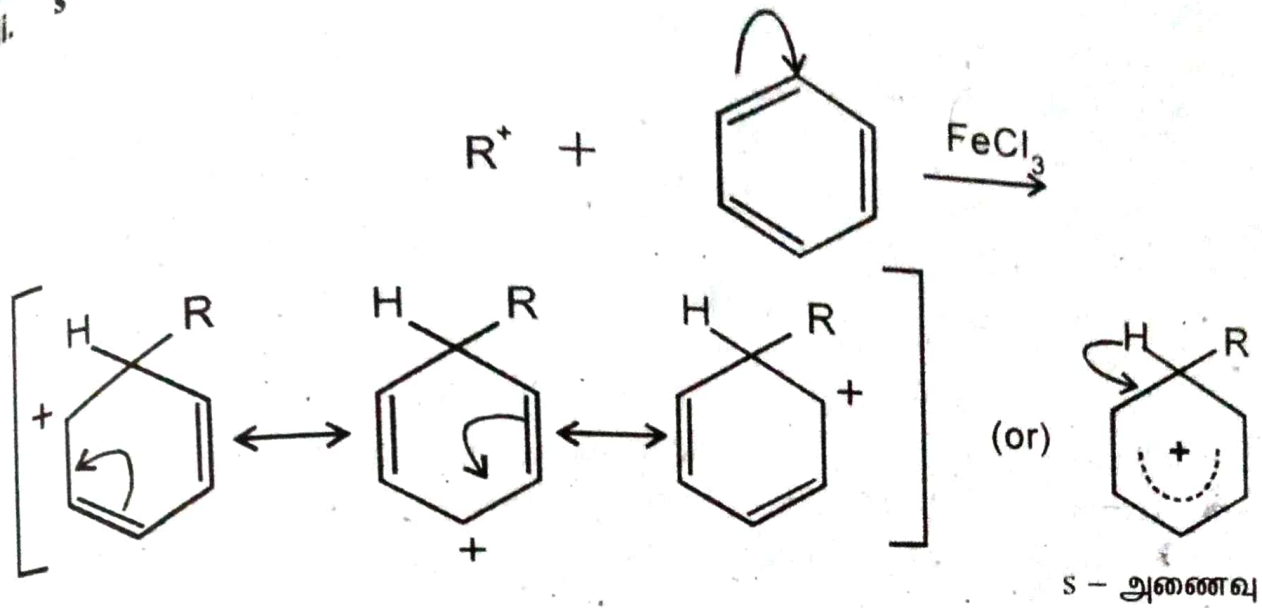
R^+

+ AlCl_4^-

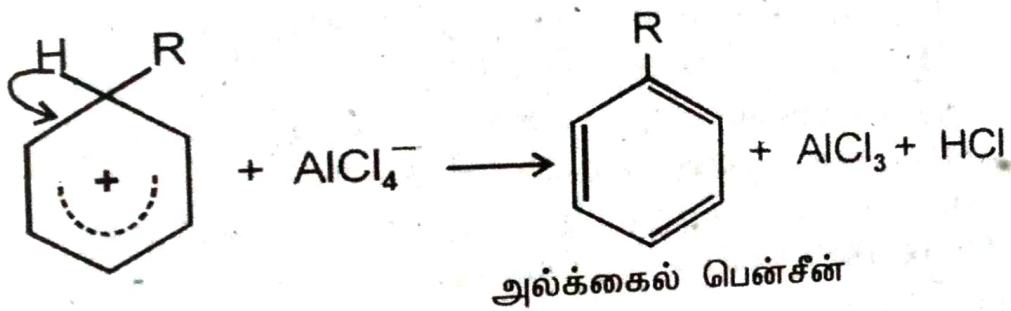
அல்க்கைல் கார்போனியம் அயனி

அல்க்கைல் ஹாலைடுகள், ஆல்க்கஹால்கள், எஸ்ட்டர்கள், ஒலிஃபீன்கள், ஆல்டிஹைடுகள் மற்றும் கீட்டோன்கள் ஆகியவை அல்க்கைல் ஏற்றம் செய்யும் காரணிகளாகப் பயன்படுத்தப்படலாம்.

ii. s - அணைவு உருவாதல்

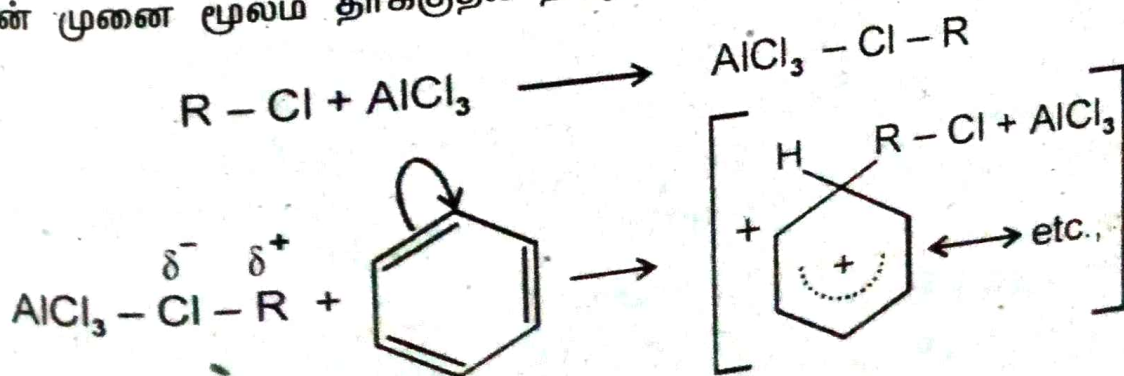


iii. புரோட்டான் மாற்றப்பட்டு இறுதிப்பெறுதியைத் தருதல்



மாற்று வினைவழி முறை :

சில வினைகளில், உண்மையான தாக்கும் காரணி, தனித்த அல்க்கைல் கார்போனியம் அயனியாக இல்லாதிருக்கலாம். மாறாக, அல்க்கைல் ஹாலைடும் அலுமினியம் குளோரைடும் வினைப்பட்டுப் பெறப்பட்ட, முனைவுற்ற அணைவின் நேர்மின் முனை மூலம் தாக்குதல் நிகழலாம்.



