4. நைதரசன் உடைய சேதனச் சேர்வைகள்

உள்ளடக்கம்

4.1 முதல் அமைன்கள் அனிலீன் என்பவற்றின் கட்டமைப்பு இயல்புகள், தாக்கங்கள்

4.1.1 அமைன்களின் பாகுபாடு

4.1.2 அனிலீனின் பென்சீன் வளையத்தின் தாக்குதிறன்

4.1.3 முதல் அமைன்களின் தாக்கங்கள்

4.1.3.1 அற்கைல் ஏலைட்டுகளுடன் அமைன்களின் தாக்கங்கள்

4.1.3.2 அல்டிகைட்டுகள், கீற்றோன்கள் ஆகியவற்றுடன் அமைன்களின் தாக்கங்கள்

4.1.3.3 அமிலக் குளோரைட்டுகள் உடன் அமைன்களின் தாக்கங்கள்

4.1.3.4 நைதரஸ் அமிலத்துடன் ($NaNO_2$/HCl) அமைன்களின் தாக்கம்

4.2 அமைன்களின் மூலத்தன்மை

4.2.1 அல்ககோல்களின் ஒப்பிடுகையில் அமைன்களின் மூலத்தன்மை

4.2.2 அலிபற்றிக் முதல் அமைன்கள், அனிலீன் ஆகியவற்றின் மூலத்தன்மை

4.2.3 அமைன்களின் மூலவியல்பை ஏமைட்டுக்களுடன் ஒப்பிடல்

4.3 அரோமற்றிக் ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கங்கள்

4.3.1 ஈரசோனியம் கூட்டம் வேறு அணுவினால் அல்லது ஒரு கூட்டத்தினால் பிரதியிடப்படும் தாக்கங்கள்

4.3.1.1 நீருடன் ஈரசோனியம் உப்புக்களின் தாக்கம்

4.3.1.2 உபபொசுபரசு அமிலத்துடன் (H_3PO_2) ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கம்

4.3.1.3 CuCl, CuBr என்பவற்றுடன் ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கம்

4.3.1.4 CuCN உடன் ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கம்

4.3.1.5 KI உடன் ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கம்

4.3.2 ஈரசோனியம் அயன் இலத்திரன் நாடியாகத் தொழிற்படும் தாக்கங்கள்

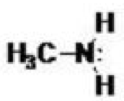
அறிமுகம்

N உடைய பொதுவான சேதனச் சேர்வைகள், அமீன்கள், ஏமைட்டுகளை உள்ளடக்கும். ஏமைட்டுகளின் தாக்கங்கள் காபொட்சிலிக் அமிலப் பெறுமதிகளின் கீழ் கலந்துரையாடப்பட்டுள்ளது. காரணம் காபொட்சிலிக் அமிலப் பெறுதிகள் யாவற்றிலும் ஏசைல் கூட்டம் பொதுவாக உள்ளது. இவ்வலகில் அமைன்களின் இயல்புகள், தாக்கங்கள் அவற்றின் கட்டமைப்புத் தொடர்பாகக் கலந்துரையாடப்படும். அமோனியாவிலுள்ள ஐதரசன் அணுக்களுக்குப் பதிலாக அற்கைல் அல்லது ஏரைல் கூட்டங்கள் நைதரசனுடன் இணைந்துள்ள சேர்வைகளாக அமைன்களை வரையறுக்கலாம்.

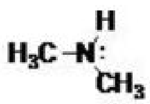
4.1 முதல் அமைன்கள், அனிலீன் என்பவற்றின் கட்டமைப்பு, இயல்புகள், தாக்கங்கள்

