Z8I2B4

യൂണിറ്റ് 13

അമീനുകൾ

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിച്ചു കഴിയുമ്പോൾ നിങ്ങൾക്ക് താഴെപ്പറയുന്ന കാര്യങ്ങൾ സാധ്യമാകും:

- അമീനുകളെ പിരമിഡീയ ഘടനയോടു കൂടിയ അമോണിയയുടെ വ്യുൽപന്നങ്ങളായി വിവരിക്കുവാൻ.
- അമീനുകളെ പ്രാഥമികം (primary), ദ്വിതീയം (secondary) ത്രിതീയം (tertiary) എന്നിങ്ങനെ വർഗ്ഗീകരിക്കുവാൻ
- സാധാരണ വ്യവസ്ഥിതി ഉപയോഗിച്ചും IUPAC വ്യവസ്ഥിതി ഉപയോഗിച്ചും അമീനുകളെ നാമകരണം ചെയ്യാൻ
- അമീനുകളുടെ ചില പ്രധാന നിർമ്മാണ രീതികളെക്കുറിച്ച് വിവരിക്കുവാൻ
- അമീനുകളുടെ ഗുണധർമങ്ങൾ വിശദീകരിക്കുവാൻ
- പ്രാഥമിക, ദ്വിതീയ, ത്രിതീയ അമീനുകളെ തമ്മിൽ വിവേചിക്കുവാൻ
- ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങളുടെ നിർമാണരീതികളെയും ആസോഡൈ ഉൾപ്പെടെയുള്ള വിവിധ ആരോമാറ്റിക് സംയുക്തങ്ങളുടെ സംശ്ലേഷണത്തിൽ അവയുടെ പ്രാധാന്യത്തെപ്പറ്റിയും വിവരിക്കുവാൻ.

"ഔഷധങ്ങളുടെയും നാരുകളുടെയും സംശ്ലേഷണത്തിനുള്ള മധ്യവർത്തികളായി ഉപയോഗിക്കുന്നു എന്നതാണ് അമീനുകളുടെ വ്യാവസായിക പ്രാധാന്യം."

ഓർഗാനിക് സംയുക്തങ്ങളിൽ ഒരു പ്രധാനവിഭാഗമാണ് അമീനുകൾ. അമോണിയ തന്മാത്രയിലെ ഒന്നോ അതിലധികമോ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളെ ആൽക്കൈൽ അഥവാ അറൈൽ ഗ്രൂപ്പുകൾ കൊണ്ട് പുനഃസ്ഥാപിച്ചു കൊണ്ടാണ് ഇവ നിർമ്മിക്കുന്നത്. പ്രോട്ടീനുകൾ, വിറ്റാമിനുകൾ, ആൽക്കലോയിഡുകൾ, ഹോർമോണുകൾ എന്നിവയിലാണ് ഇവ പ്രകൃത്യാ കാണപ്പെടുന്നത്. പോളിമറുകൾ, ചായക്കൂട്ടുകൾ, ഔഷധങ്ങൾ എന്നിവ മനുഷ്യ നിർമിത ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. ദ്വിതീയ അമിനോ ഗ്രൂപ്പുകളടങ്ങിയ, രക്തസമ്മർദ്ദം വർദ്ധിപ്പിക്കുവാനുപയോഗിക്കുന്ന, അഡ്രിനാലിൻ, എഫിഡ്രിൻ എന്നിവ ജൈവപരമായി പ്രാധാന്യമുള്ള രണ്ട് സംയുക്തങ്ങളാണ്. ദന്തചികിത്സയിൽ മരവിപ്പിക്കുവാനുപയോഗിക്കുന്ന നോവൊകെയിൻ ഒരു കൃത്രിമ അമിനോ സംയുക്തമാണ്. ഹിസ്റ്റമിൻ വിരുദ്ധൗഷധമായ ബെനാഡ്രിലിൽ ഒരു ത്രിതീയ അമിനോ ഗ്രൂപ്പ് അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ചതുർഥ അമോണിയം ലവണങ്ങൾ (quaternary ammonium salts) ദ്രാവകങ്ങളുടെ പ്രതലബലം കുറയ്ക്കുന്ന രാസവസ്തുക്കളായി (surfactant) ഉപയോഗിക്കുന്നു. ചായങ്ങൾ ഉൾപ്പെടെയുള്ള വിവിധങ്ങളായ ആരോമാറ്റിക് സംയുക്തങ്ങളുടെ നിർമാണത്തിലെ മധ്യവർത്തികളാണ് ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ (Diazonium salts). ഈ യൂണിറ്റിൽ നമുക്ക് അമീനുകളേയും ഡയാസോണിയം ലവണങ്ങളേയും കുറിച്ച് പഠിക്കാം.

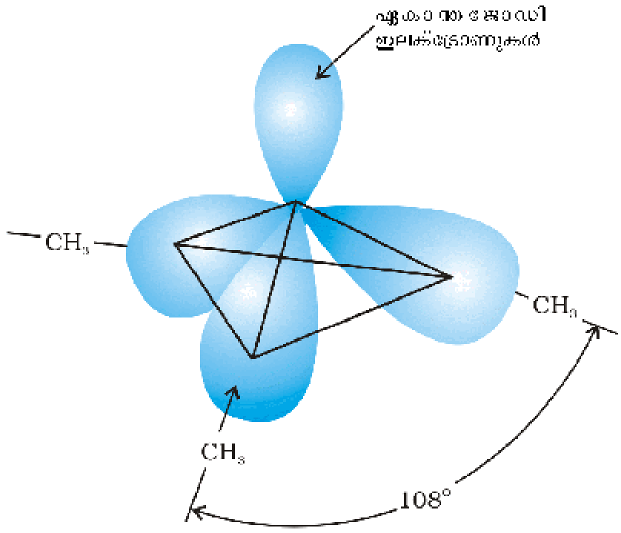
I. അമീനുകൾ

അമോണിയയുടെ വ്യുൽപന്നങ്ങൾ (derivatives) ആണ് അമീനുകൾ. അതായത്, അമോണിയയിലെ ഒന്നോ, രണ്ടോ അല്ലെങ്കിൽ മൂന്നു ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളേയും ആൽക്കൈൽ അഥവാ അറൈൽ ഗ്രൂപ്പുകൾ കൊണ്ട് പുനഃസ്ഥാപിക്കുമ്പോഴാണ് ഇവ ലഭിക്കുന്നത്.

ഉദാ: CH_3-NH_2, $C_6H_5-NH_2$, $CH_3-NH-CH_3$, $CH_3-N(CH_3)_2$

13.1 അമീനുകളുടെ ഘടന

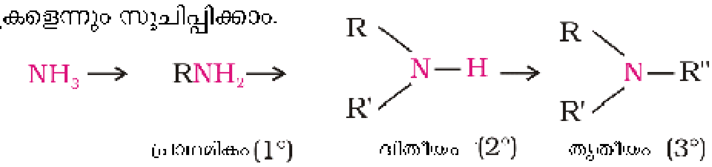
അമോണിയയെപ്പോലെ അമീനുകളിലും നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിന്റെ സംയോജകത 3 ആണ്. അതുകൊണ്ട് ഇവയിലെ നൈട്രജൻ ആറ്റങ്ങൾ sp^3 സങ്കരണം ഉള്ളതും പിരമിഡീയ അകൃതിയുള്ളതുമാണ്. മൂന്ന് sp^3 സങ്കരണ ഓർബിറ്റലുകൾ അമീന്റെ ഘടനക്കനുസൃതമായി ഹൈഡ്രജന്റേയോ കാർബണിന്റേയോ ഓർബിറ്റലുകളുമായി അതിവ്യാപനം ചെയ്യുന്നു. നാലാമത്തെ സങ്കരണ ഓർബിറ്റലിൽ ഒരു ഏകാന്ത ജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ (lone pair) അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ഇവയുടെ സാന്നിധ്യം മൂലം C-N-E (E എന്നത് H ആറ്റമോ C ആറ്റമോ ആകാം) ബന്ധനകോൺ 109.5°- യേക്കാൾ കുറവായിരിക്കും. ഉദാഹരണമായി ചിത്രം 13.1 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ട്രൈമീഥൈൽ അമീനിൽ ഇത് 108° ആണ്.



ചിത്രം 13.1 ട്രൈമീഥൈൽ അമീന്റെ പിരമിഡീയ ആകൃതി

13.2 വർഗീകരണം

അമോണിയ തന്മാത്രയിലെ, ആൽക്കൈൽ അഥവാ അറൈൽ ഗ്രൂപ്പുകൾ കൊണ്ട് പുനഃസ്ഥാപിക്കപ്പെടുന്ന ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി അമീനുകളെ പ്രാഥമികം (primary) ദ്വിതീയം (secondary) ത്രിതീയം (tertiary) എന്നിങ്ങനെ മൂന്നായി തിരിക്കാം. അമോണിയ തന്മാത്രയിലെ ഒരു ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തിനുപകരമായി ആൽക്കൈൽ (R) അഥവാ അറൈൽ (Ar) ഗ്രൂപ്പ് വരുമ്പോൾ നമുക്ക് പ്രാഥമിക അമീനായ $R-NH_2$ അഥവാ $Ar-NH_2$ ലഭിക്കുന്നു. അതുപോലെ അമോണിയയിലെ രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങൾക്കുപകരം അല്ലെങ്കിൽ $R-NH_2$ വിന്റെ ഒരു ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തിനുപപകരം മറ്റൊരു ആൽക്കൈൽ അഥവാ അറൈൽ (R^1) ഗ്രൂപ്പ് വരുമ്പോൾ ദ്വിതീയ അമീനും ലഭിക്കും ($RNHR^1$). രണ്ടാമത്തെ ആൽക്കൈൽ/അറൈൽ ഗ്രൂപ്പ് ഒരേതരമോ വ്യത്യസ്തമോ ആകാം. മൂന്നാമത്തെ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തിനു പകരമായി R അഥവാ Ar ഗ്രൂപ്പു വരുമ്പോൾ ത്രിതീയ അമീനും (R_3N അല്ലെങ്കിൽ $RNR^{I}R^{II}$) ലഭിക്കും. പ്രാഥമിക അമീനുകളെ 1° അമീനുകളെന്നും ദ്വിതീയ അമീനുകളെ 2° അമീനുകളെന്നും ത്രിതീയ അമീനുകളെ 3° അമീനുകളെന്നും സൂചിപ്പിക്കാം.



ഒരേയിനം ആൽക്കൈൽ/അറൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളടങ്ങിയ അമീനുകളെ 'ലഘു അമീനുകൾ' എന്നും വ്യത്യസ്തയിനം ഗ്രൂപ്പുകളടങ്ങിയ അമീനുകളെ 'മിശ്ര അമീനു'കളെന്നും പറയുന്നു.

DZm $CH_3-NH-CH_3$ ഒരു ലഘു അമീനും $CH_3-NH-C_2H_5$ ഒരു മിശ്ര അമീനുമാണ്.

13.3 നാമകരണം

സാധാരണ വ്യവസ്ഥയിൽ അമീൻ എന്ന പദത്തിന് മുൻപ്രത്യയമായി ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ പേരുകൂടി ചേർത്തുകൊണ്ടാണ് ആലിഫാറ്റിക് അമീനുകൾ നാമകരണം ചെയ്യുന്നത്. അതായത്, ആൽക്കൈൽ അമീൻ (ഉദാ: മീഥൈൽ അമീൻ). ഒരു ദ്വിതീയ അമീനിലോ ത്രിതീയ അമീനിലോ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പുകൾ ഒരേയിനമാണെങ്കിൽ അവയുടെ എണ്ണം സൂചിപ്പിക്കുവാനായി ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ മുൻപ്രത്യയമായി ഡൈ, ട്രൈ തുടങ്ങിയവ ചേർക്കുന്നു.

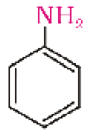
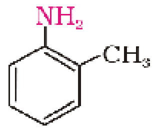
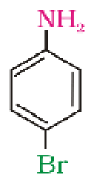
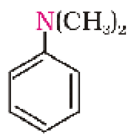
IUPAC വ്യവസ്ഥയിൽ പ്രാഥമിക അമീനുകളെ നാമകരണം ചെയ്യുന്നത് ആൽക്കനമീനുകൾ (alkanamines) എന്നാണ്. അതായത് alkane എന്ന പദത്തിലെ 'e'-യ്ക്ക് പകരമായി അമീൻ എന്ന പദം ചേർക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി, CH_3-NH_2 മെഥനമീൻ (methanamine) എന്നും CH_3-CH_2-NH_2 എഥനമീൻ (ethanamine) എന്നും നാമകരണം ചെയ്യാം. പ്രധാന ശൃംഖലയിൽ വ്യത്യസ്ത സ്ഥാനങ്ങളിലായി ഒന്നിൽക്കൂടുതൽ അമിനോ ഗ്രൂപ്പുകളുണ്ടെങ്കിൽ, അവയുടെ സ്ഥാനം വ്യക്തമാക്കുന്നതിനായി -NH_2 ഗ്രൂപ്പ് ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന കാർബൺ ആറ്റങ്ങൾക്ക് സ്ഥാനസംഖ്യകൾ നൽകുകയും പ്രസ്തുത ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണം സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനായി ഡൈ, ട്രൈ തുടങ്ങി അനുയോജ്യമായ മുൻപ്രത്യയങ്ങൾ ചേർക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇവിടെ ഹൈഡ്രോകാർബണിന്റെ പേരിലെ (അതായത് alkane-ലെ) 'e' എന്ന അക്ഷരം നിലനിർത്തുന്നു. ഉദാഹരണമായി, H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 എന്നത് ഈഥെയ്ൻ-1,2-ഡൈഅമീൻ (ethane-1,2-diamine) എന്ന് നാമകരണം ചെയ്യാം.

ദ്വിതീയവും ത്രിതീയവുമായ അമീനുകളെ നാമകരണം ചെയ്യുമ്പോൾ നൈട്രജൻ ആറ്റവുമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന ശാഖയുടെ സ്ഥാനം സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനായി 'N' എന്നു ചേർക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി $CH_3NHCH_2CH_3$ യെ N-മീഥൈൽ എഥനമീൻ എന്നും $(CH_3CH_2)_3N$ നെ N, N- ഡൈ ഈഥൈൽ എഥനമീൻ എന്നും നാമകരണം ചെയ്യാം.