நாப்த்தலீன் ($C_{10}H_8$)

பிரித்தெடுத்தல்:

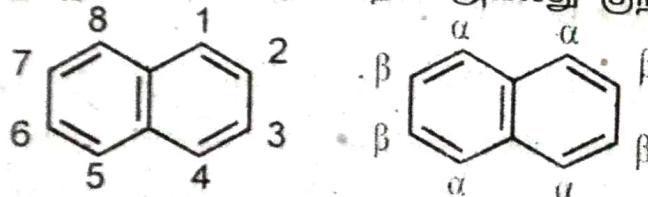
இது கரித்தாரில் 6 - 10% வரையில் உள்ளது. இது நடு எண்ணெய் பகுதியிலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

கரித்தார் காய்ச்சி வடிக்கப்படும்போது பெறப்படும் நடு எண்ணெய்ப்பகுதி குளிர்ப்பிக்கப்படுகிறது. நாப்த்தலீன் பெரும் பகுதி படிகமாகி வெளிவருகிறது. அவை மைய விலக்குக் கடைதல் (centrifugation) மூலமோ அல்லது நீரழுத்து இயந்திரத்தில் வைத்து அழுத்தப்பட்டோ அவற்றிலுள்ள எண்ணெய் நீக்கப்பட்டு பிரிக்கப்படுகின்றன. மைய விலக்கு இயந்திரத்தில், சுடுநீர் மற்றும் நீரிய சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கொண்டு அந்தப் படிகங்கள் கழுவப்பட்டு அவற்றில் ஒட்டிக்கொண்டுள்ள எண்ணெயும், பீனால்களும் நீக்கப்படுகின்றன. அவை பின்னர் சிறுதளவு அடர் சல்ப்யூரிக் அமிலம் கொண்டு கழுவப்பட்டு கார மாகங்கள் நீக்கப்படுகின்றன. நமக்குக் கச்சா நாப்த்தலீன் கிடைக்கிறது. அது பதங்கமாக்கப்பட்டு தூய்மை செய்யப்படுகிறது.

தொகுப்பு முறை : (பெட்ரோலியத்திலிருந்து)

தற்போது, பெட்ரோலியத்திலிருந்து இது தொகுப்பு முறையில் பெறப்படுகிறது. பெட்ரோலியத்தைக் காய்ச்சி வடித்துப் பெறப்பட்ட பகுதிப் பொருட்கள் வளிமண்டல அழுத்தத்தில், 950 Kயில் சூடுசெய்யப்பட்ட காப்பரின் மீது செலுத்தப்படுகின்றன. நாப்த்தலீனும் மீத்தைல் நாப்த்தலீனும் கொண்ட கலவையொன்று கிடைக்கிறது. இந்த மீத்தைல் நாப்த்தலீன் ஹைட்ரஜனுடன், அழுத்தத்திலும் வினைவேக மாற்றியாக ஒரு உலோக ஆக்ஸைடன் முன்னிலையிலும் சூடு செய்யப்படுகிறது. அது நாப்த்தலீனாக மாற்றப்படுகிறது. இச்செயல் முறை ஹைட்ரோ அல்கைல் நீக்கம் (hydrodealkylation) எனப்படுகிறது.

பெயரிடுதல் : நாப்த்தலீன் மூலக்கூறில் பத்து கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன. அவை பின்வருமாறு இலக்கமிடப்படுகின்றன அல்லது குறிக்கப்படுகின்றன.



1, 4, 5 மற்றும் 8 ஆகிய இடங்கள் சமமானவை என்பதைக் காணலாம். இவை a- இடங்கள் எனக் குறிக்கப்படுகின்றன. இதே போல 2, 3, 6 மற்றும் 7 ஆகிய இடங்கள் சமமானவை. இவை b-இடங்கள் எனக்குறிப்பிடப்படுகின்றன. ஒற்றைப் பதிலீட்டு வருவிகள் எண்கள் கொண்டோ எழுத்துக்கள் கொண்டோ குறிக்கப்படுகின்றன. டை மற்றும் அதைவிடக் கூடுதலாகப் பதிலீடடைந்த வருவிகளில் எண்கள் மட்டுமே பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

பண்புகள் : நாப்த்தலீன் நிறமற்ற தகடுகளாக உருவாகின்றன. உருகு நிலை $80^{\circ}C$; கொதிநிலை $218^{\circ}C$ உரித்தான மணம், நீரில் கரைவதில்லை. சூடான ஆல்கஹால், ஈத்தர் மற்றும் பிற கரைப்பான்களில் உடனடியாகக் கரைகிறது.

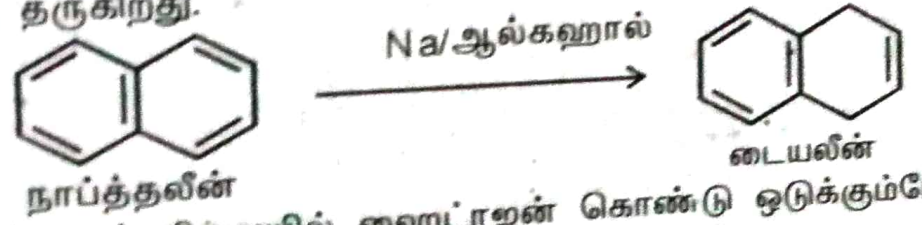
வேதிப் பண்புகள்: நாப்த்தலீன் ஒரு அரோமாட்டிக் சேர்மம், கணக்கிடப்பட்ட உருவாக்கம் வெப்பம் 255.2 கி ஜூல் மோல்⁻¹ என்ற அளவிற்கு சோதனை மதிப்பை உடனிடையாக குறைவாய் இருப்பது இவ்வுண்மையைக் காட்டுகிறது. நாப்த்தலீன் ஹலக்கல் (4n + 2) விதிக்குக் கீழ்ப்படியும் வகையில் இது கட்டுகிறது. உடனிடையாக இங்கு n = 2. நாப்த்தலீனையும் வகையில் இதில் 10π எலக்ட்ரான்கள் கொண்டு குறிப்பிட முடியாது. இக்காரணங்களால் நாம் நாப்த்தலீன் ஒரு அரோமாட்டிக் சேர்மம் என்கிறோம்.