4.1.1 அமைன்களின் பாகுபாடு

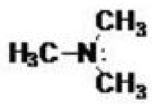
அற்கைல் ஏலைட்டுகள், அற்ககோல்கள் போலன்றி அமைன்கள் நைதரசன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள அற்கைல் அல்லது ஏரைல் கூட்டங்களின் எண்ணிக்கைக்கேற்ப முதல், வழி, புடை அமைன்களாகப் பாகுபடுத்தப்பட்டுள்ளன. அமோனியாவிலுள்ள மூன்று ஐதரசன் அணுக்களில் ஒரு ஐதரசன் அணுவிற்குப் பதிலாக ஒரு அற்கைல் அல்லது ஏரைல் கூட்டம் இணைந்துள்ள சேர்வைகள் முதல் அமைன்கள் என அழைக்கப்படும். அமோனியாவில் இரு ஐதரசன் அணுக் களுக்குப் பதிலாக இரு கூட்டங்கள் ஒவ்வொன்றும் அற்கைல் அல்லது ஏரைல் கூட்டமாக இணைக்கப்படும் பொழுது உள்ள சேர்வைகள் வழி அமைன்கள் என அழைக்கப்படும். மூன்று ஐதரசன் அணுக்களுக்குப் பதிலாக இவ்வாறான மூன்று கூட்டங்கள் இணைக்கப்படும் பொழுது உள்ள சேர்வைகள் புடை அமைன்கள் என அழைக்கப்படும்.



methylamine
மெதைல்அமைன்
(முதல் அமைன்)

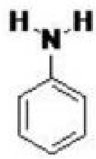


dimethylamine
இருமெதைல்அமைன்
(வழி அமைன்)

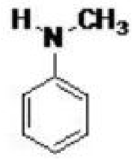


trimethylamine
மும்மெதைல்அமைன்
(புடை அமைன்)

ஒரு ஏரைல் கூட்டமாவது (அரோமற்றிக்கு வளையம்) நைதரசன் அணுவுடன் இணைந்த சேர்வைகள் அரோமற்றிக் அமைன்கள் என அழைக்கப்படும். மிக எளிய அரோமற்றிக் அமைனில் NH_2 கூட்டம் பென்சீன் வளையத்துடன் இணைந்துள்ளது (அனிலீன்).



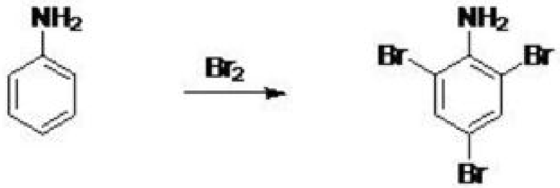
aniline
அனிலீன்
(முதல் அரோமற்றிக் அமைன்)



N-methylaniline
N- மெதைல்அனிலீன்
(வழி அரோமற்றிக் அமைன்)

4.1.2 அனிலீனின் பென்சீன் வளையத்தின் தாக்குதிறன்

பீனோலைப்போல், அனிலீன் புரோமீனுடன் இலகுவில் தாக்கமுற்று 2, 4, 6- மூபுரோமோஅனிலீனைத் தரும். காரணம் $-NH_2$ கூட்டம் பென்சீன் வளையத்தை ஏவுகின்றது. இலத்திரன் நாட்டப் பிரதியீடு நிகழும். Br_2 நீருடன் இத்தாக்கத்தைச் செய்யும்பொழுது வெள்ளை நிற வீழ்படிவு 2, 4, 6 - மூபுரோமோஅனிலீன் நிற வீழ்படிவாக அவதானிக்கப்படும்.

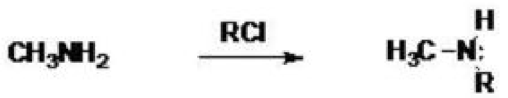


4.1.3 முதல் அமைன்களின் தாக்கங்கள்

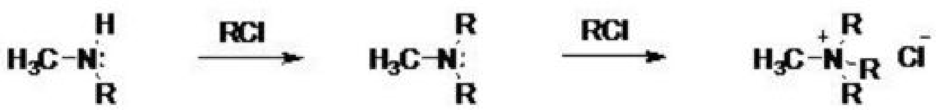
அமீன்களில் N அணு தனிச்சோடி இலத்திரன்களைக் கொண்டிருப்பதால் கருநாடிகளாக அமீன்கள் தொழிற்படலாம். பின்வருவன முதல் அமைன்கள் வேறுபட்ட சோதனைப் பொருட்களுடன் கருநாடியாகத் தொழிற்படும் சில தாக்கங்களாகும்.

4.1.3.1 அற்கைல் ஏலைட்டுகளுடன் அமைன்களின் தாக்கம்

முதல் அமைன்கள் அற்கைல் ஏலைட்டுகளுடன் தாக்கமுற்று வழி அமைன்களைத் தரும்.