അരൈൽ അമീനുകളിൽ -NH_2 ഗ്രൂപ്പ് ബെൻസീൻ വലയവുമായി നേരിട്ട് ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കും. ഇവയ്ക്ക് ഏറ്റവും ലഘുവായ ഉദാഹരണമാണ് C_6H_5-NH_2. ഇതിന്റെ സാധാരണനാമം അനിലീൻ എന്നാണ്. ഇത് IUPAC അംഗീകരിച്ച നാമം കൂടിയാണ്. IUPAC വ്യവസ്ഥയിൽ അരൈൽ അമീനുകൾ നാമകരണം ചെയ്യുമ്പോൾ 'arene' എന്ന പദത്തിലെ 'e' എന്ന അക്ഷരത്തിന് പകരമായി 'amine' എന്നു ചേർക്കുന്നു. ആയതിനാൽ C_6H_5-NH_2 നെ ബെൻസീനമീൻ (Benzenamine) എന്ന് നാമകരണം ചെയ്യാം. ചില ആൽക്കൈൽ അമീനുകളുടേയും അരൈൽ അമീനുകളുടേയും സാധാരണ നാമങ്ങളും IUPAC നാമങ്ങളും പട്ടിക 13.1ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

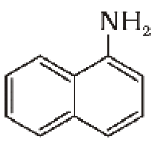
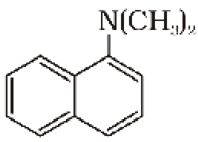
പട്ടിക 13.1 ചില ആൽക്കൈൽ അമീനുകളുടെയും അരൈൽ അമീനുകളുടെ നാമകരണം

അമീൻ	സാധാരണ നാമം	IUPAC നാമം
$CH_3-CH_2-NH_2$	ഈഥൈൽഅമീൻ	എഥനമീൻ
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	n പ്രൊപ്പൈൽഅമീൻ	പ്രൊപ്പാൻ-1-അമീൻ
$CH_3-CH-CH_3$ | NH_2	ഐസോപ്രൊപ്പൈൽഅമീൻ	പ്രൊപ്പാൻ-2-അമീൻ
$CH_3-N-CH_2-CH_3$ | H	ഈഥൈൽമീഥൈൽഅമീൻ	N-മീഥൈൽഎഥനമീൻ
CH_3-N-CH_3 | CH_3	ട്രൈമീഥൈൽഅമീൻ	N,N-ഡൈമീഥൈൽമെഥനമീൻ
1 2 3 4 $C_2H_5-N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | C_2H_5	N,N-ഡൈഈഥൈൽ ബ്യൂട്ടൈൽഅമീൻ	N,N-ഡൈഈഥൈൽ ബ്യൂട്ടാൻ-1-അമീൻ

$\overset{1}{NH_2-CH_2}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH_2}$	അലൈൽഅമീൻ	പ്രൊപ്-2-ഈൻ-1-അമീൻ
$NH_2-(CH_2)_6-NH_2$	ഹെക്സാമെഥിലിൻ ഡൈഅമീൻ	ഹെക്സെയ്ൻ-1,6-ഡൈ അമീൻ
	അനിലീൻ	അനിലീൻ അല്ലെങ്കിൽ ബെൻസിനമീൻ
	*o* ടൊളുവിഡിൻ	2 മീഥൈൽ അനിലീൻ
	*p*-ബ്രോമോഅനിലീൻ	4-ബ്രോമോബെൻസീനമീൻ or 4 ബ്രോമോഅനിലീൻ
	*N,N* ഡൈമീഥൈൽഅനിലീൻ	N,N ഡൈമീഥൈൽ ബെൻസീനമീൻ

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

13.1 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അമീനുകളെ പ്രാഥമിക, ദ്വിതീയ, ത്രിതീയ അമീനുകളായി തരംതിരിക്കുക.

(i)  (ii)  (iii) $(C_2H_5)_2CHNH_2$ (iv) $(C_2H_5)_2NH$

13.2 (i) $C_4H_{11}N$ എന്ന തന്മാത്രാവാക്യമുള്ള എല്ലാ സമാവയവി അമീനുകളുടേയും ഘടനകൾ എഴുതുക.

(ii) ഈ സമാവയവികളുടെയെല്ലാം IUPAC നാമം എഴുതുക.

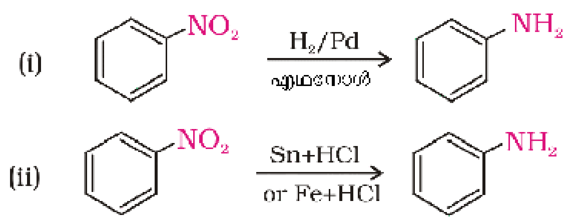
(iii) ഈ വ്യത്യസ്ത ജോഡി അമീനുകൾ എന്തുതരം സമാവയവതയാണ് കാണിക്കുന്നത്?

13.4 അമീനുകളുടെ നിർമാണം

അമീനുകൾ നിർമിക്കുന്നതിന് താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന മാർഗ്ഗങ്ങൾ അവലംബിക്കാം:

1. ***നൈട്രോ സംയുക്തങ്ങളുടെ നിരോക്സീകരണം:***

നൈട്രോസംയുക്തങ്ങളെ നന്നായി പൊടിച്ച നിക്കൽ, പലേഡിയം അഥവാ പ്ലാറ്റിനത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഹൈഡ്രജൻ വാതകം കടത്തിവിട്ട് നിരോക്സീകരിച്ചോ അസിഡിക് മാധ്യമത്തിൽ ലോഹങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരിച്ചോ അമീനുകളാക്കി മാറ്റാം. നൈട്രോ ആൽക്കെയിനുകളേയും ഇതേ രീതിയിൽ നിരോക്സീകരിച്ച് ആൽക്കനമീനുകളാക്കാം.



പഴയ അയൺ ശകലങ്ങളും ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡുമുപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരിക്കുന്നതാണ് കൂടുതൽ ഉത്തമം. എന്തുകൊണ്ടെന്നാൽ, ഈ പ്രവർത്തനം നടക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന $FeCl_2$ ജലീയ വിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമായി ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡ് സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്നു. ആയതിനാൽ പ്രവർത്തനം തുടങ്ങുന്നതിന് വേണ്ടി വളരെക്കുറച്ച് ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡ് മാത്രമേ ആവശ്യമായി വരികയുള്ളൂ.

2. ആൽക്കൈൽ ഹാലൈഡുകളുടെ അമോണിയ വിശ്ലേഷണം

ആൽക്കൈൽ അഥവാ ബെൻസൈൽ ഹാലൈഡുകളിലെ കാർബൺ-ഹാലൊജൻ ബന്ധനത്തെ ഒരു ന്യൂക്ലിയോസ്നേഹിഗ്രൂപ്പിന് വളരെ എളുപ്പത്തിൽ വിഘടിപ്പിക്കുവാൻ കഴിയുമെന്ന് നാം പഠിച്ചിട്ടുണ്ട് (ക്ലാസ് XII, യൂണിറ്റ് 10). ആയതിനാൽ ഒരു ആൽക്കൈൽ അഥവാ ബെൻസൈൽ ഹാലൈഡ് എഥനോളിൽ ലയിച്ച അമോണിയയുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ ന്യൂക്ലിയോസ്നേഹി ആദേശ രാസപ്രവർത്തനത്തിന് വിധേയമാകുകയും ഹാലൊജൻ ആറ്റത്തെ അമിനോ ($-NH_2$) ഗ്രൂപ്പ് ആദേശം ചെയ്യുകയും ചെയ്യും. C-X ബന്ധനത്തെ അമോണിയ ഉപയോഗിച്ച് വിഘടിപ്പിക്കുന്ന ഈ പ്രക്രിയയെ അമോണീയവിശ്ലേഷണം (Ammonolysis) എന്നു പറയുന്നു. ഒരു അടച്ച ട്യൂബിൽ 373 K -ലാണ് ഈ പ്രവർത്തനം നടക്കുന്നത്. തത്ഫലമായുണ്ടാകുന്ന പ്രാഥമിക അമീൻ ഒരു ന്യൂക്ലിയോസ്നേഹിയായി പ്രവർത്തിക്കുകയും ഇത് വീണ്ടും ആൽക്കൈൽ ഹാലൈഡുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ദ്വിതീയ അമീനും ത്രിതീയ അമീനും അവസാനമായി ചതുർഥ അമോണിയം ലവണവും ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യും.

$$\ddot{N}H_3 + R-X \longrightarrow R-\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X}$$

ന്യൂക്ലിയോസ്നേഹി — പ്രതിസ്ഥാപക അമോണിയം ലവണം

$$\underset{(1^\circ)}{RNH_2} \xrightarrow{RX} \underset{(2^\circ)}{R_2NH} \xrightarrow{RX} \underset{(3^\circ)}{R_3N} \xrightarrow{RX} R_4\overset{+}{N}\overset{-}{X}$$

ചതുർഥ അമോണിയം ലവണം

ഇത്തരം അമോണിയം ലവണത്തെ തീവ്രതയേറിയ ഒരു ബേസുമായി പ്രവർത്തിപ്പിച്ചാൽ അമീൻ ലഭിക്കും.

$$R-\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X} + NaOH \longrightarrow R-NH_2 + H_2O + \overset{+}{Na}\overset{-}{X}$$

അമോണീയവിശ്ലേഷണത്തിലൂടെ പ്രാഥമിക, ദ്വിതീയ, ത്രിതീയ അമീനുകളുടെയും ഒരു ചതുർഥ അമോണിയം ലവണത്തിന്റെയും മിശ്രിതമാണ് ലഭിക്കുന്നത് എന്നതാണ് ഈ മാർഗ്ഗത്തിന്റെ ഒരു പ്രധാന പോരായ്മ. എങ്കിലും പ്രധാന ഉല്പന്നമായി പ്രാഥമിക അമീൻ ലഭിക്കുന്നതിനായി അമോണിയ കൂടുതലായി ഉപയോഗിച്ചാൽ മതി.

അമീനുകളുമായുള്ള ഹാലൈഡുകളുടെ പ്രവർത്തനക്രമം $RI > RBr > RCl$ എന്നാണ്.

ഉദാഹരണം 13.1

താഴെപ്പറയുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ രാസസമവാക്യം എഴുതുക:

(i) എഥനോളിക അമോണിയയും C_2H_5Cl ഉം ആയുള്ള പ്രവർത്തനം

(ii) ബെൻസൈൽ ക്ലോറൈഡിന്റെ അമോണീയവിശ്ലേഷണവും തത്ഫലമായി ഉണ്ടാകുന്ന അമീനും 2 മോൾ CH_3Cl ഉം ആയുള്ള പ്രവർത്തനം.

ഉത്തരം

(i)
$$C_2H_5{-}Cl \xrightarrow{NH_3} C_2H_5{-}NH_2 \xrightarrow{C_2H_5\text{-}Cl} C_2H_5{-}\underset{}{\overset{H}{\overset{|}{N}}}{-}C_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5\text{-}Cl} C_2H_5{-}\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{N}{-}C_2H_5 \quad 4$$

ക്ലോറോഈഥെയ്ൻ — ഈഥനമീൻ — N-ഈഥൈൽഈഥനമീൻ — N,N-ഡൈഈഥൈൽഈഥനമീൻ — ചതുർത്ഥ അമോണിയം ലവണം

(ii)
$$C_6H_5{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow{NH_3} C_6H_5{-}CH_2NH_2 \xrightarrow{2CH_3Cl} C_6H_5{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}{-}CH_3$$

ബെൻസൈൽ ക്ലോറൈഡ് — ബെൻസൈൽഅമീൻ — N,N - ഡൈമീഥൈൽ ഫിനൈൽമെഥനമീൻ

3. *നൈട്രൈലുകളുടെ നിരോക്സീകരണം*

നൈട്രൈലുകളെ ലിഥിയം അലുമിനിയം ഹൈഡ്രൈഡ് ($LiAlH_4$) ഉപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരിച്ചോ ഉൽപ്രേരക ഹൈഡ്രജനീകരണം നടത്തിയോ പ്രാഥമിക അമീനുകൾ നിർമ്മിക്കാം. ഈ പ്രവർത്തനം അമീൻ ശ്രേണിയിലെ ആരോഹണത്തിന്, അതായത്, പ്രാരംഭ അമീനിനേക്കാൾ ഒരു കാർബൺ ആറ്റം കൂടുതലുള്ള അമീൻ ഉല്പാദിപ്പിക്കുവാൻ, ഉപയോഗിക്കുന്നു.

$$R{-}C{\equiv}N \xrightarrow[Na(Hg)/C_2H_5OH]{H_2/Ni} R{-}CH_2{-}NH_2$$

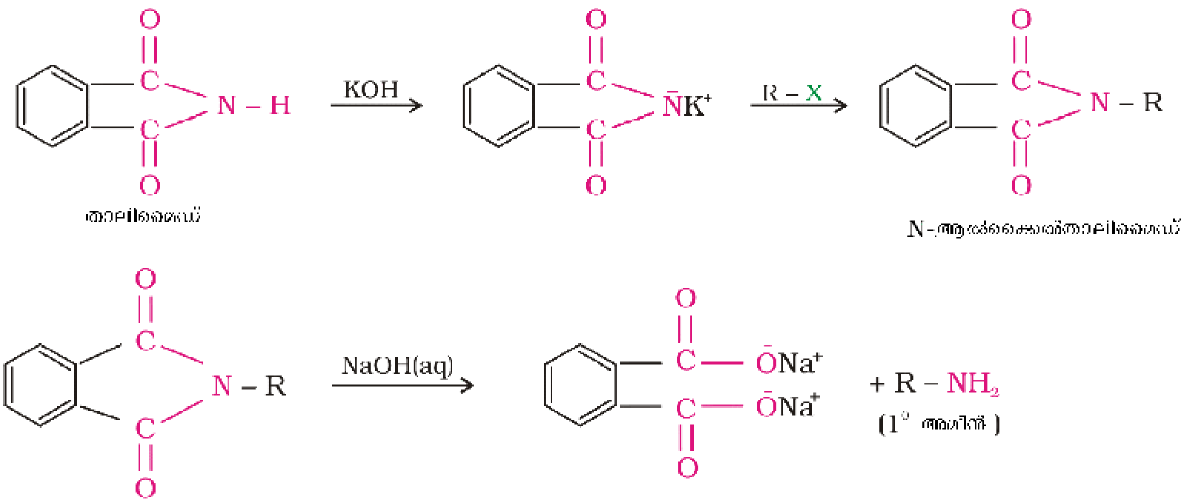
4. *അമൈഡുകളുട നിരോക്സീകരണം*

അമൈഡുകളെ ലിഥിയം അലുമിനിയം ഹൈഡ്രൈഡ് ഉപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരിച്ചാൽ അമീനുകൾ ലഭിക്കും.

$$R{-}\overset{\overset{O}{||}}{C}{-}NH_2 \xrightarrow[(ii)\ H_2O]{(i)\ LiAlH_4} R{-}CH_2{-}NH_2$$

5. *ഗബ്രിയേൽ താലിമൈഡ് സംശ്ലേഷണം* (*Gabriel phthalimide synthesis*)

പ്രാഥമിക അമീനുകൾ നിർമ്മിക്കുന്നതിനാണ് ഗബ്രിയേൽ സംശ്ലേഷണം ഉപയോഗിക്കുന്നത്. താലിമൈഡിനെ എഥനോളിക് പൊട്ടാസ്യം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ് ചേർത്ത് പ്രവർത്തിപ്പിക്കുമ്പോൾ താലിമൈഡിന്റെ പൊട്ടാസ്യം ലവണം ലഭിക്കും. ഇതിനെ ആൽക്കൈൽ ഹാലൈഡ് ചേർത്ത് ചൂടാക്കിയശേഷം ആൽക്കലിയുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ജലീയവിശ്ലേഷണം നടത്തിയാൽ പ്രാഥമിക അമീൻ ലഭിക്കും. ഈ മാർഗ്ഗത്തിലൂടെ ആരോമാറ്റിക് പ്രാഥമിക അമീനുകൾ നിർമ്മിക്കുവാൻ സാധ്യമല്ല. കാരണം അറൈൽ ഹാലൈഡുകൾ താലിമൈഡ് രൂപീകരിക്കുന്ന ആനയോണുമായി ന്യൂക്ലിയോസ്നേഹി ആദേശപ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുകയില്ല.