வேதிநோக்கில், நாப்த்தலீன் பென்சீனை ஒத்துள்ளது. ஆனால் கூடுதலான வினைவீரியம் கொண்டது. பதிலீட்டுப் பெறுதிகள் கூடுதலான வலிமையுடன் உருவாகின்றன. வளையத்திலிருந்து பதிலீட்டுத் தொகுதியை நீக்குவது பென்சீனில் நிகழ்த்துவதைவிட எளிதாக உள்ளது. நாப்த்தலீன் நைட்ரோ ஏற்றம் குளோரினேற்றம் ஆகியவை α-வருவிகளைத் தருகின்றன. அதாவது, நைட்ரோ ஏற்றமும் குளோரினேற்றமும் 1- ம் இடத்தில் நடைபெறுகின்றன.

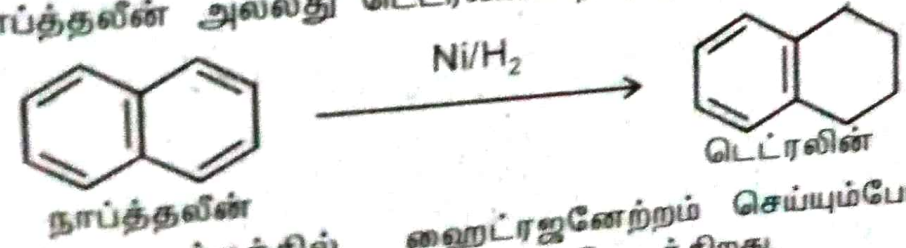
பென்சீனில் நிகழ்வதைவிடக் கூடுதலான எளிமையுடன் நாப்த்தலீனில் கூட்டு வினைகள் நிகழ்கின்றன. இதேபோல ஆக்ஸிஜனேற்றமும் பென்சீனைவிட எளிதாக நிகழ்கிறது. இது ஏனெனில் நாப்த்தலீன் பென்சீனைவிடக் குறைவான அரோமேட்டிக் தன்மை கொண்டது. இதன் உடனிடையாக ஆற்றல் மதிப்பிலிருந்து இவ்வுண்மை புலனாகிறது. இதன் அமைப்பில் இரு பென்சீன் வளையங்கள் உள்ளமையால் இதன் உடனிடையாக ஆற்றல் 2 x 150.6 = 351.2 கி. ஜூல் மோல்⁻¹ ஆகும். இவ்வாறாக, நாப்த்தலீன் குறைவான அரோமேட்டிக் தன்மை பெற்றுள்ளது. பென்சீனைவிட இது கூடுதலான நிறைவுறாத் தன்மை பெற்றுள்ளது எனவும் நாம் கூறலாம். அதாவது இது கூடுதல் வினைவீரியம் கொண்டது:

1. ஹைட்ரஜனேற்றம் (ஒடுக்கம்) :

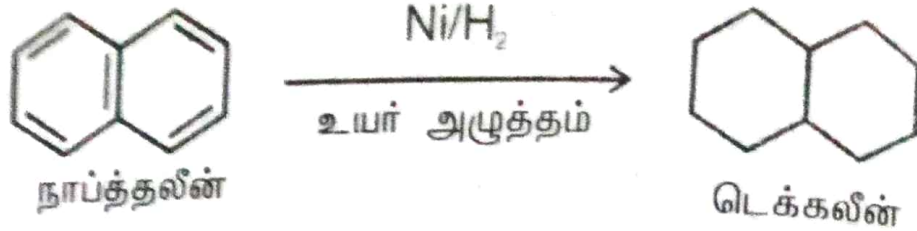
பென்சீனைவிட எளிதாக நாப்த்தலீன் ஒடுக்கமடைகிறது. சோடியம் மற்றும் ஆல்கஹால் கொண்டு ஒடுக்கும்போது அது டைஹைட்ரோ நாப்த்தலீன் அல்லது டையலீனைத் தருகிறது.



நிக்கலின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் கொண்டு ஒடுக்கும்போது டெட்ரா ஹைட்ரோ நாப்த்தலீன் அல்லது டெட்ரலினைத் தருகிறது:

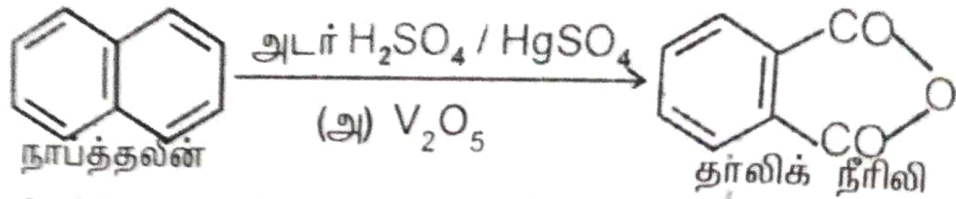


நிக்கலுடன் அழுத்தத்தில் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்யும்போது டெக்கா ஹைட்ரோ நாப்த்தலீன் அல்லது டெக்கலின் கிடைக்கிறது.