இவ்வழி அமைன்களும் N அணுவில் தனிச்சோடி இலத்திரன்களைக் கொண்டிருப்பதனால் அற்கைல் ஏலைட்டுடன் மேலும் தாக்கமுற்றுப் புடைய அமைன்களை உருவாக்கலாம். புடை அமீனிலும் தனிச்சோடி இலத்திரன்கள் உள்ளதால், உருவாகும் புடை, அமீன் அற்கைல் ஏலைட்டுடன் மேலும் தாக்கமுற்று ஒரு சதுர்க்க (quaternars) அமோனியம் உப்பு உருவாகலாம்.

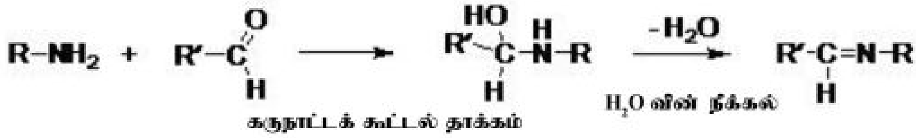


வழி அமைன் | புடை அமைன் | சதுர்க்க அமோனியம் உப்பு

ஆகவே முதல் அமைனிற்கும் அற்கைல் ஏலைட்டுக்களிற்கும் இடையிலான தாக்கம் விளைவுகளின் ஒரு கலவையைத் தரும்.

4.1.3.2 அல்டீகைட்டுகள், கீற்றோன்கள் ஆகியவற்றுடன் அமைன்களின் தாக்கம்

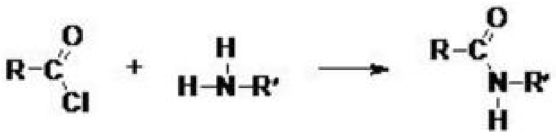
அல்டீகைட்டுகள், கீற்றோன்கள் ஆகியனவற்றுடன் அமைன்கள் கருநாட்டக் கூட்டல் தாக்கத்தைத் தொடர்ந்து நீக்கல் தாக்கதிலீடுபடும். விளைவுகள் இமீன்கள் (imines) என அழைக்கப்படும்.



இத்தாக்கம் 2, 4 - இரு நைத்திரோ பீனைல் ஐதரசீனுடன் (பிராடி சோதனைப்பொருள்) அல்டீகைட்டுகள் கீற்றோன்களின் தாக்கத்தை ஒத்தது.

4.1.3.3 அமிலக் குளோரைட்டுகளுடன் அமைன்களின் தாக்கம்

முதல் அமைன்கள் அமிலக் குளோரைட்டுகளுடன் தாக்கமுற்று வழி ஏமைட்டுகளைத் தரும்.



4.1.3.4 நைதரசு அமிலத்துடன் ($NaNO_2/HCl$) அமைன்களின் தாக்கம்

முதல் அமைன்கள் நைதரசு அமிலத்துடன் தாக்கமுற்று ஈரசோனியம் உப்புகளை உருவாக்கும். அற்கைல் ஈரசோனியம் உப்புகள் உறுதியற்றதால் அவை விரைவாக நைதரசன் வாயு வெளியேற்றத்துடன் அற்ககோல்களாக மாற்றமடையும்.

$$R{-}NH_2 \xrightarrow{NaNO_2/dil.\ HCl} \underset{\text{அற்கைல் ஈரசோனியம் குளோரைட்டு}}{R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\overset{-}{Cl}} \xrightarrow{H_2O} R{-}OH + N_2 + HCl$$

அற்கைல் ஈரசோனியம் உப்புக்களிலும் பார்க்க, அரோமற்றிக் அமைன்களிலிருந்து உருவாகும் அரோமற்றிக் ஈரசோனியம் உப்புகள் கூடியளவு உறுதியுடையன. எனவே தாழ் வெப்பநிலைகளில் அரோமற்றிக் ஈரசோனியம் உப்புகளின் கரைசல்கள் பெறப்படலாம்.