6. *ഹോഫ്മാൻ ബ്രോമമൈഡ് നിമ്നീകരണ പ്രവർത്തനം (Hoffmann bromamide degradation reaction)*

ഒരു അമൈഡിനെ സോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡിന്റെ ജലീയലായനി അഥവാ എഥനോൾ ലായനിയിൽ ലയിപ്പിച്ച ബ്രോമിനുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ചുകൊണ്ട് പ്രാഥമിക അമീനുകൾ നിർമ്മിക്കുവാൻ ഹോഫ്മാൻ ഒരു മാർഗ്ഗം വികസിപ്പിച്ചെടുത്തു. ഈ നിമ്നീകരണ പ്രവർത്തനത്തിൽ അമൈഡിലെ കാർബണൈൽ കാർബണിൽ നിന്ന് നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലേയ്ക്ക് ഒരു ആൽക്കൈൽ അഥവാ അറൈൽ ഗ്രൂപ്പ് സ്ഥാനമാറ്റം ചെയ്യപ്പെടുന്നു. ഇങ്ങനെ ഉണ്ടാകുന്ന അമീനിൽ അമൈഡിൽ ഉള്ളതിനേക്കാൾ ഒരു കാർബൺ ആറ്റം കുറവായിരിക്കും.

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-NH_2 + Br_2 + 4NaOH \longrightarrow R-NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + 2H_2O$$

ഉദാഹരണം 13.2

താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പരിവർത്തനങ്ങളുടെ രാസസമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

(i) CH_3-CH_2-Cl നെ CH_3-CH_2-CH_2-NH_2 ആക്കുന്നത്

(ii) C_6H_5-CH_2-Cl നെ C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2 ആക്കുന്നത്

ഉത്തരം

(i) $$CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow{\text{എഥനോളിക് } NaCN} CH_3\ CH_2\ C\equiv N \xrightarrow{\text{നിരോക്സീകരണം}} CH_3\ CH_2\ CH_2\ NH_2$$

ക്ലോറോഈഥെയ്ൻ — പ്രൊപ്പെയ്ൻനൈട്രൈൽ — പ്രൊപ്പാൻ 1 അമീൻ

(ii) $$C_6H_5-CH_2-Cl \xrightarrow{\text{എഥനോളിക് } NaCN} C_6H_5-CH_2-C\equiv N \xrightarrow{H_2/Ni} C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$$

ക്ലോറോഫിനൈൽമീഥെയ്ൻ (ബെൻസൈൽ ക്ലോറൈഡ്) — ഫിനൈൽഈഥെയ്ൻനൈട്രൈൽ (ബെൻസൈൽ സയനൈഡ്) — 2-ഫിനൈൽഎഥനാമിൻ

ഉദാഹരണം 13.3

IUPAC നാമവും ഘടനയും എഴുതുക.

(i) ഹോഫ്മാൻ ബ്രോമമൈഡ് പ്രവർത്തനത്തിലൂടെ പ്രൊപ്പനമീൻ നൽകുന്ന അമൈഡ്

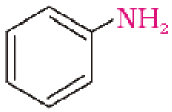
(ii) ബെൻസമൈഡിന്റെ ഹോഫ്മാൻ നിമ്നീകരണത്തിലൂടെ ലഭിക്കുന്ന അമീൻ

ഉത്തരം

(i) പ്രൊപ്പനമീനിൽ 3 കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുണ്ട്. അതിനാൽ അമൈഡ് തന്മാത്രയിൽ 4 കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുണ്ടായിരിക്കണം. 4 കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുള്ള പ്രാരംഭ അമൈഡിന്റെ ഘടനയും IUPAC നാമവും താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നു:

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$$ ബ്യൂട്ടനമൈഡ്

(ii) ബെൻസമൈഡ് 7 കാർബൺ ആറ്റങ്ങളടങ്ങിയ ഒരു ആരോമാറ്റിക് അമൈഡാണ്. ആയതിനാൽ ബെൻസമൈഡിൽ നിന്ന് ഉണ്ടാകുന്നത് 6 കാർബണാറ്റങ്ങൾ അടങ്ങിയ ആരോമാറ്റിക് പ്രാഥമിക അമീനാണ്.



അനിലീൻ അഥവാ ബെൻസീനമീൻ

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

13.3 താഴെപ്പറയുന്ന പരിവർത്തനങ്ങൾ നിങ്ങൾ എങ്ങനെ ചെയ്യും?

(i) ബെൻസീനെ അനിലീനാക്കുന്നത്.

(ii) ബെൻസീനെ N,N -ഡൈമീഥൈൽ അനിലീൻ ആക്കുന്നത്?

(iii) $Cl-(CH_2)_4-Cl$ നെ ഹെക്സാൻ-1,6-ഡൈഅമീനാക്കുന്നത്?

13.5 ഭൗതിക സ്വഭാവങ്ങൾ

താഴ്ന്ന ആലിഫാറ്റിക അമീനുകൾ [കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം കുറഞ്ഞവ] മത്സ്യത്തിന്റെ ഗന്ധത്തോടുകൂടിയ വാതകങ്ങളാണ്. മൂന്നോ അതിൽക്കൂടുതലോ കാർബൺ ആറ്റങ്ങളടങ്ങിയ പ്രാഥമിക അമീനുകൾ ദ്രാവകങ്ങളും അതിലും ഉയർന്നവ ഖരങ്ങളുമാണ്. അനിലീനും മറ്റ് അറൈൽഅമീനുകളും സാധാരണയായി നിറമില്ലാത്തവയാണ്. എന്നാൽ ഇവ സംഭരിച്ചു വയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ അന്തരീക്ഷ ഓക്സീകരണത്തിന് വിധേയമായി നിറമുള്ളതാകും.

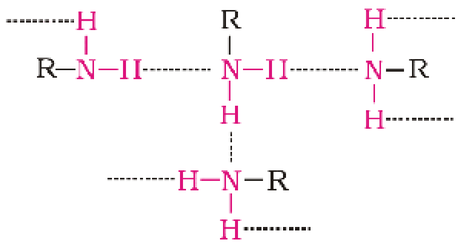
ജലതന്മാത്രകളുമായി ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം രൂപീകരിക്കുന്നതിനാൽ താഴ്ന്ന ആലിഫാറ്റിക് അമീനുകൾ വെള്ളത്തിൽ ലയിക്കും. എന്നാൽ മോളാർ മാസ് കൂടുന്നതിനുസരിച്ച് ജലത്തിലെ ലേയത്വം കുറയും. ജലവികർഷണ ആൽക്കൈൽ ഭാഗത്തിന്റെ വലിപ്പം കൂടുന്നതാണ് ഇതിനു കാരണം. ഉയർന്ന അമീനുകൾ പൂർണ്ണമായും ജലത്തിൽ ലയിക്കാത്തവയാണ്. അമീനിലെ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിന്റെയും ആൽക്കഹോളിലെ ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന്റേയും വിദ്യുത്ഋണത പരിഗണിച്ചാൽ (ഇവ യഥാക്രമം 3.0 ഉം 3.5 ഉം ആണ്). അമീനുകളുടേയും ആൽക്കഹോളുകളുടെയും ജലത്തിലുള്ള ലേയത്വവ്യത്യാസത്തെപ്പറ്റി നിങ്ങൾക്ക് പ്രവചിക്കുവാൻ കഴിയും. ബ്യൂട്ടാൻ-1-ഓൾ, ബ്യൂട്ടാൻ-1-അമീൻ എന്നിവയിൽ ഏതായിരിക്കും വെള്ളത്തിൽ കൂടുതലായി ലയിക്കുന്നത്? എന്തുകൊണ്ട്? അമീനുകൾ ഓർഗാനിക് ലായകങ്ങളായ ആൽക്കഹോൾ, ഈഥർ, ബെൻസീൻ എന്നിവയിൽ ലയിക്കുന്നു. ആൽക്കഹോളുകൾ അമീനുകളേക്കാൾ കൂടുതൽ പോളാർ ആയിരിക്കുമെന്നും ആയതിനാൽ അവ അമീനുകളേക്കാൾ

ശക്തമായ തന്മാത്രാന്തര ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം രൂപീകരിക്കുമെന്നും നിങ്ങൾക്ക് ഓർമ്മയുണ്ടായിരിക്കുമല്ലോ.

പ്രാഥമിക അമീനുകളിലും ദ്വിതീയ അമീനുകളിലും ഒരു തന്മാത്രയിലെ നൈട്രജൻ ആറ്റം മറ്റൊരു തന്മാത്രയിലെ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റവുമായി തന്മാത്രാന്തര ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിലേർപ്പെടുന്നതിന്റെ ഫലമായി തന്മാത്രാന്തര സംയോജനമുണ്ടാകുന്നു. ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനമുണ്ടാകുന്നതിന് രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങൾ ലഭ്യമായതിനാൽ ഈ തന്മാത്രാന്തര സംയോജനം ദ്വിതീയ അമീനുകളെ അപേക്ഷിച്ച് പ്രാഥമിക അമീനുകളിലായിരിക്കും കൂടുതൽ. ത്രിതീയ അമീനുകളിൽ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങൾ ലഭ്യമല്ലാത്തതിനാൽ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനമോ തന്മാത്രാന്തര സംയോജനമോ സാധ്യമല്ല. ആയതിനാൽ, സമാവയവി അമീനുകളുടെ തിളനിലകൂടുന്ന ക്രമം താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിലാണ്.

പ്രാഥമികം>ദ്വിതീയം>ത്രിതീയം

പ്രാഥമിക അമീനുകളിലെ തന്മാത്രാന്തര ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം ചിത്രം 13.2ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 13.2 പ്രാഥമിക അമീനുകളിലെ തന്മാത്രാന്തര ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം.

ഏകദേശം ഒരേ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള അമീനുകൾ, ആൽക്കഹോളുകൾ, ആൽക്കെയ്നുകൽ എന്നിവയിലെ തിളനിലകൾ പട്ടിക 13.2-ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക: 13.2: ഏകദേശം ഒരേ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള അമീനുകൾ, ആൽക്കഹോളുകൾ, ആൽക്കെയ്നുകൾ എന്നിവയിലെ തിളനിലകളുടെ താരതമ്യം.

ക്രമനമ്പർ	സംയുക്തം	തന്മാത്രാഭാരം	തിളനില/K
1.	n-$C_4H_9NH_2$	73	350.8
2	$(C_2H_5)_2NH$	73	329.3
3	$C_2H_5N(CH_3)_2$	73	310.5
4	$C_2H_5CH(CH_3)_2$	72	300.8
5	n-C_4H_9OH	74	390.3

13.6 രാസ പ്രവർത്തനങ്ങൾ

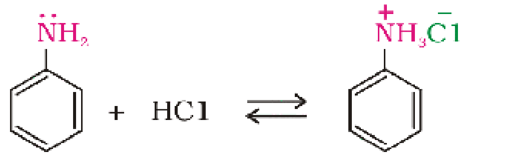
നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിന്റെയും ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തിന്റെയും ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയിലുള്ള വ്യത്യാസവും നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലെ ഏകാന്ത ജോഡി ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സാന്നിധ്യവും അമീനുകളെ കൂടുതൽ പ്രവർത്തനശീലമുള്ളതാക്കുന്നു. നൈട്രജൻ ആറ്റവുമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണവും അമീനുകളുടെ ക്രിയാശീലത നിർണ്ണയിക്കുന്നു. അതിനാലാണ് പ്രാഥമിക ($-NH_2$), ദ്വിതീയ $\left(>N-H \right)$, ത്രിതീയ $\left(>N- \right)$

അമീനുകൾ പല പ്രവർത്തനങ്ങളിലും വ്യത്യസ്തമായിരിക്കുന്നത്. കൂടാതെ ഏകാന്തജോഡി ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സാന്നിധ്യമുള്ളതിനാൽ അമീനുകൾ ന്യൂക്ലിയോസ്നേഹികളായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. അമീനുകളുടെ ചില പ്രവർത്തനങ്ങൾ താഴെ വിശദീകരിച്ചിരിക്കുന്നു.

1. *അമീനുകളുടെ ബേസിക സ്വഭാവം*

അമീനുകൾക്ക് ബേസിക സ്വഭാവമായതിനാൽ, ആസിഡുകളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ലവണങ്ങളുണ്ടാകുന്നു.

$$R-\ddot{N}H_2 + HX \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3\ \overset{-}{X} \quad \text{(ലവണം)}$$



അനിലിൻ   അനിലിനിയംക്ലോറൈഡ്

അമീൻ ലവണങ്ങൾ NaOH പോലുള്ള ഒരു ബേസുമായി പ്രവർത്തിച്ച്, യഥാർത്ഥ അമീൻ തിരികെ നൽകുന്നു.

$$R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X} + \overset{-}{O}H \longrightarrow R\ddot{N}H_2 + H_2O + \overset{-}{X}$$

അമീൻ ലവണങ്ങൾ ജലത്തിൽ ലയിക്കുമെങ്കിലും ഈഥർ പോലെയുള്ള ഓർഗാനിക് ലായകങ്ങളിൽ ലയിക്കുകയില്ല. ജലത്തിൽ ലയിക്കാത്ത ബേസിക സ്വഭാവമില്ലാത്ത ഓർഗാനിക് സംയുക്തങ്ങളിൽ നിന്ന് അമീനുകളെ വേർതിരിക്കുന്നത് ഈ പ്രവർത്തനത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ്.

അമീനുകൾ ധാതുജന്യ ആസിഡുകളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് അമോണിയം ലവണങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നതിൽ നിന്ന് അവയുടെ ബേസിക സ്വഭാവം വ്യക്തമാണല്ലോ. അമീനുകളിൽ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിൽ ഒരു ഏകാന്തജോഡി ഇലക്ട്രോൺ ഉള്ളതിനാൽ അവ **ലൂയിസ് ബേസായി** പ്രവർത്തിക്കുന്നു. അമീനുകളുടെ ബേസിക സ്വഭാവം അവയുടെ K_b യുടേയും pK_b യുടേയും മൂല്യങ്ങളിൽ നിന്ന് താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വിശദീകരണം വഴി വ്യക്തമായി മനസ്സിലാക്കുവാൻ കഴിയും.

$$R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{+}{N}H_3 + \overset{-}{O}H$$

$$K = \frac{\left[R-\overset{+}{N}H_3\right]\left[\overset{-}{O}H\right]}{\left[R-NH_2\right]\left[H_2O\right]}$$

അല്ലെങ്കിൽ $K[H_2O] = \dfrac{\left[R-\overset{+}{N}H_3\right]\left[\overset{-}{O}H\right]}{\left[R-NH_2\right]}$

അല്ലെങ്കിൽ $K_b = \dfrac{\left[R-\overset{+}{N}H_3\right]\left[\overset{-}{O}H\right]}{\left[R-NH_2\right]}$

$$pK_b = -\log K_b$$

K_b യുടെ മൂല്യം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് അഥവാ pK_bയുടെ മൂല്യം

കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച്, ബേസിന്റെ ശക്തി കൂടും. ചില അമീനുകളുടെ pK_b മൂല്യങ്ങൾ പട്ടിക 13.3 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

അമോണിയയുടെ pK_b മൂല്യം 4.75 ആണ്. ആലിഫാറ്റിക് അമീനുകൾ അമോണിയയേക്കാൾ ശക്തിയേറിയ ബേസുകളാണ്. ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ +I പ്രഭാവം നിമിത്തം നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലെ ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രത കൂടുന്നതാണ് ഇതിനു കാരണം. ഇവയുടെ pK_b മൂല്യം 3 നും 4.22 നും ഇടയിലാണ്. എന്നാൽ ആരോമാറ്റിക് അമീനുകൾ അമോണിയയേക്കാൾ ശക്തികുറഞ്ഞ ബേസുകളാണ്. ഇതിനുകാരണം അറൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ ഇലക്ട്രോൺ വലിച്ചെടുക്കുന്ന സ്വഭാവമാണ്.