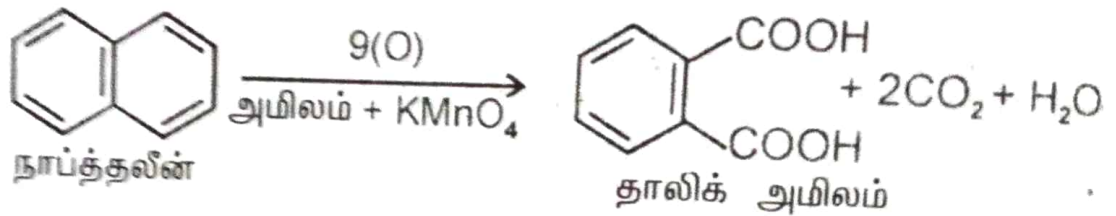


2. ஆக்ஸிஜனேற்றம் :

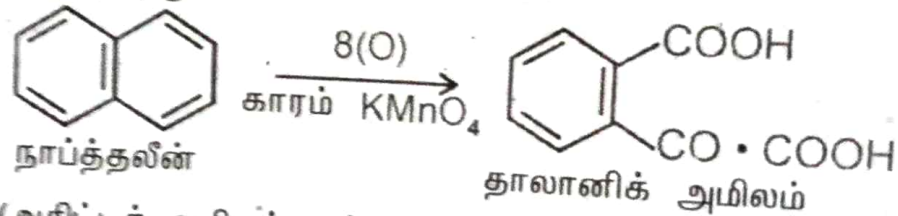
a. HgSO_4 மற்றும் அடர் H_2SO_4 அல்லது வெணேடியம் பெண்ட்டாக்சைடு முன்னிலையில் காற்று ஆகியவை கொண்டு நாப்த்தலீனை ஆக்ஸிஜனேற்றினால் அது தாலிக் நீரிலியாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகிறது.



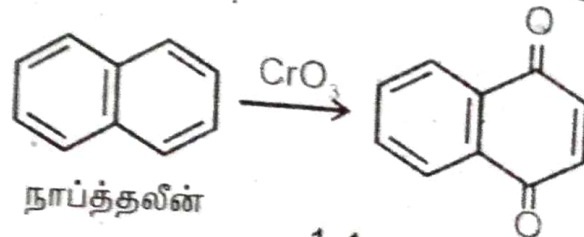
b. அமிலப்பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு இதை தரலிக் அமிலமாக ஆக்ஸிஜனேற்றுகிறது.



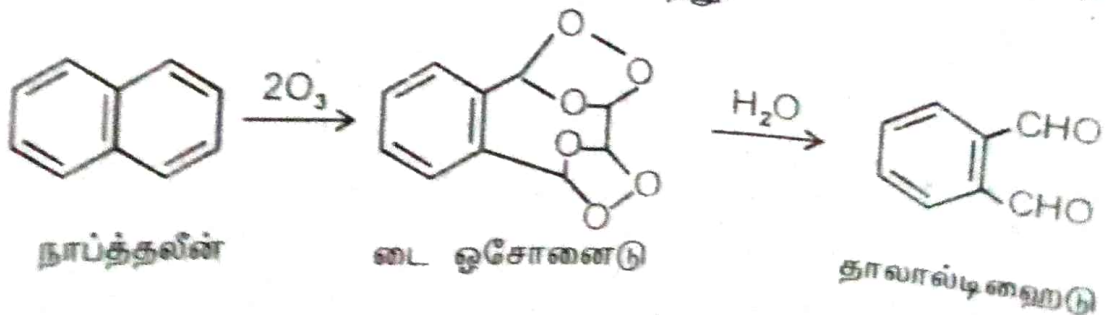
c. காரப் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு இதை தாலானிக் அமிலமாக ஆக்ஸிஜனேற்றுகிறது.



d. (அசிட்டிக் அமிலம் அல்லது அசிட்டிக் அமில நீரிலியின் முன்னிலையில்) குரோமிக் அமிலம் இதை 1, 4 நாப்த்தாக்வினோனாக ஆக்ஸிஜனேற்றுகிறது.

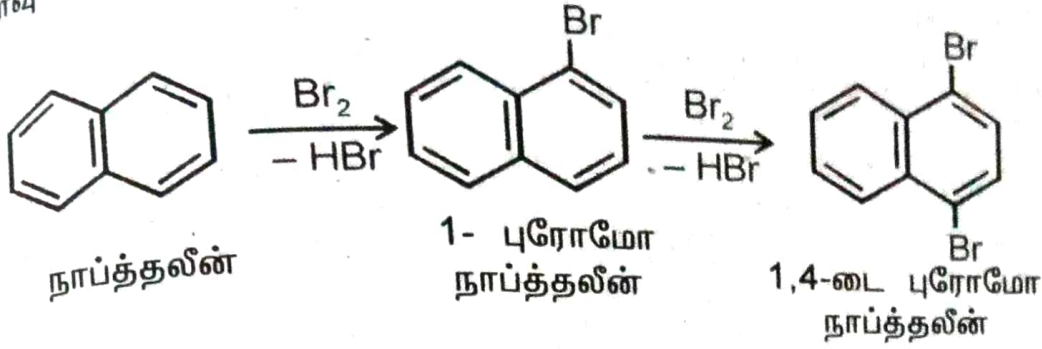


e. ஒசோனுடன் இது ஒரு டை ஒசோனைடைத் தருகிறது. அதை நீருடன் வினைப்படுத்த தாலால்டிஹைடு கிடைக்கின்றது.

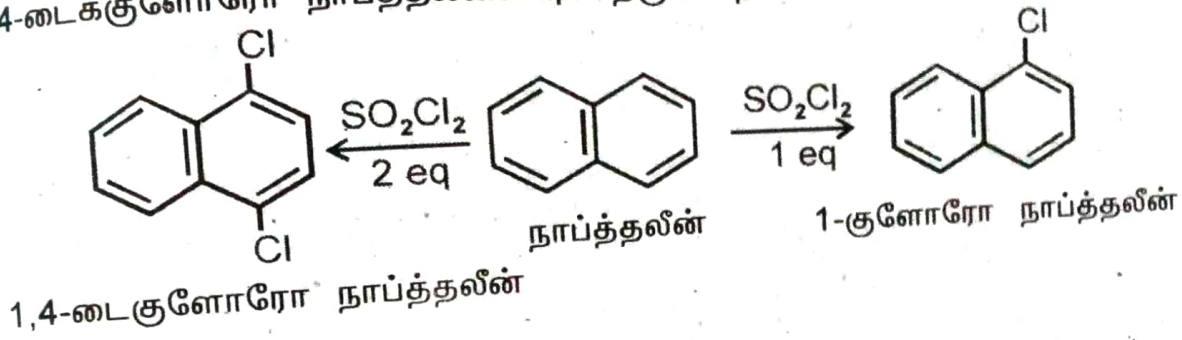


3. ஹாலஜனேற்றம் :