4.2 அமைன்களின் மூலத்தன்மை

அலிபற்றிக்கு அமைன்கள் மூலவியல்புடையன. மூலத்திறன் அமோனியாவுடன் ஒப்பிடப்படக் கூடியது. கனிப்பொருள் அமிலங்களின் அல்லது காபொட்சிலிக் அமிலங்களின் நீர்க்கரைசல்கள் அமைன்களை அவற்றின் உப்புக்களாக மாற்றும். இவ்வுப்புகள் ஐதரொட்சைட்டு அயன்களுடன் உடனடியாகத் தாக்கமுற்று அமைன்களை மீண்டும் உருவாக்கும்.

$$R{-}NH_2 + H_3O^+ \longrightarrow R{-}\overset{+}{N}H_3 + H_2O$$

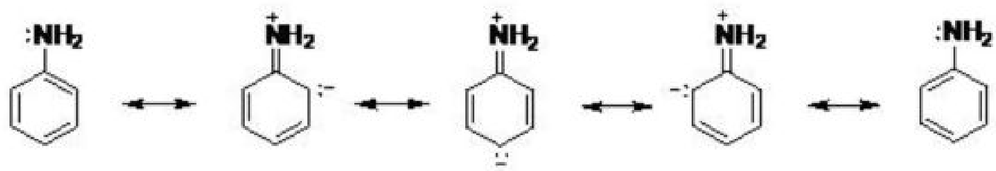
$$R{-}\overset{+}{N}H_3 + {}^{-}OH \longrightarrow R{-}NH_2 + H_2O$$

4.2.1 அற்ககோல்களுடன் ஒப்பிடுகையில் அமைன்களின் மூலத்தன்மை

நைதரசனின் மின்னெதிர்த்தன்மை ஒட்சிசனிலும் தாழ்வு. எனவே நைதரசனிற்கு ஒட்சிசனிலும் பார்க்கத் தனிச்சோடி இலத்திரன்களை வழங்கும் ஆற்றல் உயர்வு. மறுபக்கமாக நைதரசனின் மின்னெதிர்த்தன்மை ஒட்சிசனிலும் குறைவாகவிருப்பதனால் நைதரசன் அணுவிற்கு நேரேற்றத்தைக் கொண்டிருக்கும் இயல்பு ஒட்சிசனிலும் இலகுவானது. ஆகவே அமைன் சார்பாக அற்கைல் அமோனியம் அயனின் உறுதித்தன்மை அற்ககோல் சார்பாக அற்கைல் ஒட்சோனியம் அயனின் உறுதித்தன்மையிலும் உயர்வு. எனவே அமைன்கள் அற்ககோல்களிலும் பார்க்கக் கூடியளவு மூலவியல்புடையது.

4.2.2 அலிபற்றிக்கு முதல் அமைன்கள், அனிலீன் ஆகியவற்றின் மூலத்தன்மை

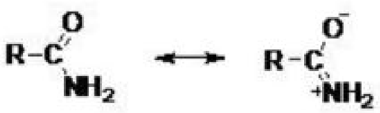
அலிபற்றிக்கு முதல் அமைன்கள் அனிலீனிலும் மூலவியல்பு கூடியன. அன்லீனில் நைதரசனிலுள்ள தனிச்சோடி இலத்திரன்கள் அரோமற்றிக்கு வளையத்தினுள் பரிவினால் ஓரிடப்பாடற்றதாகின்றன உரு 4.1).



உரு 4.1 அனிலீனின் பரிவுக் கட்டமைப்புகள்

4.2.3 அமைன்களின் மூலவியல்பை ஏமைட்டுகளுடன் ஒப்பிடல்

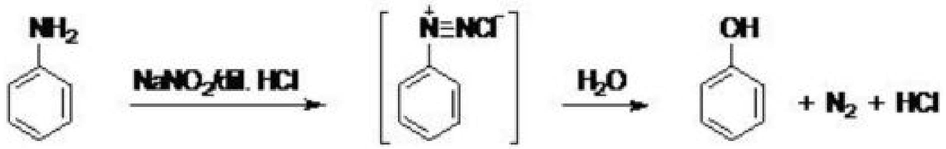
ஏமைட்டுகள் அமைன்களிலும் மூலவியல்பு குறைவானவை. காரணம் ஏமைட்டு கூட்டத்தின் நைதரசனின் தனிச்சோடி இலத்திரன்கள் காபனைல் கூட்டத்தில் பரிவினால் ஓரிடப்பாடற்றவை யாகின்றன. ஆகவே அமீனிலுள்ள தனிச்சோடி இலத்திரன்களிலும் குறைவாகப் புரோத்தனை ஏற்கும் தன்மையுடையன (உரு 4.2).