പട്ടിക 13.3 അമീനുകളുടെ ജലീയാവസ്ഥയിലുള്ള pK_b മൂല്യങ്ങൾ

അമീന്റെ പേര്	pK_b
മെഥനമീൻ	3.38
N-മീഥൈൽമെഥനമീൻ	3.27
N, *N* ഡൈമീഥൈൽമെഥനമീൻ	4.22
എഥനമീൻ	3.29
N ഈഥൈൽഎഥനമീൻ	3.00
N, *N*-ഡൈഈഥൈൽഎഥനമീൻ	3.25
ബെൻസീനമീൻ	9.38
ഫീനൈൽമെഥനമീൻ	4.70
N-മീഥൈൽഅനിലീൻ	9.30
N, *N* ഡൈമീഥൈൽഅനിലീൻ	8.92

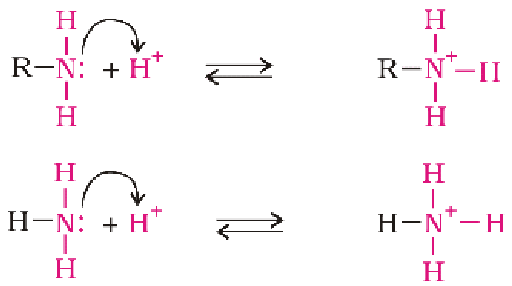
അമീനുകളിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന പ്രതിസ്ഥാപക (substituents) ഗ്രൂപ്പുകളുടെ +I അല്ലെങ്കിൽ -I പ്രഭാവത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ അവയുടെ K_b മൂല്യങ്ങളെ വ്യാഖ്യാനിക്കാൻ ശ്രമിക്കുമ്പോൾ നിങ്ങൾക്ക് ചില വൈരുദ്ധ്യങ്ങൾ കാണാൻ കഴിയും. ഇൻഡക്ടീവ് പ്രഭാവം കൂടാതെ അമീനുകളുടെ ബേസിക ശക്തിയെ ബാധിക്കുന്ന മറ്റു ഘടകങ്ങളാണ് വിലായക പ്രഭാവം (Solvation effect), സ്റ്റെറിക് തടസ്സം (Steric hindrance) തുടങ്ങിയവ. അവയെക്കൂടി നമുക്ക് പരിഗണിക്കാം.

അമീനുകളുടെ ഘടനയും ബേസികതയും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം

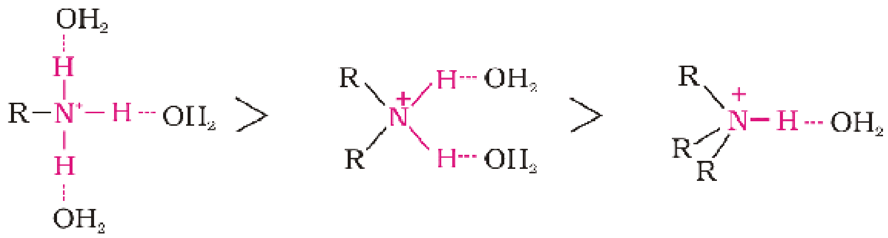
അമീനുകളുടെ ബേസികത അവയുടെ ഘടനയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. അത് ആസിഡിൽ നിന്ന് ഒരു പ്രോട്ടോണിനെ സ്വീകരിച്ചുകൊണ്ട് കാറ്റയോൺ രൂപീകൃതമാകാനുള്ള എളുപ്പത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. കാറ്റയോണിന്റെ സ്ഥിരത അമീനുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ കൂടുതലാണെങ്കിൽ അമീന്റെ ബേസികതയും കൂടുതലായിരിക്കും.

(a) ആൽക്കനമീനും അമോണിയയും

ആൽക്കനമീനിന്റെയും അമോണിയയുടെയും ബേസികത താരതമ്യം ചെയ്യുന്നതിനായി ഒരു പ്രോട്ടോണുമായുള്ള അവയുടെ പ്രതിപ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കാം.



ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിട്ടുകൊടുക്കുന്ന സ്വഭാവം (+I പ്രഭാവം) മൂലം അത് (R) നൈട്രജനിലേയ്ക്ക് ഇലക്ട്രോണുകളെ തള്ളി നീക്കുകയും അങ്ങനെ ഏകാന്തജോഡി ഇലക്ട്രോണുകളെ ആസിഡിലെ പ്രോട്ടോണുമായി പങ്കുവയ്ക്കുന്നതിന് കൂടുതൽ ലഭ്യമാക്കുകയും ചെയ്യും. കൂടാതെ അമീനിൽ നിന്ന് രൂപപ്പെടുന്ന പ്രതിസ്ഥാപക അമോണിയം അയോണുകൾ, ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ +I പ്രഭാവത്തിലൂടെ പോസിറ്റീവ് ചാർജ്ജ് വ്യാപനം ചെയ്യപ്പെടുന്നതിനാൽ കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളതാകുന്നു. ആയതിനാൽ അമോണിയയേക്കാൾ ശക്തിയേറിയ ബേസുകളാണ് ആൽക്കൈൽ അമീനുകൾ. ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് അവയുടെ ബേസിക സ്വഭാവവും കൂടണം. വാതകാവസ്ഥയിൽ അമീനുകളുടെ ബേസികതാക്രമം നാം പ്രതീക്ഷിക്കുന്ന ക്രമമായ ത്രിതീയ അമീൻ>ദ്വിതീയ അമീൻ> പ്രാഥമിക അമീൻ> അമോണിയ എന്നതുതന്നെയാണ്. പട്ടിക 13.3ലെ pK_b മൂല്യങ്ങളിൽ നിന്ന് വ്യക്തമാകുന്നതുപോലെ ജലീയലായനിയിൽ ഈ ക്രമം കൃത്യമല്ല. ജലീയാവസ്ഥയിൽ, പ്രതിസ്ഥാപക അമോണിയം കാറ്റയോണുകൾ ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ ഇലക്ട്രോൺ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന പ്രഭാവത്തിലൂടെ (+I) മാത്രമല്ല, ജലതന്മാത്രകളുടെ വിലായക യോജന (solvation) ത്തിലൂടെയും സ്ഥിരത കൈവരിക്കും. അയോണിന്റെ വലിപ്പം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച്, വിലായക യോജനം കുറയുകയും അങ്ങനെ അയോണിന്റെ സ്ഥിരത കുറയുകയും ചെയ്യും. അതുകൊണ്ട് അയോണുകളുടെ സ്ഥിരതാക്രമം താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിലാണ്.



1° 2° 3°

പ്രതിസ്ഥാപക അമോണിയം അയോണുകളുടെ ജലവുമായുള്ള ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിന്റെ കുറയുന്ന തോതും അവയുടെ വിലായക സംയോജനത്തിലൂടെ സ്ഥിരതയിൽ വരുന്ന മാറ്റവും.

പ്രതിസ്ഥാപക അമോണിയം കാറ്റയോണിന്റെ സ്ഥിരത കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച്, അമീനിന്റെ ബേസികതയും കൂടുന്നു. അതുകൊണ്ട് ആലിഫാറ്റിക് അമീനുകളുടെ ബേസികതാക്രമം പ്രാഥമികം>ദ്വിതീയം>ത്രിതീയം എന്നായിരിക്കണം ; ഇത് ഇൻഡക്ടീവ് പ്രഭാവം അനുസരിച്ചുള്ള ക്രമത്തിന് വിപരീതമാണ്. രണ്ടാമതായി, ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പ് മീഥൈൽ ഗ്രൂപ്പിനെപ്പോലെ ചെറുതാണെങ്കിൽ, അവിടെ

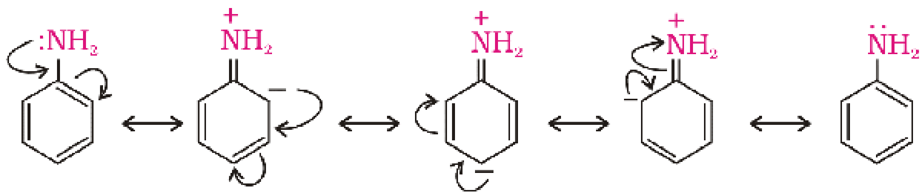
ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിന് യാതൊരു സ്റ്റെറിക് തടസ്സവുമുണ്ടാകില്ല (steric hindrance). എന്നാൽ മീഥൈൽ ഗ്രൂപ്പിനേക്കാൾ വലിയ ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ കാര്യത്തിൽ, ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിന് തടസം അനുഭവപ്പെടും. ആയതിനാൽ ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ സ്വഭാവം മാറുന്നതിനനുസരിച്ച് (ഉദാഹരണമായി $-CH_3$ യിൽ നിന്ന് C_2H_5-യിലേക്ക്) ബേസിക ശക്തിയുടെ ക്രമവും മാറുന്നു. അതിനാൽ ജലീയ ലായനിയിൽ ആൽക്കൈൽ അമീനുകളുടെ ബേസിക ശക്തി തീരുമാനിക്കുന്നതിൽ ഇൻഡക്ടീവ് പ്രഭാവത്തിനും വിലായകയോജനത്തിനും സ്റ്റെറിക് തടസ്സത്തിനും ചേർന്ന ഒരു പ്രത്യേകപാരസ്പര്യമുണ്ട്. മീഥൈൽ പ്രതിസ്ഥാപക അമീനുകളുടേയും ഈഥൈൽ പ്രതിസ്ഥാപക അമീനുകളുടേയും ജലീയ ലായനികളുടെ ബേസിക ശക്തിയുടെ ക്രമം താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിലാണ്.

$(C_2H_5)_2NH > (C_2H_5)_3N > C_2H_5NH_2 > NH_3$

$(CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > (CH_3)_3N > NH_3$

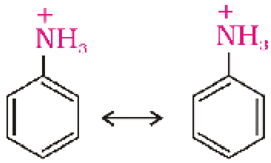
(b) അരൈൽ അമീനുകളും അമോണിയയും

അനിലീനിന്റെ pK_b മൂല്യം വളരെ ഉയർന്നതാണ്. ഇതെന്തുകൊണ്ടാണെന്നറിയാമോ? എന്തെന്നാൽ അനിലീനിലും മറ്റ് അരൈൽ അമീനുകളിലും $-NH_2$ ഗ്രൂപ്പ് ബെൻസീൻ വലയവുമായി നേരിട്ട് ബന്ധിച്ചിരിക്കുകയാണ്. തന്മൂലം നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലെ ഏകാന്ത ജോഡി ഇലക്ട്രോണുകൾ ബെൻസീൻ വലയവുമായി സംയുഗ്മനത്തിൽ (conjugation) ആണ്. ആയതിനാൽ അത് പ്രോട്ടോണീകരണത്തിന് വളരെക്കുറച്ച് മാത്രമേ ലഭ്യമാകുകയുള്ളൂ. അനിലീനിന്റെ വ്യത്യസ്ത അനുരൂപീകരണ ഘടനകൾ എഴുതി നോക്കൂ. അപ്പോൾ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അഞ്ച് ഘടനകളുടെ അനുരൂപീകരണ സങ്കരമാണ് അനിലീൻ എന്ന് നിങ്ങൾക്ക് കാണുവാൻ കഴിയും.



I II III IV V

മറ്റൊരുതരത്തിൽ, അനിലീൻ ഒരു പ്രോട്ടോണിനെ സ്വീകരിച്ചു കഴിയുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന അനിലീനിയം അയോണിന് രണ്ട് അനുരൂപീകരണ ഘടനകൾ (കെക്കുലേ ഘടനകൾ) മാത്രമേയുള്ളൂ.



I II

അനുരൂപീകരണ ഘടനകളുടെ എണ്ണം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് സ്ഥിരതയും കൂടുമെന്ന് നമുക്കറിയാം. അതിനാൽ അനിലീനിയം അയോണിനേക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരത അനിലീനിനാണെന്ന് (5 അനുരൂപീകരണ ഘടനകൾ) നമുക്ക് അനുമാനിക്കാം. അതുകൊണ്ട്, അനിലീനിന്റേയും മറ്റ് ആരോമാറ്റിക് അമീനുകളുടേയും പ്രോട്ടോണിനെ സ്വീകരിക്കുവാനുള്ള കഴിവ് അഥവാ ബേസിക സ്വഭാവം അമോണിയയേക്കാൾ കുറവാണ്. പ്രതിസ്ഥാപക അനിലീനിന്റെ കാര്യത്തിൽ $-CH_3$, $-OCH_3$ പോലെ

ഇലക്ട്രോൺ വിട്ടുകൊടുക്കുന്ന ഗ്രൂപ്പുകൾ ബേസിക ശക്തി വർദ്ധിപ്പിക്കുന്നതായും -NO_2, -SO_3H, -COOH, -X പോലെ ഇലക്ട്രോൺ പിൻവലിക്കുന്ന ഗ്രൂപ്പുകൾ ബേസിക ശക്തി കുറയ്ക്കുന്നതായും കാണാൻ കഴിയും.

ഉദാഹരണം 13.4

താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയെ ബേസികശക്തി കുറയുന്ന രീതിയിൽ ക്രമീകരിക്കുക.

$C_6H_5NH_2$, $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, NH_3

ഉത്തരം

മുകളിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അമീനുകളുടേയും അമോണിയയുടേയും ബേസികശക്തി കുറയുന്ന ക്രമം താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിലാണ്.