நாப்த்தலீனை கொதிக்கும் கார்பன் டெட்ராக் குளோரைடுக் கரைசலில் புரோமினேற்றினால், 1 புரோமோ நாப்த்தலீன் கிடைக்கிறது. புரோமினேற்றம் தொடரப்பட்டதால் 1, 4 டைபுரோமோ நாப்த்தலீன் முக்கியமாகக் கிடைக்கிறது. (சிறிதளவு 1, 2 வருவியம் கிடைக்கிறது)

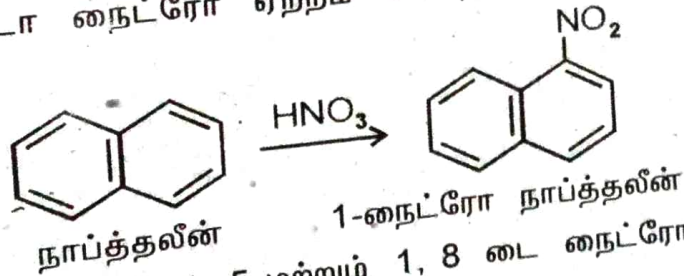


அலுமினியம் குளோரைடின் முன்னிலையில் சல்பியூரைல் குளோரைடு கொண்டு குளோரினேற்றம் நிகழ்த்தலாம். 25°C யில் ஒரு சமான எடை SO_2Cl_2 1-குளோரோ நாப்த்தலீனையும் 100 - 140°C யில் இரு சமானங்கள் SO_2Cl_2 1, 4-டைக்குளோரோ நாப்த்தலீனையும் தருகின்றன.

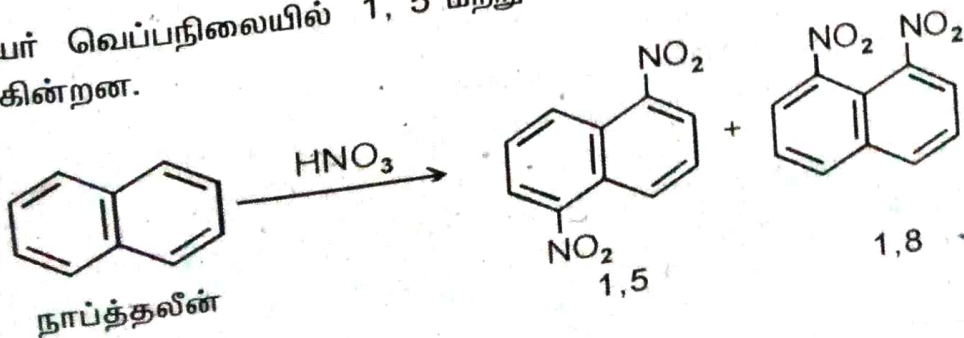


4. நைட்ரோ ஏற்றம் :

நாப்த்தலீன் நைட்ரோ ஏற்றக்கலவை கொண்டோ அல்லது குளிர்ந்த நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டோ நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் 1-நைட்ரோ நாப்த்தலீன் கிடைக்கிறது.

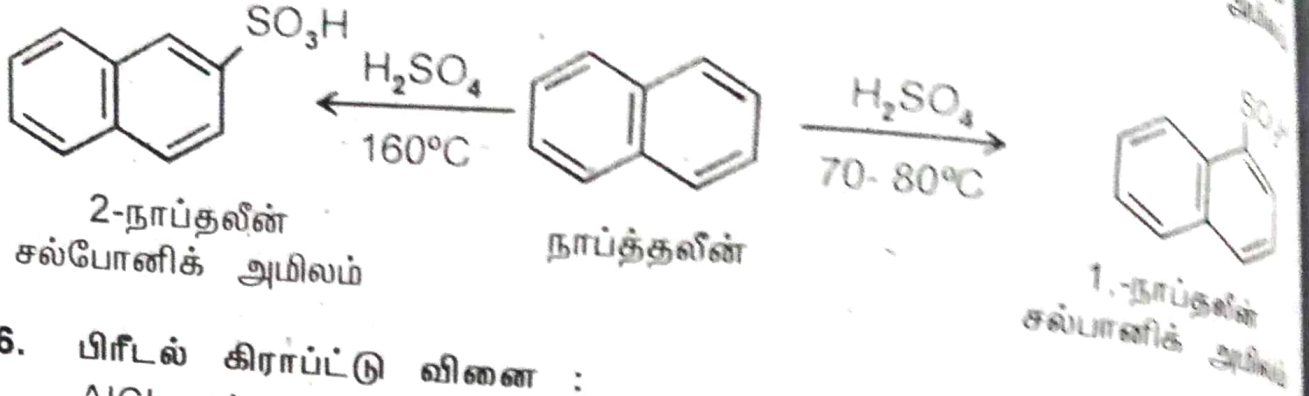


உயர் வெப்பநிலையில் 1, 5 மற்றும் 1, 8 டை நைட்ரோ நாப்த்தலீன்கள் கிடைக்கின்றன.



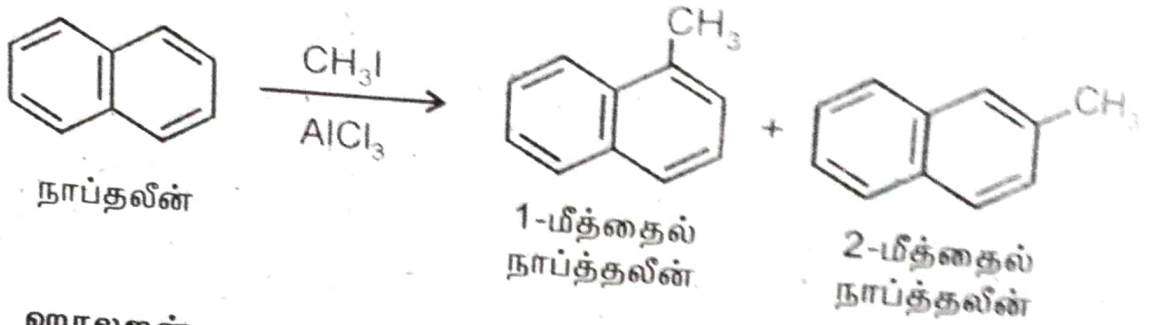
5. சல்போனேற்றம் :

நாப்த்தலீனை $70 - 80^{\circ}\text{C}$ யில் அடர் H_2SO_4 உடன் வினைப்படுத்துவதன் மூலம் 2-நாப்த்தலீன் சல்போனிக் அமிலம் முதன்மைப் பெறுதியாகக் கிடைக்கிறது. வெப்பநிலையை 160°C க்கு உயர்த்தும் போது 1-நாப்த்தலீன் சல்போனிக் அமிலம் முதன்மைப் பெறுதியாகக் கிடைக்கிறது.