உரு 4.2 ஏமைட்டின் பரிவுக் கட்டமைப்புகள்

4.3 அரோமற்றிக்கு ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கங்கள்

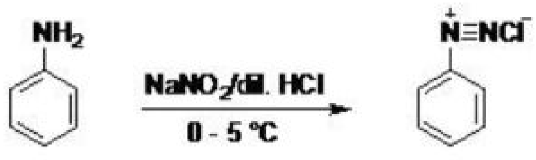
அனிலீன் போன்ற அரோமற்றிக்கு அமைன்கள் நைதரசு அமிலத்துடன் ($NaNO_2/HCl$) தாக்கமுறும் போது, அரோமற்றிக்கு ஈரசோனியம் உப்புகள் உருவாகும். இவை அறைவெப்பநிலையில் பிரிகையடைந்து பீனோல்களைத் தரும்.



ஏரைல் ஈரசோனியம் குளோரைட்டு

அரோமற்றிக்கு ஈரசோனியம் உப்புகள், அலிபற்றிக்கு ஈரசோனியம் உப்புகளிலும் கூடுதலான உறுதியுடையன. ஆகவே, இத்தாக்கத்தினை தாழ் வெப்பநிலைகளில் நிகழ்த்தும்போது அரோமற்றிக்கு ஈரசோனியம் உப்பு பீனோலாக மாற்றமடைதல் மெதுவாக்கப்படலாம், ஈரசோனியம் உப்பை வேறாக்கி எடுக்கலாம்.

எனவே அரோமற்றிக்கு ஈரசோனியம் உப்புகள், ஐதான HCl அல்லது ஐதான H_2SO_4 போன்ற கனிப்பொருள் அமிலத்தின் முன்னிலையில் $NaNO_2$ நீர்க்கரைசலுடன் அரோமற்றிக் அமைன்களைத் தாழ்வெப்பநிலையில் ($0-5\ ^\circ C$) பரிகரித்துத் தயாரிக்கப்படும். இவ்வெப்பநிலைகளிலும் ஈரசோனியம் உப்புக்கள் மெதுவாகப் பிரிகையடைவதனால், ஏதாவது விருப்பமான தாக்கத்திற்கு ஈரசோனியம் உப்புகளின் கரைசல்கள் தயாரித்தவுடன் பயன்படுத்தப்படும்.



ஈரசோனியம் உப்புகள் பெருமளவு எண்ணிக்கைத் தாக்கங்களில் ஈடுபடும். அவை இரு வகுப்பு களாகப் பிரிக்கப்படலாம். ஈரசோனியம் கூட்டத்தை (N_2^+) வேறு அணுவினால் அல்லது கூட்டத் தினால் **பிரதியீடு** செய்தல்; ஈரசோனியம் அயன் இலத்திரனாடியாகத் தொழிற்பட்டு விளைபொருளில் நைதரசனை வைத்திருக்கும் **இணைப்புத்** தாக்கம்.

4.3.1 ஈரசோனியம் கூட்டம் வேறு அணுவினால் அல்லது ஒரு கூட்டத்தினால் பிரதியிடப்படும் தாக்கங்கள்

அனிலீனிலிருந்து ஆரம்பித்து வெவ்வேறு வகுப்புகள் அரோமற்றி சேர்வைகளைத் தயாரிக்க, ஈரசோனியம் உப்புகளிலிருந்து நைதரசனை வேறொரு அணுவினால் அல்லது கூட்டத்தினால் பிரதியீடு செய்யும் தாக்கங்கள் உதவுகின்றன.

4.3.1.1 நீருடன் ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கம்

ஈரசோனியம் உப்புகளின் நீர்க்கரைசல்கள் வெப்பமேற்றப்படும்பொழுது பீனோல்கள் உருவாகின்றன.