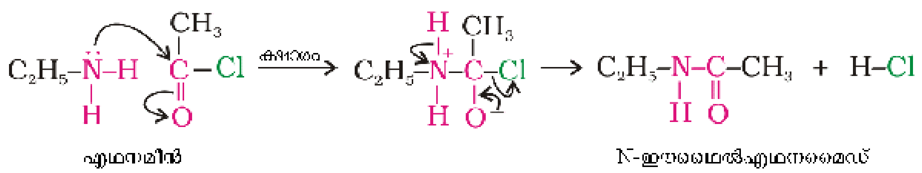
$(C_2H_5)_2NH > C_2H_5NH_2 > NH_3 > C_6H_5NH_2$

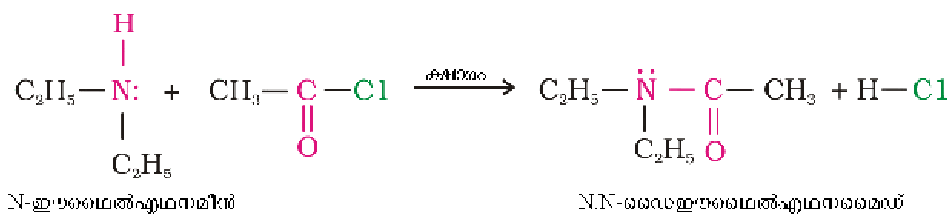
2. ആൽക്കൈലീകരണം

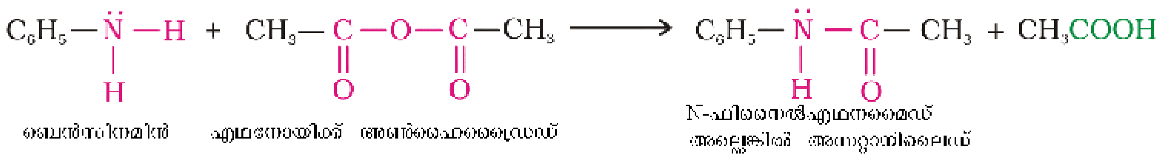
അമീനുകൾ ആൽക്കൈൽ ഹാലൈഡുകളുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് ആൽക്കൈലീകരണത്തിന് വിധേയമാകുന്നു. (10-ാമത് യൂണിറ്റ് പരിശോധിക്കുക)

3. അസൈലീകരണം

ആലിഫാറ്റിക്കും ആരോമാറ്റിക്കുമായ പ്രാഥമിക-ദ്വിതീയ അമീനുകൾ ന്യൂക്ലിയോസ്നേഹി ആദേശപ്രവർത്തനത്തിലൂടെ ആസിഡ് ക്ലോറൈഡുകളുമായും, അൺഹൈഡ്രൈഡുകളുമായും എസ്റ്ററുകളുമായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തെ അസൈലീകരണം എന്നു പറയുന്നു. $-NH_2$ ഗ്രൂപ്പിലെ അഥവാ >N–H ഗ്രൂപ്പിലെ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തിനു പകരം അസൈൽ ഗ്രൂപ്പ് വരുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനമായി ഇവയെ കണക്കാക്കാം. അസൈലീകരണത്തിന്റെ ഫലമായുണ്ടാകുന്ന ഉല്പന്നങ്ങളെ അമൈഡുകൾ എന്നു പറയുന്നു. അമീനേക്കാൾ ശക്തിയേറിയ പിരീഡിൻ പോലുള്ള ബേസിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിലാണ് ഈ പ്രവർത്തനം നടക്കുന്നത്. ഈ പ്രവർത്തന ഫലമായുണ്ടാകുന്ന HCl-നെ പിരീഡിൻ നീക്കം ചെയ്യുകയും അങ്ങനെ സന്തുലനത്തെ വലതുവശത്തേയ്ക്ക് മാറ്റുകയും ചെയ്യും.







അമീനുകൾ ബെൻസോയിൽ ക്ലോറൈഡുമായും (C_6H_5-CO-Cl), പ്രതിപ്രവർത്തിക്കും. ഇതിനെ ബെൻസോയിലീകരണമെന്നുപറയുന്നു.

$$\underset{\text{മെഥനമീൻ}}{CH_3NH_2} + \underset{\text{ബെൻസോയിൽക്ലോറൈഡ്}}{C_6H_5COCl} \rightarrow \underset{\text{N.മീഥൈൽബെൻസമൈഡ്}}{CH_3NHCOC_6H_5} + HCl$$

അമീനുകൾ കാർബോക്സിലിക് ആസിഡുകളുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ എന്തുല്പന്നമുണ്ടാകുമെന്നാണ് നിങ്ങൾ കരുതുന്നത്? അവ സാധാരണ താപനിലയിൽ അമീനുകളുമായി ചേർന്ന് ലവണങ്ങൾ ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്നു.

4. *കാർബൈലമീൻ പ്രവർത്തനം:*

ആലിഫാറ്റിക്കും ആരോമാറ്റിക്കുമായ പ്രാഥമിക അമീനുകളെ ക്ലോറോഫോമും എഥനോളിക പൊട്ടാസ്യം ഹൈഡ്രോക്സൈഡും ചേർത്ത് ചൂടാക്കിയാൽ ദുർഗന്ധം വമിക്കുന്ന പദാർത്ഥങ്ങളായ ഐസോസയനൈഡുകൾ അഥവാ കാർബൈൽ അമീനുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ദ്വിതീയവും ത്രിതീയവുമായ അമീനുകൾ ഈ പ്രവർത്തനം കാണിക്കാറില്ല. ഈ പ്രവർത്തനത്തെ കാർബൈൽഅമീൻ പ്രവർത്തനം അഥവാ ഐസോസയനൈഡ് പരീക്ഷണം എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇത് പ്രാഥമിക അമീനുകൾ കണ്ടെത്താനുള്ള ഒരു പരീക്ഷണമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

$$R{-}NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\text{Heat}} R{-}NC + 3KCl + 3H_2O$$

5. *നൈട്രസ് ആസിഡുമായുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം*

മൂന്നുതരം അമീനുകളും നൈട്രസ് ആസിഡുമായി വ്യത്യസ്ത രീതിയിലാണ് പ്രവർത്തിക്കുന്നത്. നൈട്രസ് ആസിഡ് ആവശ്യമുള്ളപ്പോൾ മാത്രമേ നിർമ്മിക്കുകയുള്ളു. ഇതിനായി ഒരു ധാതുജന്യ ആസിഡിനെ സോഡിയം നൈട്രൈറ്റുമായി (N_aNO_2) പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ചാൽ മതി

(a) ആലിഫാറ്റിക് പ്രാഥമിക അമീനുകൾ നൈട്രസ് ആസിഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ അസ്ഥിരമായ ആലിഫാറ്റിക് ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ ഉണ്ടാകും. ഇവ പാരിമാണികമായി നൈട്രജൻ വാതകം പുറത്തുവിടുകയും ആൽക്കഹോളുകളായി മാറുകയും ചെയ്യും. നൈട്രജൻ വാതകത്തിന്റെ പാരിമാണിക സ്വതന്ത്രമാകൽ ഉപയോഗപ്പെടുത്തിക്കൊണ്ട് അമിനോ ആസിഡുകളുടേയും പ്രോട്ടീനുകളുടേയും അളവ് കണക്കാക്കാം

$$R{-}NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{NaNO_2 + HCl} [R{-}\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}] \xrightarrow{H_2O} ROH + N_2 + HCl$$

(b) ആരോമാറ്റിക് അമീനുകൾ താഴ്ന്ന താപനിലകളിൽ (273-278K) നൈട്രസ് ആസിഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. വിവിധങ്ങളായ അരോമാറ്റിക് സംയുക്തങ്ങളുടെ സംശ്ലേഷണത്തിന് ഉപകരിക്കുന്ന വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു വിഭാഗം സംയുക്തങ്ങളാണ് ഇവ. ഇവയെക്കുറിച്ച് ഭാഗം 13.7 ൽ വിശദീകരിച്ചിരിക്കുന്നു.

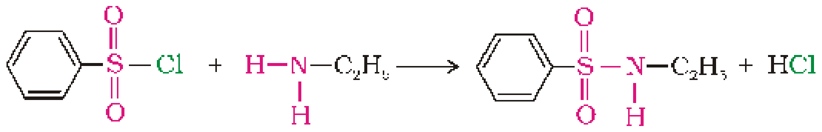
$$\underset{\text{അനിലീൻ}}{C_6H_5{-}NH_2} \xrightarrow[273-278\,K]{NaNO_2 + 2HCl} \underset{\text{ബെൻസീൻഡൈആസോണിയം ക്ലോറൈഡ്}}{C_6H_5{-}\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}} + NaCl + 2H_2O$$

ദ്വിതീയവും ത്രിതീയവുമായ അമീനുകൾ നൈട്രസ് ആസിഡുമായി വ്യത്യസ്ത രീതിയിലാണ് പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നത്.

6. അറൈൽ സൾഫൊണൈൽ ക്ലോറൈഡുമായുള്ള പ്രവർത്തനം

ഹിൻസ്ബെർഗ് അഭികർമകം എന്നറിയപ്പെടുന്ന ബെൻസീൻ സൾഫൊണൈൽ ക്ലോറൈഡ് ($C_6H_5SO_2Cl$) പ്രാഥമികവും ദ്വിതീയവുമായ അമീനുകളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് സൾഫൊണമൈഡുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

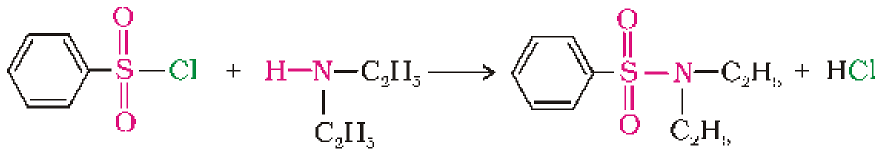
(a) ബെൻസീൻ സൾഫൊണൈൽ ക്ലോറൈഡ് പ്രാഥമിക അമീനുമായി പ്രവർത്തിച്ച് N-ആൽക്കൈൽ ബെൻസീൻ സൾഫോണാമൈഡ് നൽകുന്നു.



N-ഈഥൈൽ ബെൻസീൻ സൾഫൊണമൈഡ്
(ആൽക്കലിയിൽ ലയിക്കുന്നു)

സൾഫൊണമൈഡിലെ നൈട്രജൻ ആറ്റവുമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം തീവ്ര അസിഡിക് സ്വഭാവമുള്ളതാണ്. സൾഫൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഇലക്ട്രോണിനെ പിൻവലിക്കുവാനുള്ള ശക്തമായ കഴിവാണിതിനുകാരണം. ആയതിനാൽ അത് ആൽക്കലിയിൽ ലയിക്കും.

(b) ദ്വിതീയ അമീനുമായുള്ള പ്രവർത്തനത്തിൽ N,N -ഡൈ-ആൽക്കൈൽ ബെൻസീൻ സൾഫൊണമൈഡ് ഉണ്ടാകുന്നു.



N,N-ഡൈഈഥൈൽ ബെൻസീൻ
സൾഫൊണമൈഡ്

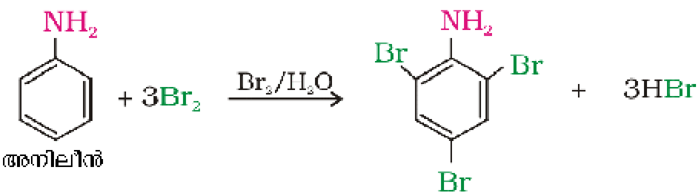
N,N -ഡൈ ഈഥൈൽ ബെൻസീൻ സൾഫൊണമൈഡിൽ നൈട്രജൻ ആറ്റവുമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്ന ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം ഇല്ലാത്തതിനാൽ ഇത് അസിഡിക് അല്ല. തന്മൂലം ഇത് ആൽക്കലിയിൽ ലയിക്കുന്നില്ല.

(c) ത്രിതീയ അമീനുകൾ ബെൻസീൻ സൾഫൊണൈൽ ക്ലോറൈഡുമായി പ്രവർത്തിക്കുകയില്ല. ബെൻസീൻ സൾഫൊണൈൽ ക്ലോറൈഡുമായുള്ള അമീനുകളുടെ വ്യത്യസ്ത രീതിയിലുള്ള പ്രവർത്തനം പ്രാഥമിക, ദ്വിതീയ, ത്രിതീയ അമീനുകളെ വേർതിരിച്ചറിയാനും അമീനുകളുടെ മിശ്രിതത്തിൽ നിന്ന് അവയെ വേർതിരിക്കുവാനും ഉപയോഗിക്കുന്നു. എന്നിരുന്നാലും ഇന്ന് ബെൻസീൻ സൾഫൊണൈൽ ക്ലോറൈഡിന് പകരമായി p-ടൊളുവിൻ സൾഫൊണൈൽ ക്ലോറൈഡാണ് ഉപയോഗിക്കുന്നത്.

7. ഇലക്ട്രോഫിലിക് ആദേശം

അഞ്ച് ഘടനകളുടെ ഒരു അനുരൂപീകരണ സങ്കരമാണ് അനിലീൻ എന്ന് നിങ്ങൾ നേരത്തേ വായിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഈ ഘടനകളിൽ പരമാവധി ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രത നിങ്ങൾ എവിടെയാണ് കാണുന്നത്? $-NH_2$ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഓർത്തോയും പാരായും സ്ഥാനങ്ങളാണ് ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രത കൂടിയ കേന്ദ്രങ്ങളായി മാറുന്നത്. അതായത് NH_2 ഗ്രൂപ്പ് ഓർത്തോ-പാര ദിശാഗുണവും തീവ്ര ഉത്തേജനശക്തിയുമുള്ള ഗ്രൂപ്പാണ്.

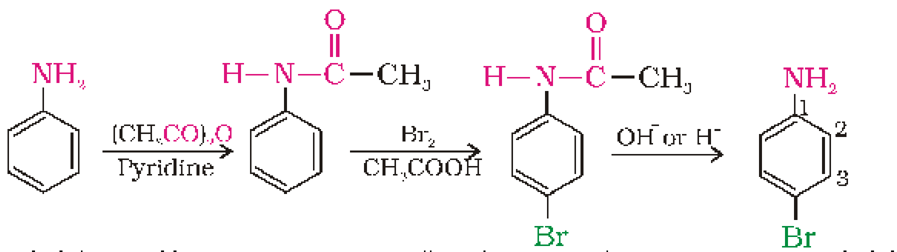
(a) *ബ്രോമിനേഷൻ (ബ്രോമിനീകരണം):* അനിലീൻ സാധാരണ താപനിലയിൽ ബ്രോമിൻ ജലവുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ 2,4,6 ട്രൈബ്രോമോഅനിലീന്റെ വെളുത്ത അവക്ഷിപ്തം ലഭിക്കുന്നു.



അനിലീൻ

2, 4, 6-ട്രൈബ്രോമോഅനിലീൻ

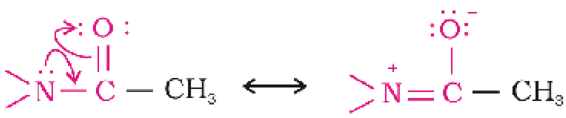
ആരോമാറ്റിക് അമീനുകളുടെ ഇലക്ട്രോഫിലിക് ആദേശ പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ അഭിമുഖീകരിക്കുന്ന പ്രധാന പ്രശ്നം അവരുടെ വളരെ ഉയർന്ന ക്രിയാശീലതയാണ്. ഇവിടെ ഓർത്തോ-പാരാ സ്ഥാനങ്ങളിലാണ് ആദേശ പ്രവർത്തനം പ്രധാനമായും സംഭവിക്കുന്നത്. നമുക്ക് ഏക പ്രതിസ്ഥാപക അനിലീൻ വ്യുൽപ്പന്നങ്ങൾ (monosubstituted aniline derivative) നിർമ്മിക്കണമെങ്കിൽ -NH_2 ഗ്രൂപ്പിന്റെ ക്രിയാശീലത എങ്ങനെ നിയന്ത്രിക്കുവാൻ കഴിയും? ഇതിനായി ആദ്യം -NH_2 ഗ്രൂപ്പിനെ അസെറ്റിക്ക് അൺഹൈഡ്രൈഡ് ഉപയോഗിച്ച് അസെറ്റിലീകരണം നടത്തി സംരക്ഷിച്ചതിനുശേഷം നാം ആഗ്രഹിക്കുന്ന ആദേശ പ്രവർത്തനം നടത്തുക. അപ്പോഴുണ്ടാകുന്ന പ്രതിസ്ഥാപക അമൈഡിനെ ജലവിശ്ലേഷണം നടത്തിയാൽ നമുക്ക് പ്രതിസ്ഥാപക അമീൻ ലഭിക്കും.