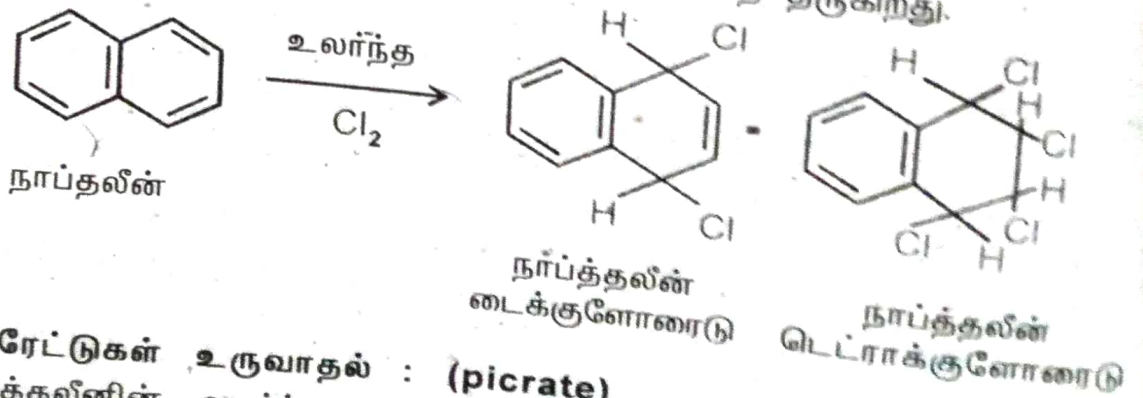
6. பிரிடல் கிராப்ட்டு வினை :

AlCl_3 முன்னிலையில் நாப்த்தலீன், மீத்தைல் அயோடைடுடன் வினைப்பட்டு 1 மற்றும் 2 - மீத்தைல் நாப்த்தலீன்களைத் தருகிறது.



7. ஹாலஜன்களுடனான கூட்டு வினை :

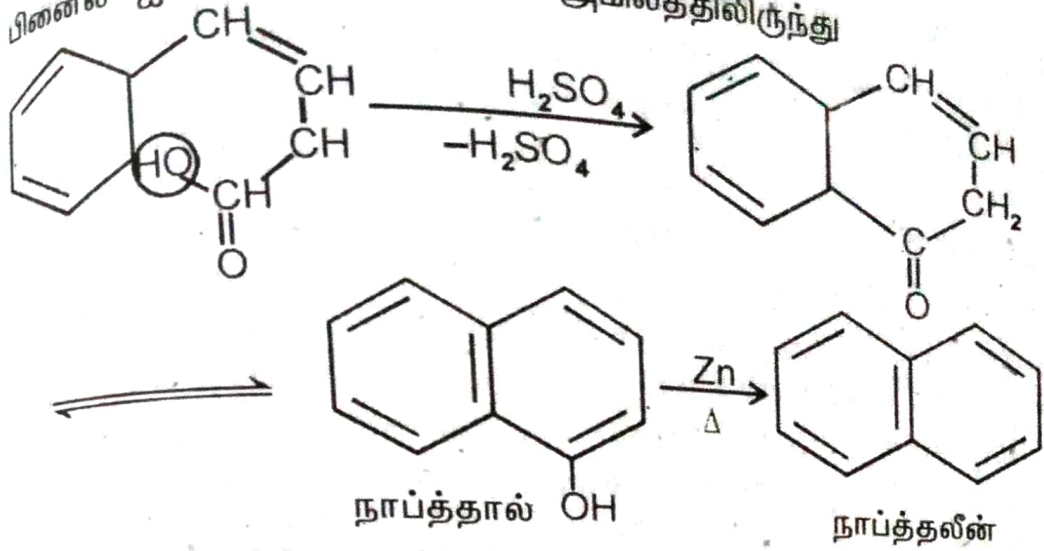
திண்ம நாப்த்தலீனுடன் உலர்ந்த குளோரின் கூட்டு வினைக்குள்ளாகி நாப்த்தலீன் டை மற்றும் டெட்ரா குளோரைடுகளைத் தருகிறது.