4.3.1.2 உபபொசுபரசு அமிலத்துடன் (H_3PO_2) ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கம்

ஈரசோனியம் உப்புக்களை உபபொசுபரசு அமிலத்துடன் (H_3PO_2) பரிகரிக்கும்பொழுது, ஈரசோனியம் கூட்டம் ஒரு H அணுவினால் பிரதியீடு செய்யப்படும்.

4.3.1.3 CuCl, CuBr என்பனவற்றுடன் ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கம்

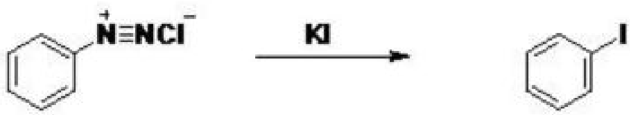
CuCl அல்லது CuBr உடன் ஈரசோனியம் உப்புகளைத் தாக்கமுறவிடும்பொழுது, ஒத்த அரோமற்றிக்கு ஏலைட்டு உருவாகும். இத்தாக்கத்தை Cu(I) ஏலைட்டிற்குப் பதிலாகச் செப்புத்தூள், ஐதரசன் ஏலைட்டு (Cu/HCl அல்லது HBr) என்பவற்றுடன் நிகழ்த்தலாம்.

4.3.1.4 CuCN உடன் ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கம்

ஈரசோனியம் உப்புகளை CuCN உடன் தாக்கமுறவிடும்பொழுது, நைதரசன் ஆனது CN கூட்டத்தினால் பிரதியீடு செய்யப்படும்.

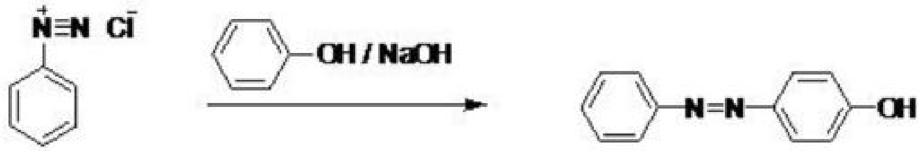
4.3.1.5 KI உடன் ஈரசோனியம் உப்புகளின் தாக்கம்

ஈரசோனியம் உப்புகளை KI உடன் தாக்கமுறவிடும்பொழுது, ஈரசோனியம் கூட்டம் I இனால் பிரதியீடு செய்யப்படும்.

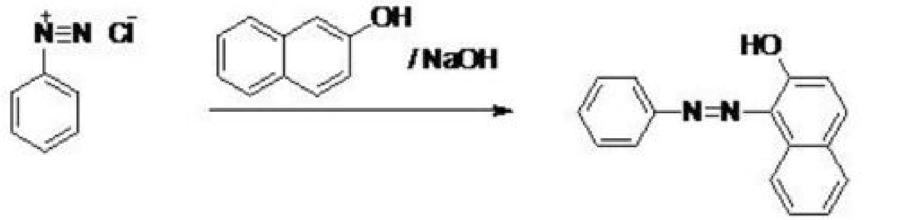


4.3.2 ஈரசோனியம் அயன் இலத்திரன்நாடியாகத் தொழிற்படும் தாக்கங்கள்

ஏராலை ஈரசோனியம் அயன்களில் N இல் நேரேற்றம் காணப்படுவதனால் இலத்திரன் நாடியாகத் தொழிற்படலாம். இவை பீனோல்களுடன் கார நிபந்தனைகளில் தாக்கமுறுகின்றன. பென்சீன் ஈரசோனியம் குளோரைட்டு NaOH நீர்க்கரைசல் முன்னிலையில் பீனோலுடன் தாக்கமுற்று ஒரு செம்மஞ்சள் நிறச் சேர்வையையும், β - நப்தோலுடன் (2 - நப்தோல்) NaOH நீர்க்கரைசல் முன்னிலையில் தாக்கமுற்று ஒரு சிவப்பு நிறச் சேர்வையையும் தரும்.



செம்மஞ்சள் நிறம்



சிவப்பு நிறம்

உசாத்துணை நூல்கள்:

Morrison, R. T and Boyd, R. N. (2010) *Organic Chemistry*: Pearson.

Solomons, T. W. G. and Fryhle C. B. (2011) *Organic Chemistry*:John Wiley and Sons Inc.