അനിലീൻ — N-ഫിനൈൽ എഥനമൈഡ് (അസറ്റാനിലൈഡ്) — (സിംഹഭാഗം) — 4-ബ്രോമോഅനിലീൻ

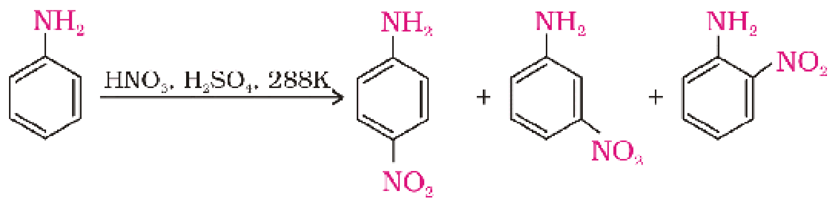
ഉദാഹരണമായി 4-ബ്രോമോ അനിലീൻ നിർമ്മിക്കുവാനായി, ആദ്യം അനിലീനിനെ അസെറ്റിലീകരണം നടത്തി അസെറ്റാനിലൈഡ് ഉണ്ടാക്കുക. അതിനെ അസറ്റിക് ആസിഡിൽ ലയിപ്പിച്ച ബ്രോമിൻ ഉപയോഗിച്ച് പ്രതിപ്രവർത്തിച്ചതിനുശേഷം ജലവിശ്ലേഷണം നടത്തുക.

അനുരൂപീകരണം മൂലം അസെറ്റാനിലൈഡിലെ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലുള്ള ഏകാന്ത ജോഡി ഇലക്ട്രോണുകൾ ഓക്സിജൻ ആറ്റവുമായി താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ പ്രതിപ്രവർത്തിക്കും.



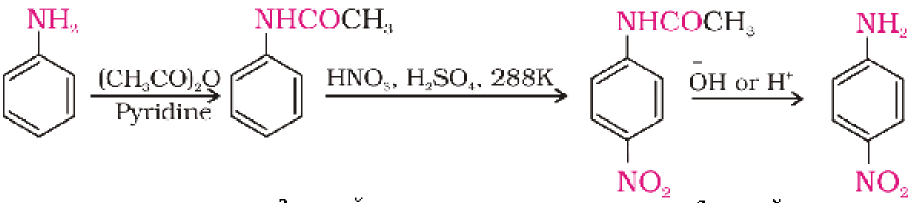
ആയതിനാൽ, അനുരൂപീകരണം മൂലം നൈട്രജനിലെ ഏകാന്തജോഡി ഇലക്ട്രോണുകൾ ബെൻസീൻ വലയത്തിലേയ്ക്ക് ദാനം ചെയ്യാൻ വളരെക്കുറച്ചു മാത്രമേ ലഭ്യമാകുകയുള്ളൂ. അതുകൊണ്ട് -$NHCOCH_3$ ഗ്രൂപ്പിന് അമിനോ ഗ്രൂപ്പിനേക്കാൾ ഉത്തേജിതപ്രഭാവം (activating effect) കുറവായിരിക്കും.

(b) *നൈട്രീകരണം* **(Nitration):** അനിലീനെ നേരിട്ട് നൈട്രേഷൻ നടത്തിയാൽ നൈട്രോ വ്യുൽപ്പന്നങ്ങൾ കൂടാതെ ടാർ പോലെയുള്ള ചില ഓക്സീകരണ ഉല്പന്നങ്ങൾ കൂടി ലഭിക്കുന്നു. കൂടാതെ ശക്തിയേറിയ അസിഡിക് മാധ്യമത്തിൽ, അനിലീൻ പ്രോട്ടോണീകരിച്ച് അനിലീനിയം അയോൺ ഉണ്ടാകും. ഇതിന് മെറ്റാദിശാഗുണമുള്ളതിനാൽ, ഓർത്തോ-പാരാവ്യുൽപന്നങ്ങൾ കൂടാതെ ഗണ്യമായ അളവിൽ മെറ്റാവ്യുൽപന്നവും ഉണ്ടാകും.



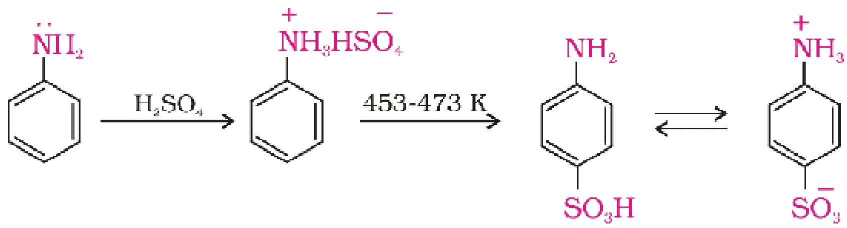
(51%) (47%) (2%)

എന്നാൽ അസെറ്റിക് അൺഹൈഡ്രൈഡ് ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ട് അസെറ്റിലീകരണം നടത്തി $-NH_3$ ഗ്രൂപ്പിനെ സംരക്ഷിച്ചാൽ, നൈട്രീകരണത്തെ നിയന്ത്രിക്കുവാൻ കഴിയും. അപ്പോൾ p- നൈട്രോ അനിലീനായിരിക്കും പ്രധാനമായും ലഭിക്കുക.



അസെറ്റാനിലൈഡ് p- നൈട്രോഅസെറ്റാനിലൈഡ് p- നൈട്രോ അനിലീൻ

(c) *സൾഫോണീകരണം* **(Sulphonation):** അനിലീൻ ഗാഢസൾഫ്യൂരിക് ആസിഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് അനിലീനിയം ഹൈഡ്രജൻ സൾഫേറ്റ് ഉണ്ടാകും. ഇതിനെ 453-473K- ൽ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് ചേർത്ത് ചൂടാക്കിയാൽ p-അമിനോ ബെൻസീൻ സൾഫോണിക് ആസിഡ് പ്രധാന ഉൽപന്നമായി ലഭിക്കും. ഇത് സാധാരണയായി സൾഫാനിലിക് ആസിഡ് എന്നാണറിയപ്പെടുന്നത്. ഇതിൽ അസിഡിക്-ബേസിക് ഗ്രൂപ്പുകൾ ഉള്ളതിനാൽ ഒരു സ്വിറ്റർ അയോണായി സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നു.



അനിലീനിയം ഹൈഡ്രജൻ സൾഫേറ്റ് സൾഫാനിലിക്കാസിഡ് സ്വിറ്റർ അയോൺ

അനിലീൻ ഫ്രീഡൽ-ക്രാഫ്റ്റ്സ് പ്രവർത്തനത്തിൽ (ആൽക്കൈലീകരണം അസെറ്റിലീകരണം) ഏർപ്പെടുന്നില്ല. ഈ പ്രവർത്തനത്തിൽ ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്ന, ഒരു ലൂയിസ് ആസിഡുകൂടിയായ, അലുമിനിയം ക്ലോറൈഡുമായി അനിലീൻ ലവണം രൂപീകരിക്കുന്നതാണ് ഇതിനു കാരണം. തന്മൂലം

അനിലീനിലെ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിന് ഒരു പോസിറ്റീവ് ചാർജ് ലഭിക്കുകയും ഇത് പിന്നീടുള്ള പ്രവർത്തനത്തെ തടസ്സപ്പെടുത്തുന്ന ഒരു ശക്തിയേറിയ നിഷ്ക്രിയണ ഗ്രൂപ്പായി (deactivating group) പ്രവർത്തിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

13.4 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയെ അവയുടെ ബേസിക ശക്തിയുടെ ആരോഹണ ക്രമത്തിൽ എഴുതുക.

(i) $C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NH_2$, NH_3, $C_6H_5CH_2NH_2$ and $(C_2H_5)_2NH$

(ii) $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$, $C_6H_5NH_2$

(iii) CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5CH_2NH_2$.

13.5 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ആസിഡ്-ബേസ് പ്രവർത്തനങ്ങൾ പൂർത്തീകരിച്ച് ഉല്പന്നങ്ങളുടെ പേരെഴുതുക.

(i) $CH_3CH_2CH_2NH_2 + HCl \rightarrow$ (ii) $(C_2H_5)_3N + HCl \rightarrow$

13.6 സോഡിയം കാർബണേറ്റ് ലായനിയുടെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ അനിലീൻ അമിത അളവ് മീഥൈൽ അയൊഡൈഡുമായി ആൽക്കൈലീകരണത്തിലേർപ്പെടുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന അന്തിമ ആൽക്കൈലീകൃത ഉൽപ്പന്നം ഉണ്ടാകുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ എഴുതുക.

13.7 അനിലീനും ബെൻസോയിൽ ക്ലോറൈഡുമായുള്ള രാസപ്രവർത്തനമെഴുതുക. ഈ പ്രവർത്തനത്തിലുണ്ടാകുന്ന ഉല്പന്നത്തിന്റെ പേര് എഴുതുക.

13.8 C_3H_9N എന്ന തന്മാത്രാസൂത്രമുള്ള എല്ലാ സമാവയവികളുടെയും ഘടന എഴുതുക. ഇവയിൽ നൈട്രസ് ആസിഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ നൈട്രജൻ വാതകം സ്വതന്ത്രമാക്കുന്ന സമാവയവികളുടെ IUPAC നാമങ്ങൾ എഴുതുക.

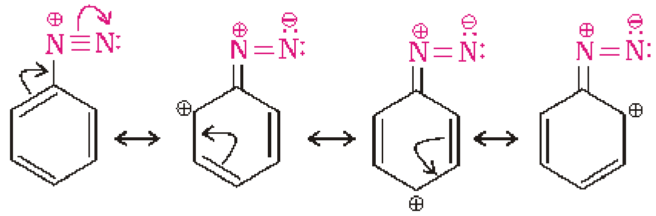
II. ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ

ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങളുടെ പൊതുവായ രാസസൂത്രം $R\overset{+}{N_2}\overset{-}{X}$ എന്നാണ്. ഇവിടെ R എന്നത് ഒരു അറൈൽ ഗ്രൂപ്പാണ്. $\overset{-}{X}$ എന്നത് Cl^- Br^-, HSO_4^-, BF_4^- മുതലായവയിൽ ഒന്നാകാം. ഇവയെ നാമകരണം ചെയ്യുന്നതിന് മൂല ഹൈഡ്രോകാർബണിന്റെ പേരിനോടൊപ്പം ഡൈആസോണിയം എന്നു ചേർത്തതിനുശേഷം ക്ലോറൈഡ്, ഹൈഡ്രജൻ സൾഫേറ്റ് തുടങ്ങിയ ആനയോണിന്റെ പേര് കൂടി ചേർത്താൽ മതി. N_2^+ ഗ്രൂപ്പിനെ ഡൈആസോണിയം ഗ്രൂപ്പ് എന്ന് വിളിക്കുന്നു.

ഉദാഹരണങ്ങൾ

സംയുക്തം	IUPAC നാമകരണം
$C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}$	ബെൻസീൻ ഡൈആസോണിയം ക്ലോറൈഡ്
$C_6H_5N_2^+BF_4^-$	ബെൻസീൻ ഡൈആസോണിയം ഫ്ളൂറോ ബോറേറ്റ്
$C_6H_5N_2^+HSO_4^-$	ബെൻസീൻ ഡൈആസോണിയം ഹൈഡ്രജൻ സൾഫേറ്റ്

ഭാഗം 13.6ൽ സൂചിപ്പിച്ചതുപോലെ ആലിഫാറ്റിക പ്രാഥമിക അമീനുകൾ രൂപീകരിക്കുന്ന ആൽക്കൈൽ ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ വളരെ അസ്ഥിരമാണ്. എന്നാൽ ആരോമാറ്റിക് പ്രാഥമിക അമീനുകളുണ്ടാക്കുന്ന അറീൻ ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ ലായനി രൂപത്തിൽ വളരെ താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ (273-278K) ക്ഷണനേരത്തേയ്ക്ക് സ്ഥിരതയുള്ളവയാണ്. അറീൻ ഡൈആസോണിയം അയോണുകളുടെ സ്ഥിരത അനുരൂപീകരണത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വിശദമാക്കാം.



13.7 ഡൈഅസോണിയം ലവണങ്ങളുടെ നിർമാണരീതി

അനിലീനെ നൈട്രസ് ആസിഡുമായി 273-278K താപനിലയിൽ പ്രവർത്തിപ്പിച്ചാണ് ബെൻസീൻ ഡൈഅസോണിയം ക്ലോറൈഡ് ഉണ്ടാക്കുന്നത്. നൈട്രസ് ആസിഡ് അസ്ഥിരമായതിനാൽ അതിന്റെ ആവശ്യകതയുണ്ടാകുമ്പോൾ പ്രവർത്തന മിശ്രിതത്തിൽ സോഡിയം നൈട്രൈറ്റിനെ നേർപ്പിച്ച ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നു. ഒരു ആരോമാറ്റിക് അമീനിനെ ഡൈഅസോണിയം ലവണമാക്കി മാറ്റുന്ന പ്രവർത്തനത്തെ ഡൈഅസോണീകരണം (diazotisation) എന്നു പറയുന്നു. അതിന്റെ അസ്ഥിരത മൂലം ഡൈഅസോണിയം ലവണങ്ങൾ സംഭരിച്ചു സൂക്ഷിക്കുവാൻ കഴിയില്ല. അത് നിർമ്മിച്ചതിനുശേഷം ഉടനെ തന്നെ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \xrightarrow{273-278K} C_6H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + NaCl + 2H_2O$$

13.8 ഭൗതിക ഗുണധർമങ്ങൾ

ബെൻസീൻ ഡൈഅസോണിയം ക്ലോറൈഡ് നിറമില്ലാത്തതും പരലാകൃതിയുള്ളതും ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നതുമായ ഒരു ഖരപദാർത്ഥമാണ്. ഇത് ജലീയ ലായനിയിൽ വളരെ താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ (0-5°C) സ്ഥിരതയുള്ളതും ചൂടാക്കിയാൽ ജലവുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നതും ആണ്. ഈർപ്പരഹിത അവസ്ഥയിലും ഇത് പെട്ടെന്ന് വിഘടിക്കും. എന്നാൽ ബെൻസീൻ ഡൈഅസോണിയം ഫ്ളൂറോ ബോറേറ്റ് ജലത്തിൽ ലയിക്കുകയില്ല. ഇത് സാധാരണ താപനിലയിൽ സ്ഥിരതയുള്ളതാണ്.

13.9 രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ

ഡൈഅസോണിയം ലവണങ്ങളുടെ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളെ പൊതുവെ രണ്ടായി തിരിക്കാം: (A) നൈട്രജൻ ആദേശം ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും (B) ഡൈഅസോ ഗ്രൂപ്പിനെ നിലനിർത്തുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും.

A. *നൈട്രജൻ ആദേശം ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ*

ഡൈഅസോണിയം ഗ്രൂപ്പ് വളരെപ്പെട്ടെന്ന് നീക്കം ചെയ്യാവുന്ന ഒരു ഗ്രൂപ്പായതിനാൽ, അതിനെ Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, OH^- തുടങ്ങിയ ഗ്രൂപ്പുകൾ ഉപയോഗിച്ച് ആദേശം ചെയ്യാം. ഇവ ആരോമാറ്റിക് വലയത്തിൽ നിന്ന് നൈട്രജനെ ആദേശം ചെയ്യും. ഈ നൈട്രജൻ, വാതക രൂപത്തിൽ രാസമിശ്രിതത്തിൽ നിന്ന് പുറന്തള്ളപ്പെടും.