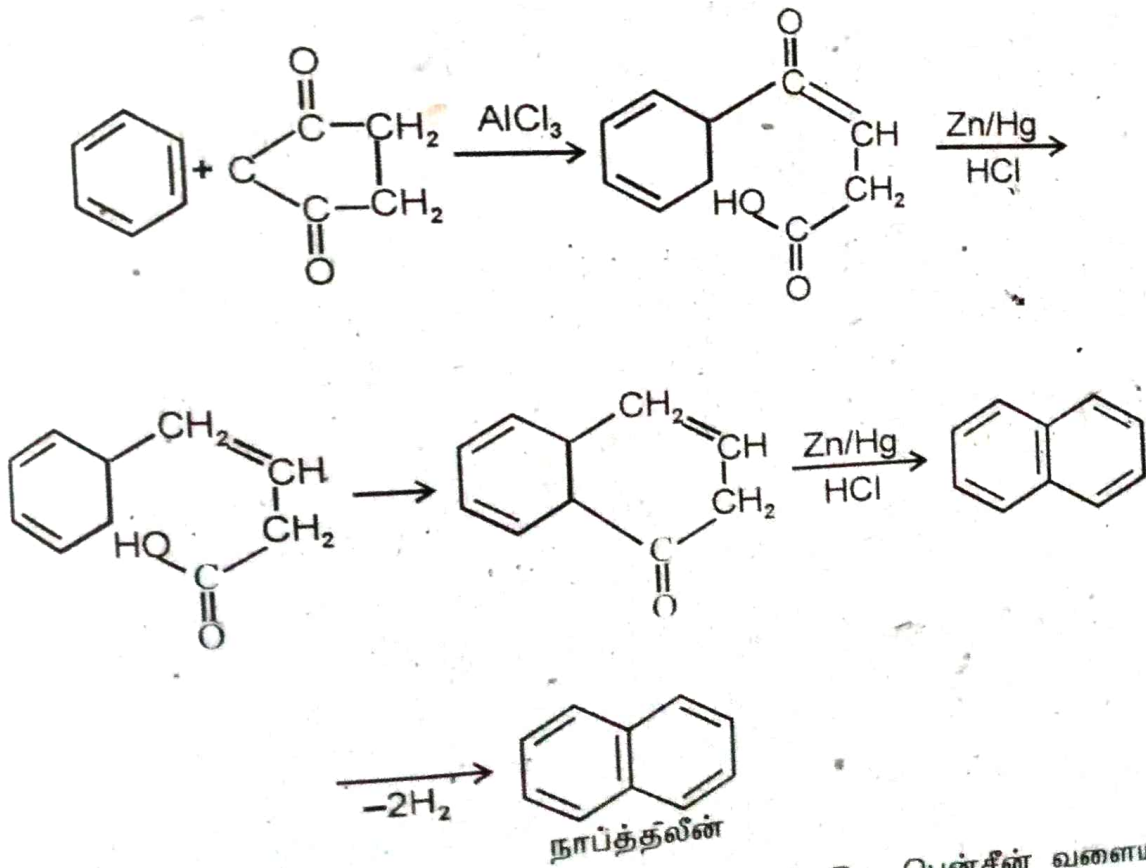
8. பிக்ரேட்டுகள் உருவாதல் : (picrate)

நாப்த்தலீனின் அடர்க்கரைசலும் பென்சீனில் உள்ள பிக்ரிக் அமிலமும் கலக்கப்பட்டு கலவை ஆவியாக்கப்படும்போது நாப்த்தலீன் பிக்ரேட்டு என்னும் கூட்டுச் சேர்மம் கிடைக்கிறது. இவ்வினை நாப்த்தலீனை இனம் காண்பயன்படுத்தப்படுகிறது.

இவ் அமைப்பு கீழ்கண்ட தொகுப்பின் மூலம் நிரூபிக்கப்படுகிறது.
 a) பிடிக் (Fittig) தொகுப்பு :



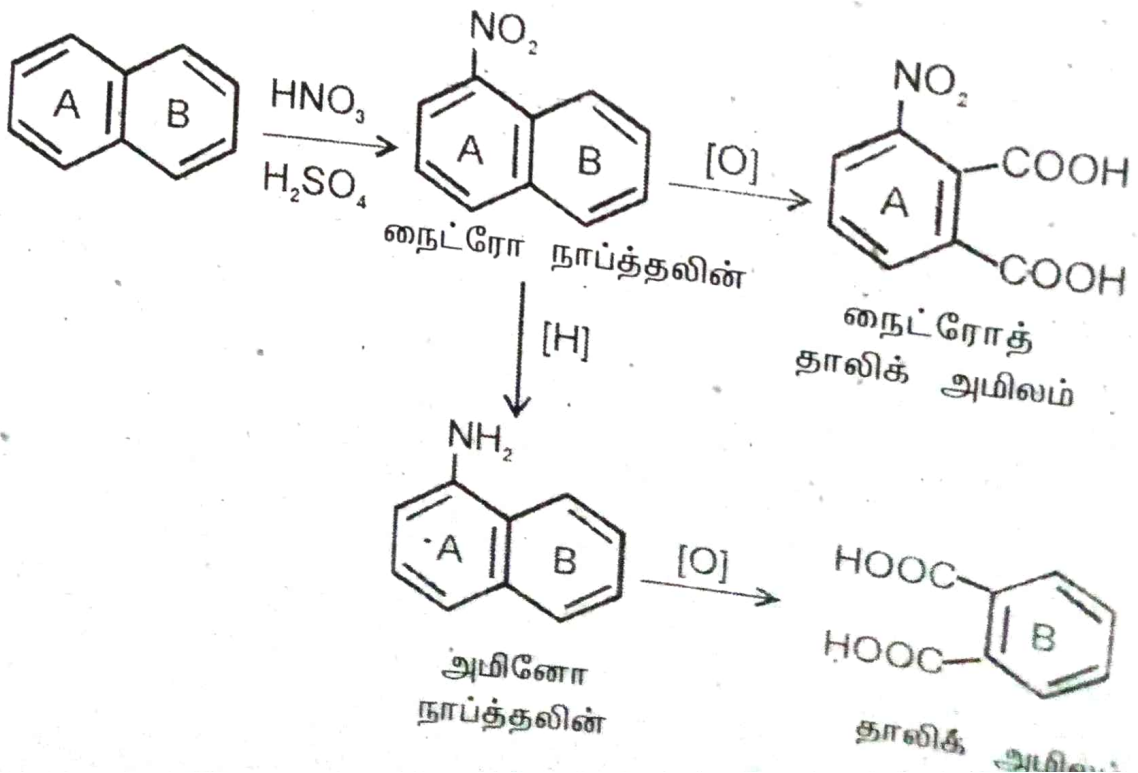
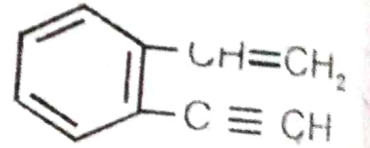
b) ஹாவொர்த் (Haworth) தொகுப்பு :
 சக்சினிக் நீரிலியைப் பயன்படுத்தி பிரிடல் - கிராப்ட்டு அசைல் ஏற்றம்
 மூலம் :



மேற்கூறிய தொகுப்பிலிருந்து, நாப்த்தலீனில் இரு பென்சீன் வளையங்கள் ஆர்த்தோ இடத்தில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன என்பது தெளிவாகிறது.

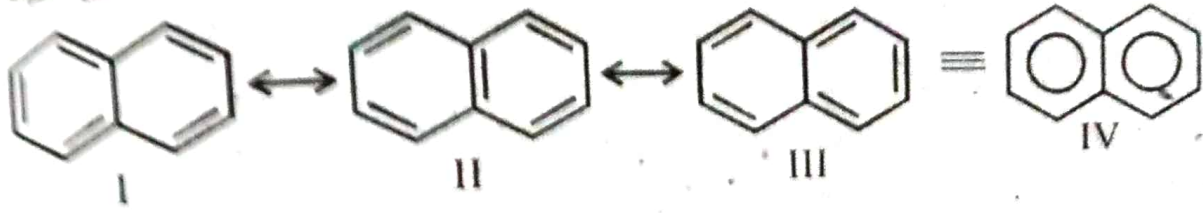
அமைப்பு

- i. நாப்த்தலீனின் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_{10}H_8$.
- ii. நாப்த்தலீன் அதன் வேதி வினைகளில் பென்சீனை ஒத்துள்ளது. பென்சீனை போன்றே இதை நைட்ரோ ஏற்றம், சல்போனேற்றம் மற்றும் ஹாலஜனேற்றம் செய்யலாம். இதன் ஹைட்ராக்ஸி வருவிகள் (நாப்த்தால்கள்) பீனால்களும் ஒத்துள்ளன. நாப்த்தலீன் மிகவும் நிலையானது. இவையனைத்தும், பென்சீனுக்கு உள்ளது போன்றே நாப்த்தலீனுக்கும் ஒரு வளைய அமைப்பு இருக்கலாம் என்பதைச் சுட்டுகின்றன.
- iii. நாப்த்தலீனை ஆக்ஸிஜனேற்றும்போது தாலிக் அமிலம் (பென்சீன் டைக்கார்பாக்ஸிக் அமிலம்) கிடைக்கிறது. எனவே அடுத்தடுத்த இடங்களில் பக்கச் சங்கிலிகள் இரண்டு கொண்ட அல்லது ஆர்த்தோ இடங்களில் இணைக்கப்பட்ட மூடிய வளைய அமைப்புடன் கூடிய ஒரு பென்சீன் வளையம் நாப்த்தலீனில் இருத்தல் வேண்டும்.
- iv. நாப்த்தலீன் பக்கச் சங்கிலிகளுடன் குறிப்போமாயின் இயலக்கூடிய அமைப்பு பின்வருமாறு இருக்கும். ஆனால், இத்தகைய இரு நிறைவுறாப் பக்கச் சங்கிலிகளுடன் கூடிய அமைப்பு நாப்த்தலீனின் வினைகளை விளக்குவதாக இல்லை.



நாப்த்தலீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் நைட்ரோ நாப்த்தலீன் கிடைக்கிறது. இதற்கு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தால் நைட்ரோத் தாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது பாதிக்கப்படாமல் கொண்டுள்ள பென்சீன்வளையம் A அமினோ நாப்த்தலீனை அமினோ நாப்த்தலீனாக ஒடுக்கிப் பின்னர் அந்த வளையம் A இந்த ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது இணைக்கப்பட்டிருந்த பென்சீன் தொரிய வருகிறது. எனவே நைட்ரோ நாப்த்தலீனில் நைட்ரோத் தொகுதியைக் கொண்டுள்ள பென்சீன் வளையம் A தவிர மற்றொரு பென்சீன் வளையம் B யும் உள்ளது என்பது தெரிகிறது. இவ்வினைகள் பின்வருமாறு குறிக்கப்படலாம். இவ்வினைகள் நாப்த்தலீனில் இரு பென்சீன் வளையங்கள் இணைக்கப் பட்டுள்ளதை நிறுவுகின்றன.

நாப்த்தலீனுக்கான இந்த அமைப்பு அதன் தொகுப்பு மூலம் நிறுவப்படுகிறது. நாப்த்தலீனின் அமைப்பைப் பற்றிய வினாவிற்கு நாப்த்தலீனின் தொகுப்பினை இந்த இடத்தில் எழுதுக]



7. உடனிசைவுக் கொள்கை :

I, II மற்றும் III ஆகிய பங்களிக்கும் மூன்று அமைப்புகளின் உடனிசைவு கலப்பினமாக நாப்த்தலீன் கருதப்படுகிறது. நாப்த்தலீன் வளைய π எலக்ட்ரான் மேகத்தில் உள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை 10 என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. இது ஹுக்கலின் $4n + 2$ விதிப்படி உள்ளது. நாப்த்தலீன் வகை மாதிரியான ஒரு அரோமாட்டிக் சேர்மம் என்பதை இது காட்டுகிறது. வழக்கில், பொதுவாக நாப்த்தலீன் IV போல் குறிப்பிடத்தக்கது.

பயன்கள்

1. நாப்த்தலீன் தொழில் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது. அந்துகளை (moths) அழிக்க இது பூச்சிக் கொல்லியாகப் (அந்துருண்டையாகப்) பயன்படுகிறது.
2. அசோசாயங்கள், இயோசின், இண்டிகோ போன்ற பல்வேறு சாயங்களைப் பெருமளவில் தயாரிக்க இது சாயத்தொழிலில் பயன்படுகிறது.
3. தாலிக் அமிலம், தாலிக் நீரிலி மற்றும் தாலிமைடு ஆகியவற்றைப் பெருமளவில் தயாரிக்க இது பயன்படுத்தப்படுகிறது. இச்சேர்மங்கள் மிகவும் தொழில் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவையாகும்.
4. இயற்கை வாயுக்கள், அவற்றின் ஒளிர் ஆற்றலை அதிகரிக்க நாப்த்தலீன் கொண்டுதான் கார்பன் மிகுக்கப்படுகின்றன. (carburetted).