1. *ഹാലൈഡ് അഥവാ സയനൈഡ് അയോൺ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ആദേശം:* ആരോമാറ്റിക് ഡൈഅസോണിയം ലവണത്തിലെ ഡൈഅസോണിയം ഗ്രൂപ്പിനെ Cl , Br ,CN തുടങ്ങിയ ന്യൂക്ലിയോസ്നേഹികൾ കൊണ്ട് വളരെ വേഗത്തിൽ ആദേശം ചെയ്യാം. ഇതിനായി Cu(I) അയോണിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഹൈഡ്രജൻ ക്ലോറൈഡ് അഥവാ ബ്രോമൈഡുമായോ പൊട്ടാസ്യം സയനൈഡുമായോ അതിനെ പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ചാൽ മതി. ഇതിനെ സാൻമെയർ പ്രവർത്തനമെന്നുപറയുന്നു (Sandmeyer reaction).

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu_2Cl_2/HCl} ArCl + N_2$$

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu_2Br_2/HBr} ArBr + N_2$$

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{CuCN/KCN} ArCN + N_2$$

ആദ്യ രണ്ടു പ്രതിപ്രവര്‍ത്തനങ്ങള്‍ കുപ്രസ് ഹാലൈഡുകള്‍ക്ക് പകരമായി നന്നായി പൊടിച്ച കോപ്പര്‍ ഉപയോഗിക്കുകയാണെങ്കില്‍ ആ പ്രവര്‍ത്തനത്തെ 'ഗട്ടര്‍മാന്‍ പ്രവര്‍ത്തനം' (Gatterman Reaction) എന്നുപറയും.

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu/HCl} ArCl + N_2 + CuX$$

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} \xrightarrow{Cu/HBr} ArBr + N_2 + CuX$$

സാന്‍മെയര്‍ പ്രവര്‍ത്തനത്തിലെ ഉല്‍പന്നത്തിന്റെ അളവ് ഗട്ടര്‍മാന്‍ പ്രവര്‍ത്തനത്തിലേതിനേക്കാള്‍ വളരെകൂടുതലാണ്.

2. *അയൊഡൈഡ് അയോണ്‍ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ആദേശം* : അയൊഡിന്‍ നേരിട്ട് ബെന്‍സീന്‍ വലയത്തില്‍ കൊണ്ടുവരിക പ്രയാസമാണ്. എന്നാല്‍ ബെന്‍സീന്‍ ഡൈആസോണിയം ലവണലായനിയെ പൊട്ടാസ്യം അയൊഡൈഡ് ഉപയോഗിച്ച് പ്രവര്‍ത്തിപ്പിച്ചാല്‍ അയോഡോബെന്‍സീന്‍ ഉണ്ടാകുന്നു.

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + KI \longrightarrow ArI + KCl + N_2$$

3. *ഫ്ളൂറൈഡ് അയോണ്‍ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ആദേശം*: അറീന്‍ഡൈആസോണിയം ക്ലോറൈഡിനെ ഫ്ളൂറോബോറിക് ആസിഡ് ഉപയോഗിച്ച് പ്രവര്‍ത്തിപ്പിക്കുമ്പോള്‍ അറീന്‍ ഡൈആസോണിയം ഫ്ളൂറോബോറേറ്റ് അവക്ഷിപ്തപ്പെടും. ഇതിനെ ചൂടാക്കിയാല്‍ അറൈല്‍ ഫ്ളൂറൈഡ് ലഭിക്കും.

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + HBF_4 \longrightarrow Ar-\overset{+}{N_2}\overset{-}{BF_4} \xrightarrow{\Delta} Ar-F + BF_3 + N_2$$

4. *ഹൈഡ്രജന്‍ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ആദേശം*: അറീന്‍ ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങളെ ശക്തികുറഞ്ഞ നിരോക്സീകാരികളായ ഹൈപ്പോഫോസ്ഫോറസ് ആസിഡ് (ഫോസ്ഫിനിക് ആസിഡ്) അഥവാ എഥനോള്‍ ചേര്‍ത്ത് പ്രവര്‍ത്തിപ്പിക്കുമ്പോള്‍ ബന്ധപ്പെട്ട അറീന്‍ ലഭിക്കും. കൂടാതെ നിരോക്സീകാരികള്‍ ഫോസ്ഫോറസ് ആസിഡും എഥനാലും ആയി ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു.

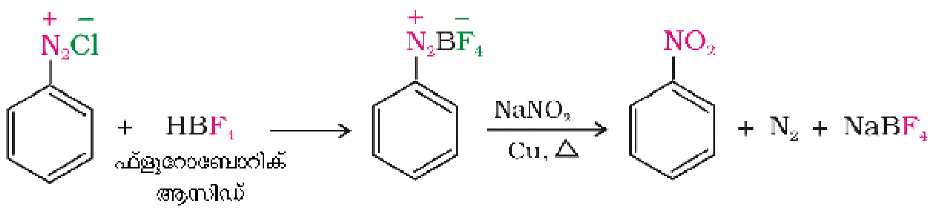
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow ArH + N_2 + H_3PO_3 + HCl$$

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + CH_3CH_2OH \longrightarrow ArH + N_2 + CH_3CHO + HCl$$

5. *ഹൈഡ്രോക്സൈല്‍ ഗ്രൂപ്പ് ഉപയോഗിച്ചുള്ള ആദേശം* : ഡൈആസോണിയം ലവണലായനിയുടെ താപനില **283 K** വരെ ഉയര്‍ത്തിയാല്‍ അത് ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമായി ഫീനോളായി മാറും.

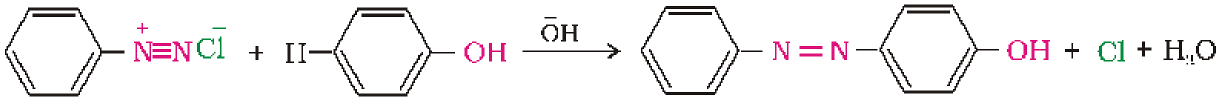
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + H_2O \longrightarrow ArOH + N_2 + HCl$$

6. *നൈട്രോഗ്രൂപ്പ് കൊണ്ടുള്ള ആദേശം* : ഡൈആസോണിയം ഫ്ളൂറോബോറേറ്റിനെ കോപ്പറിന്റെ സാന്നിധ്യത്തില്‍ സോഡിയം നൈട്രൈറ്റിന്റെ ജലീയ ലായനിയുമായി പ്രതിപ്രവര്‍ത്തിപ്പിച്ചാല്‍ ഡൈആസോണിയം ഗ്രൂപ്പ് $-NO_2$ ഗ്രൂപ്പിനാല്‍ ആദേശം ചെയ്യപ്പെടും.

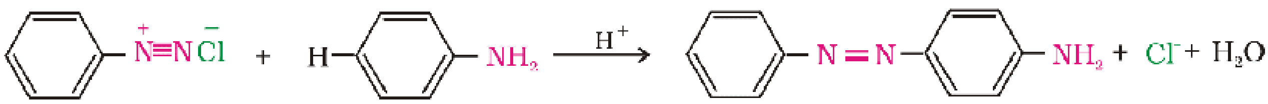


B. ഡൈആസോ ഗ്രൂപ്പ് നിലനിർത്തുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ: യുഗ്മന പ്രതിപ്രവർത്തനം (*coupling reactions*)

ഇവിടെ ആസോ ഗ്രൂപ്പ് അടങ്ങിയ ഉല്പന്നങ്ങളിൽ രണ്ട് ആരോമാറ്റിക് വലയങ്ങൾ ഒരു -N=N- ബന്ധനത്തിലൂടെ യോജിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇത് ദീർഘിച്ച ഒരു സംയുഗ്മ വ്യൂഹത്തിന് (Conjugate System) ഉദാഹരണമാണ്. ഈ സംയുക്തങ്ങൾ മിക്കവയും നിറമുള്ളത് ആയതിനാൽ ചായങ്ങളായി ഉപയോഗിക്കുന്നവയുമാണ്. ബെൻസീൻ ഡൈആസോണിയം ക്ലോറൈഡ് ഫീനോളുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ ഫീനോൾ തന്മാത്രയുടെ പാരാസ്ഥാനം ഡൈആസോണിയം ലവണവുമായി സംയുഗ്മീകരിച്ച് പാരാഹൈഡ്രോക്സി ആസോബെൻസീൻ ലഭിക്കുന്നു. ഇത് ഓറഞ്ച് നിറത്തിലുള്ള ഒരു ചായമാണ്. ഇത്തരം പ്രതി പ്രവർത്തനങ്ങളെ യുഗ്മന പ്രതിപ്രവർത്തനമെന്നുപറയുന്നു. ഇതൊരു ഇലക്ട്രോസ്നേഹി ആദേശ പ്രവർത്തനമാണ്. മറ്റൊരുദാഹരണമാണ് അനിലീനും ഡൈആസോണിയം ലവണവുമായി പ്രവർത്തിച്ച് മഞ്ഞ നിറത്തിലുള്ള ഒരു ചായമായ p- അമിനോആസോബെൻസീൻ ഉണ്ടാകുന്നത്.



p-ഹൈഡ്രോക്സിആസോബെൻസീൻ
(ഓറഞ്ച് നിറത്തിലുള്ള ചായം)



p-അമിനോആസോബെൻസീൻ
(മഞ്ഞനിറത്തിലുള്ള ചായം)

13.10 ആരോമാറ്റിക് സംയുക്തങ്ങളുടെ സംശ്ലേഷണത്തിൽ ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങളുടെ പ്രാധാന്യം

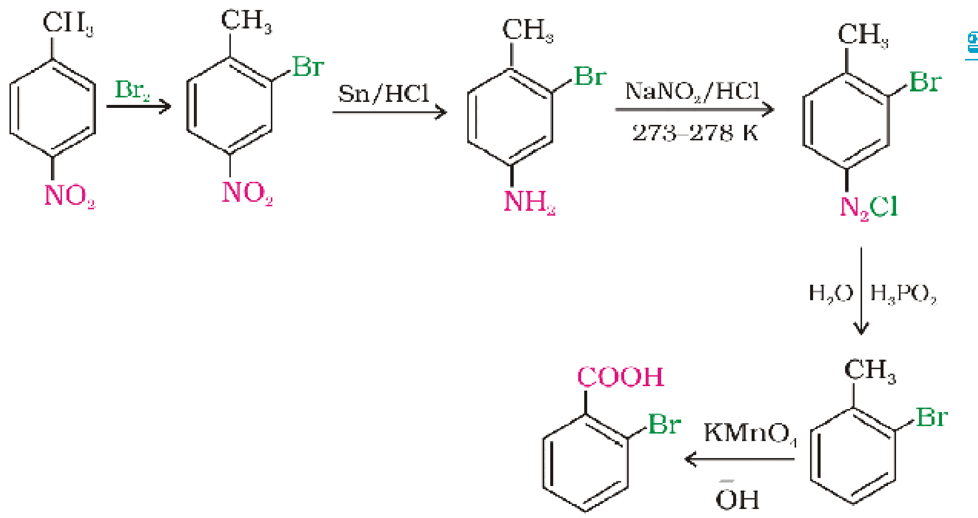
മുകളിൽപ്പറഞ്ഞ പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ നിന്ന് ഒരു ആരോമാറ്റിക് വലയത്തിൽ –F, –Cl, –Br, –I, –CN, –OH, $-NO_2$ ഗ്രൂപ്പുകൾ കൊണ്ടുവരാൻ സഹായിക്കുന്ന വളരെ നല്ല മധ്യവർത്തികളാണ് (intermediates) ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ എന്ന് വ്യക്തമാണല്ലോ. നേരിട്ടുള്ള ഹാലജനീകരണ പ്രവർത്തനത്തിലൂടെ അറൈൽ ഫ്ളൂറൈഡുകളും അയൊഡൈഡുകളും ഉണ്ടാക്കിയെടുക്കാൻ സാധ്യമല്ല. ക്ലോറോബെൻസീനിലെ ക്ലോറിനെ ന്യൂക്ലിയോസ്നേഹി ആദേശപ്രവർത്തനം നടത്തി സയാനോഗ്രൂപ്പാക്കി മാറ്റുവാൻ കഴിയുകയില്ല. എന്നാൽ ഇതേ പ്രവർത്തനം ഡൈആസോണിയം ലവണമുപയോഗിച്ചുകൊണ്ട് വളരെപ്പെട്ടെന്ന് സാധ്യമാക്കാം.

ആയതിനാൽ ബെൻസീനെയോ, പ്രതിസ്ഥാപക ബെൻസീനെയോ, നേരിട്ട് ആദേശ പ്രവർത്തനം നടത്തി നിർമ്മിച്ചെടുക്കുവാൻ കഴിയാത്ത പല ആരോമാറ്റിക് സംയുക്തങ്ങളും ഉണ്ടാക്കിയെടുക്കുവാൻ ഡൈആസോ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ആദേശ പ്രവർത്തനങ്ങളിലൂടെ കഴിയും. അതുകൊണ്ട് സംശ്ലേഷണ രസതന്ത്രത്തിൽ ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾക്ക് വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു സ്ഥാനമുണ്ട്.

ഉദാഹരണം 13.5

4-നൈട്രോടൊളുവിനെ 2-ബ്രോമോബെൻസോയിക് ആസിഡാക്കുന്നതെങ്ങനെ?

ഉത്തരം



പാഠാന്തചോദ്യങ്ങൾ

13.9 **പരിവർത്തനം ചെയ്യുക:**

(i) 3-മീഥൈൽ അനിലിനെ 3-നൈട്രോടൊളുവിനായി

(ii) അനിലീനിനെ 1,3,5-ട്രൈബ്രോമോബെൻസീനായി.

സംഗ്രഹം

അമോണിയ തന്മാത്രയിലെ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളെ ആൽക്കൈൽ അഥവാ അറൈൽ ഗ്രൂപ്പുകൾ കൊണ്ട് പുനഃസ്ഥാപിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന വ്യുൽപ്പന്നങ്ങളായി അമീനുകളെ കരുതാം. അമോണിയയിലെ ഒരു ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തെ പുനഃസ്ഥാപിക്കുമ്പോൾ **R–NH$_2$** എന്ന ഘടനയോടുകൂടിയ പ്രാഥമിക അമീനും രണ്ടു ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളെ പുനഃസ്ഥാപിക്കുമ്പോൾ **R$_2$–NH** അല്ലെങ്കിൽ **R-NHR′** എന്ന ഘടനയോടുകൂടിയ ദ്വിതീയ അമീനും മൂന്നു ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളെയും പുനഃസ്ഥാപിക്കുമ്പോൾ **RNR′R″** അല്ലെങ്കിൽ **R$_2$NR′** അല്ലെങ്കിൽ **R$_3$N** എന്ന ഘടനയോടുകൂടിയ ത്രിതീയ അമീനും ലഭിക്കും. ദ്വിതീയ അമീനുകളിലും ത്രിതീയ അമീനുകളിലും ആൽക്കൈൽ അഥവാ അറൈൽ ഗ്രൂപ്പുകൾ ഒരേയിനത്തിലുള്ളവയാണെങ്കിൽ അവയെ ലഘുഅമീനുകളെന്നും വ്യത്യസ്തയിനത്തിലുള്ളവയാണെങ്കിൽ അവയെ മിശ്ര അമീനുകളെന്നും പറയുന്നു. മൂന്നുതരം അമീനുകളിലും അമോണിയയെപ്പോലെ ഒരു ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോൺ ഉള്ളതിനാൽ അവ ലൂയിസ് ബേസുകളായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു.

നൈട്രോ സംയുക്തങ്ങൾ, ഹാലൈഡുകൾ, അമൈഡുകൾ, ഇമൈഡുകൾ എന്നിവയിൽനിന്നാണ് അമീനുകൾ സാധാരണയായി രൂപംകൊള്ളുന്നത്. ഇവയിലെ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം ഭൗതികസ്വഭാവങ്ങളെ സ്വാധീനിക്കുന്നു. ആൽക്കൈൽ അമീനുകളിൽ ഇലക്ട്രോൺ വിട്ടുകൊടുക്കൽ, സ്റ്റെറിക്, ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം തുടങ്ങിയ ഘടകങ്ങൾ സംയോജിതമായി ധ്രുവിത പ്രോട്ടിക ലായകങ്ങളിൽ

പ്രതിസ്ഥാപിത അമോണിയം കാറ്റയോണുകളുടെ സ്ഥിരതയെയും തന്മൂലം അമീനുകളുടെ ബേസിക സ്വഭാവത്തെയും സ്വാധീനിക്കുന്നു. ആൽക്കൈൽ അമീനുകൾ അമോണിയയേക്കാൾ ശക്തിയേറിയ ബേസുകളായി കാണപ്പെടുന്നു. ആരോമാറ്റിക് അമീനുകളിൽ ഇലക്ട്രോൺ വിട്ടുകൊടുക്കുന്നതും പിൻവലിക്കുന്നതുമായ ഗ്രൂപ്പുകൾ യഥാക്രമം അവയുടെ ബേസികത കൂട്ടുകയും കുറയ്ക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. അമോണിയയേക്കാൾ ശക്തി കുറഞ്ഞ ബേസാണ് അനിലീൻ. നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലെ പങ്കുവയ്ക്കപ്പെടാത്ത ഇലക്ട്രോണിന്റെ ലഭ്യത അമീനുകളുടെ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളെ നിയന്ത്രിക്കുന്നു. പ്രതിപ്രവർത്തനരീതിയിലും ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ സ്വഭാവത്തിലും നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലെ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുടെ സ്വാധീനമാണ് പ്രാഥമിക, ദ്വിതീയ, ത്രിതീയ അമീനുകളെ നിർണയിക്കുന്നതിനും വിവേചിച്ചറിയുന്നതിനും ആധാരം. *p* ടൊളുവിൻ സൾഫൊണൈൽ ക്ലോറൈഡ് പ്രാഥമിക, ദ്വിതീയ, ത്രിതീയ അമീനുകളെ വേർതിരിച്ചറിയുന്നതിന് ഉപയോഗിക്കുന്നു. ആരോമാറ്റിക് വലയത്തിലെ അമിനോ ഗ്രൂപ്പിന്റെ സാന്നിധ്യം ആരോമാറ്റിക് അമീനുകളുടെ ക്രിയാശേഷി വർധിപ്പിക്കുന്നു. അവയുടെ ക്രിയാശേഷി അസൈലീകരണ പ്രക്രിയയിലൂടെ നിയന്ത്രിക്കാം. അതായത്, അസെറ്റൈൽ ക്ലോറൈഡ്, അസെറ്റിക് അൺഹൈഡ്രൈഡ് എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ചുകൊണ്ട്. ട്രൈമീഥൈൽ അമീൻ പോലുള്ള ത്രിതീയ അമീനുകൾ ഷഡ്പദങ്ങളെ ആകർഷിക്കുന്നതിനായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

അറൈൽ അമീനുകളിൽനിന്ന് ലഭ്യമാകുന്ന ആരോമാറ്റിക് ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ, ഡൈആസോണിയം ഗ്രൂപ്പിനെ വിവിധങ്ങളായ ന്യൂക്ലിയോഫൈലുകൾ കൊണ്ട് പ്രതിസ്ഥാപിച്ചുകൊണ്ട് അറൈൽ ഹാലൈഡുകൾ, സയനൈഡുകൾ, ഫിനോളുകൾ, അറീനുകൾ തുടങ്ങിയവ പ്രയോജനകരമായി നിർമിക്കുന്നതിന് സഹായിക്കുന്നു. ഡൈആസോ ഗ്രൂപ്പിന്റെ നിരോക്സീകരണ വിലോപനം മൂലമാണ് ഇവ സാധ്യമാകുന്നത്. അറൈൽ ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ ഫിനോളുകൾ അല്ലെങ്കിൽ അറൈൽ അമീനുകളുമായി സംയുഗ്മീകരിച്ച് ആസോഡൈകൾ ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കുന്നു.

പരിശീലന പ്രശ്നങ്ങൾ

13.1 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സംയുക്തങ്ങളുടെ IUPAC നാമങ്ങൾ എഴുതി അവയെ പ്രാഥമിക, ദ്വിതീയ, ത്രിതീയ അമീനുകൾ എന്ന് തരംതിരിക്കുക.

(i) $(CH_3)_2CHNH_2$ (ii) $CH_3(CH_2)_2NH_2$ (iii) $CH_3NHCH(CH_3)_2$

(iv) $(CH_3)_3CNH_2$ (v) $C_6H_5NHCH_3$ (vi) $(CH_3CH_2)_2NCH_3$

(vii) m-$BrC_6H_4NH_2$

13.2 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സംയുക്തജോടികളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിനുള്ള ഒരു രാസപരീക്ഷണമെഴുതുക.

(i) മീഥൈൽ അമീനും ഡൈമീഥൈൽ അമീനും (ii) ദ്വിതീയ അമീനും ത്രിതീയ അമീനും

(iii) ഈഥൈൽ അമീനും അനിലീനും (iv) അനിലീനും ബെൻസൈൽ അമീനും

(v) അനിലീനും N-മീഥൈൽ അനിലീനും

13.3 താഴെപ്പറയുന്നവയുടെ കാരണം വ്യക്തമാക്കുക.

(i) അനിലീന്റെ pK_b മൂല്യം മീഥൈൽഅമീനിന്റേതിനേക്കാൾ ഉയർന്നതാണ്.

(ii) ഈഥൈൽഅമീൻ ജലത്തിൽ ലയിക്കുമെങ്കിലും അനിലീൻ ലയിക്കില്ല.

(iii) ജലീയ മീഥൈൽഅമീൻ ഫെറിക് ക്ലോറൈഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് ഹൈഡ്രേറ്റഡ് ഫെറിക് ഓക്സൈഡിന്റെ അവക്ഷിപ്തം ഉണ്ടാകുന്നു.

(iv) ആരോമാറ്റിക് ഇലക്ട്രോഫിലിക് ആദേശപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ അമിനോ ഗ്രൂപ്പ് ഓർത്തോ-പാരാദിശാഗുണമുള്ളതാണെങ്കിലും അനിലീൻ നൈട്രീകരണം നടത്തുമ്പോൾ ഗണ്യമായ അളവിൽ മെറ്റാനൈട്രോഅനിലീൻ ഉണ്ടാകുന്നു.

(v) അനിലീൻ ഫ്രീഡൽ - ക്രാഫ്റ്റ്സ് പ്രവർത്തനത്തിന് വിധേയമാകുന്നില്ല.

(vi) ആരോമാറ്റിക് അമീനുകളുടെ ഡൈആസോണിയം ലവണങ്ങൾ ആലിഫാറ്റിക് അമീനുകളുടേതിനേക്കാൾ സ്ഥിരതയുള്ളവയാണ്.

(vii) പ്രാഥമിക അമീനുകളുടെ സംശ്ലേഷണത്തിന് ഗബ്രിയേൽ താലിമൈഡ് സംശ്ലേഷണം പ്രധാനമായും ഉപയോഗിക്കുന്നു.

13.4 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയെ ക്രമീകരിക്കുക.

(i) pK_b മൂല്യത്തിന്റെ അവരോഹണക്രമത്തിൽ :
$C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NHCH_3$, $(C_2H_5)_2NH$, $C_6H_5NH_2$

(ii) ബേസികശക്തിയുടെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ
$C_6H_5NH_2$, $C_6H_5N(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2NH$, CH_3NH_2

(iii) ബേസികശക്തിയുടെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ:
(a) അനിലീൻ, *p*-നൈട്രോഅനിലീൻ, *p*-ടൊളുവിഡിൻ
(b) $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5NHCH_3$, $C_6H_5CH_2NH_2$.

(iv) വാതകാവസ്ഥയിൽ ബേസികശക്തിയുടെ അവരോഹണക്രമത്തിൽ:
$C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$, NH_3

(v) തിളനിലയുടെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ:
C_2H_5OH, $(CH_3)_2NH$, $C_2H_5NH_2$

(vi) ജലത്തിലെ ലേയത്വത്തിന്റെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ
$C_6H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $C_2H_5NH_2$.

13.5 താഴെപ്പറയുന്ന പരിവർത്തനങ്ങൾ എങ്ങനെ സാധ്യമാക്കും.

(i) എഥനോയിക് ആസിഡിനെ മെഥനമീൻ ആക്കുക.
(ii) ഹെക്സെയ്ൻനൈട്രൈലിനെ 1-അമിനോപെന്റെയ്നാക്കുക
(iii) മെഥനോളിനെ എഥനോയിക് ആസിഡാക്കുക.
(iv) എഥനമീനെ മെഥനമീനാക്കുക.
(v) എഥനോയിക് ആസിഡിനെ പ്രൊപ്പനോയിക് ആസിഡാക്കുക.
(vi) മെഥനമീനെ എഥനമീനാക്കുക.
(vii) നൈട്രോമീഥെയ്നെ ഡൈമീഥൈൽഅമീനാക്കുക.
(viii) പ്രൊപ്പനോയിക് ആസിഡിനെ എഥനോയിക് ആസിഡാക്കുക.

13.6 പ്രാഥമിക, ദ്വിതീയ, ത്രിതീയ അമീനുകളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിനുള്ള ഒരു മാർഗം വിശദമാക്കുക. ഇതിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന രാസസമവാക്യങ്ങളും എഴുതുക.

13.7 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയെക്കുറിച്ച് ലഘുകുറിപ്പുകൾ എഴുതുക.

(i) കാർബൈൽഅമീൻ പ്രവർത്തനം
(ii) ഡൈആസോകരണം
(iii) ഹോഫ്മാൻ ബ്രോമമൈഡ് പ്രവർത്തനം
(iv) യുഗ്മന പ്രതിപ്രവർത്തനം
(v) അമോണിയവിശ്ലേഷണം
(vi) അസെറ്റിലീകരണം
(vii) ഗബ്രിയേൽ താലിമൈഡ് സംശ്ലേഷണം

13.8 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പരിവർത്തനങ്ങൾ സാധ്യമാക്കുക:

(i) നൈട്രോബെൻസീനെ ബെൻസോയിക് ആസിഡാക്കുക.
(ii) ബെൻസീനെ m ബ്രോമോഫിനോളാക്കുക.
(iii) ബെൻസോയിക് ആസിഡിനെ അനിലീനാക്കുക.
(iv) അനിലീനെ 2,4,6-ട്രൈബ്രോമോഫ്ളൂറോബെൻസീനാക്കുക.
(v) ബെൻസൈൽ ക്ലോറൈഡിനെ 2-ഫിനൈൽഎഥനമീനാക്കുക.
(vi) ക്ലോറോബെൻസീനെ *p*-ക്ലോറോഅനിലീനാക്കുക
(vii) അനിലീനെ *p* ബ്രോമോഅനിലീനാക്കുക
(viii) ബെൻസമൈഡിനെ ടൊളുവീനാക്കുക
(ix) അനിലീനെ ബെൻസൈൽ ആൽക്കഹോളാക്കുക.

13.9 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ A, B, C എന്നിവയുടെ ഘടന എഴുതുക.

(i) $CH_3CH_2I \xrightarrow{NaCN} A \xrightarrow[\text{ഭാഗികജലഅപഘടനം}]{OH^-} B \xrightarrow{NaOH\ Br_2} C$

(ii) $C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{CuCN} A \xrightarrow{H_2O/H^+} B \xrightarrow[\Delta]{NH_3} C$

(iii) $CH_3CH_2Br \xrightarrow{KCN} A \xrightarrow{LiAlH_4} B \xrightarrow[0°C]{HNO_2} C$

(iv) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} A \xrightarrow[273\,K]{NaNO_2\ \ HCl} B \xrightarrow[\Delta]{H_2O/H} C$

(v) $CH_3COOH \xrightarrow[\Delta]{NH_3} A \xrightarrow{NaOBr} B \xrightarrow{NaNO_2/HCl} C$

(vi) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} A \xrightarrow[273\,K]{HNO_2} B \xrightarrow{C_6H_5OH} C$

13.10 'A' എന്ന ആരോമാറ്റിക് സംയുക്തത്തെ ജലീയ അമോണിയ ചേർത്ത് പ്രവർത്തിപ്പിച്ചതിനു ശേഷം ചൂടാക്കിയപ്പോൾ 'B' എന്ന സംയുക്തം ഉണ്ടാകുന്നു. ഇതിനെ Br_2 ഉം KOH ഉം ചേർത്ത് ചൂടാക്കിയപ്പോൾ C_6H_7N എന്ന തന്മാത്രാവാക്യമുള്ള 'C' എന്ന സംയുക്തം ഉണ്ടാകുന്നു. A, B, C എന്നിവയുടെ ഘടനകളും IUPAC നാമങ്ങളും എഴുതുക.

13.11 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ പൂർത്തിയാക്കുക.

(i) $C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + alc.KOH \rightarrow$

(ii) $C_6H_5N_2Cl + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow$

(iii) $C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$ (ഗാഢ) $\rightarrow$

(iv) $C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \rightarrow$

(v) $C_6H_5NH_2 + Br_2(aq) \rightarrow$

(vi) $C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow$

(vii) $C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[(ii)\,NaNO_2/Cu,\Delta]{(i)\,HBF_4}$

13.12 ആരോമാറ്റിക് പ്രാഥമിക അമീനുകളെ ഗബ്രിയേൽ താലിമൈഡ് സംശ്ലേഷണത്തിലൂടെ നിർമി ക്കാൻ സാധിക്കാത്തത് എന്തുകൊണ്ട്?

13.13 (i) ആരോമാറ്റിക് പ്രാഥമിക അമീനും (ii) ആലിഫാറ്റിക് പ്രാഥമിക അമീനും നൈട്രസ് ആസി ഡുമായുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം എഴുതുക.

13.14 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഓരോന്നിനും വ്യക്തമായ വിശദീകരണം നൽകുക.

(i) അമീനുകൾക്ക് താരതമ്യേന ഒരേ തന്മാത്രാഭാരമുള്ള ആൽക്കഹോളുകളേക്കാൾ അസി ഡിറ്റി കുറവാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

(ii) പ്രാഥമിക അമീനുകൾക്ക് ത്രിതീയ അമീനുകളേക്കാൾ തിളനില കൂടിയിരിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ട്?

(iii) ആലിഫാറ്റിക് അമീനുകൾ ആരോമാറ്റിക് അമീനുകളേക്കാൾ ശക്തിയേറിയ ബേസുക ളാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

ചില ഉൾപാഠചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

13.4 (i) $C_6H_5NH_2 < NH_3 < C_6H_5CH_2NH_2 < C_2H_5NH_2 < (C_2H_5)_2NH$

(ii) $C_6H_5NH_2 < C_2H_5NH_2 < (C_2H_5)_3N < (C_2H_5)_2NH$

(iii) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5CH_2NH_2 < (CH_3)_3N < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH$