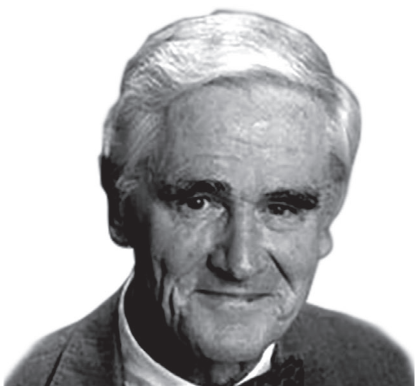
அலகு 13

கரிம நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்



டொனால்ட் ஜேமஸ் கிராம்

டொனால்ட் ஜேம்ஸ் கிராம் என்பார் அமெரிக்காவைச் சார்ந்த ஒரு வேதியியல் அறிஞர் ஆவர். இவர் அதிக தெளிவுத் திறனும் செயல் இடைவினைத்திறனும் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் வடிவங்களைக் கண்டறிதலுக்காக 1987 ஆம் ஆண்டிற்காக வேதியியல் நோபல் பரிசினை ஜேன்மேரி லென் மற்றும் சார்லஸ் J பெடர்சன் ஆகியோருடன் இணைந்து பெற்றார். இவர்கள் வேதியியலின் வேதிவினைகளின் கண்டறிந்தனர். கிராம் பெடர்சென்னுடன் இணைந்து கிரிட ஈத்தர்களை தகர்த்து தொகுத்தார். இவை இருபரிமாண கரிமச் சேர்மங்கள் மேலும் சில உலோக தனிமங்களுடன் அறிந்து தெரிவு செய்யும் திறனுடைய மூலக்கூறுகளாகும். மேலும் இவர் முப்பரிமாண வேதியியலிலும் ஆராய்ச்சி செய்தார். சீர்மையற்ற கார்பன் அணு தூண்டுதலின் விதி இவர் பெயரால் அழைக்கப்படுகின்றது.

I4H7B9

கற்றலின் நோக்கங்கள் :

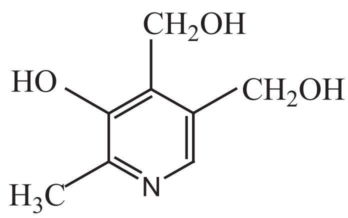
இப்பாடப்பகுதியை கற்றறிந்த பின் மாணவர்கள்,

* கரிம நைட்ரஜன் சேர்மங்களில் காணப்படும் மாற்றியத்தினை புரிந்துக் கொள்ளுதல்
* நைட்ரோ சேர்மங்களின் தயாரித்தல் மற்றும் பண்புகளை விவரித்தல்
* அமீன்களை ஓரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய அமீன்கள் என வகைப்படுத்துதல்
* அமீன்கள் தயாரிக்கும் முறைகளை விவரித்தல்
* ஓரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆமீன்களை வேறுபடுத்தி அறிதல்
* டைசோனியம் உப்புகளை தயாரிக்கும் முறைகளை விவரித்தல்
* சயனைடுகளின் தயாரித்தல் மற்றும் பண்புகளை விளக்குதல்

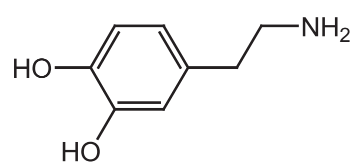
XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 205 9/12/2019 12:26:52 PM

பாட அறிமுகம்:

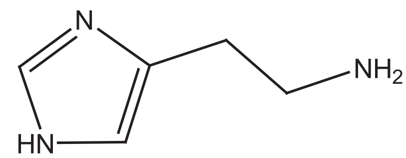
நைட்ரஜனைக் கொண்டுள்ள கரிமச் சேர்மங்கள் நம் வாழ்வில் முக்கியமானவையாகும். எடுத்துக்காட்டாக அம்மோனியாவின் கரிம பெறுதியான அமீன்கள் உயிர் ஒழுங்காற்றும் செயல்கள், நரம்புத்திசு தகவல் பரிமாற்றம் போன்றவற்றில் முக்கிய பங்காற்றுகின்றது. விட்டமின் B_6, பிரிடாக்சின் ஆனது ஒரு கரிம நைட்ரஜன் சேர்மமாகும். இது நரம்புகள், தோல் மற்றும் இரத்த திசுக்கள் நல்முறையில் இருப்பதற்கு தேவைப்படுகிறது. தாவரங்கள் அல்கலாய்டுகள் மற்றும் உயிரியல் செயல் திறன் மிக்க அமீன்களை உருவாக்குவதன் மூலம் மற்ற பிறவிலங்குகள் மற்றும் பூச்சிகள் தங்களை உண்ணாமல் தற்காத்துக் கொள்கின்றன. கரிம தொகுப்பு வேதியியலில் டையசோனியம் உப்புக்கள் மிக முக்கிய பயன்பாடுகளைக் கொண்டுள்ளது. மேலும் மருந்துகள், சாயங்கள், எரிபொருட்கள், பலபடிகள், செயற்கை இரப்பர்கள் போன்ற பல்வேறு சேர்மங்களின் முக்கியப் பகுதிப்பொருட்களாக நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் காணப்படுகின்றன.



வைட்டமின் B_6



டோபமைன் நரம்புணர்வு கடத்திகள்



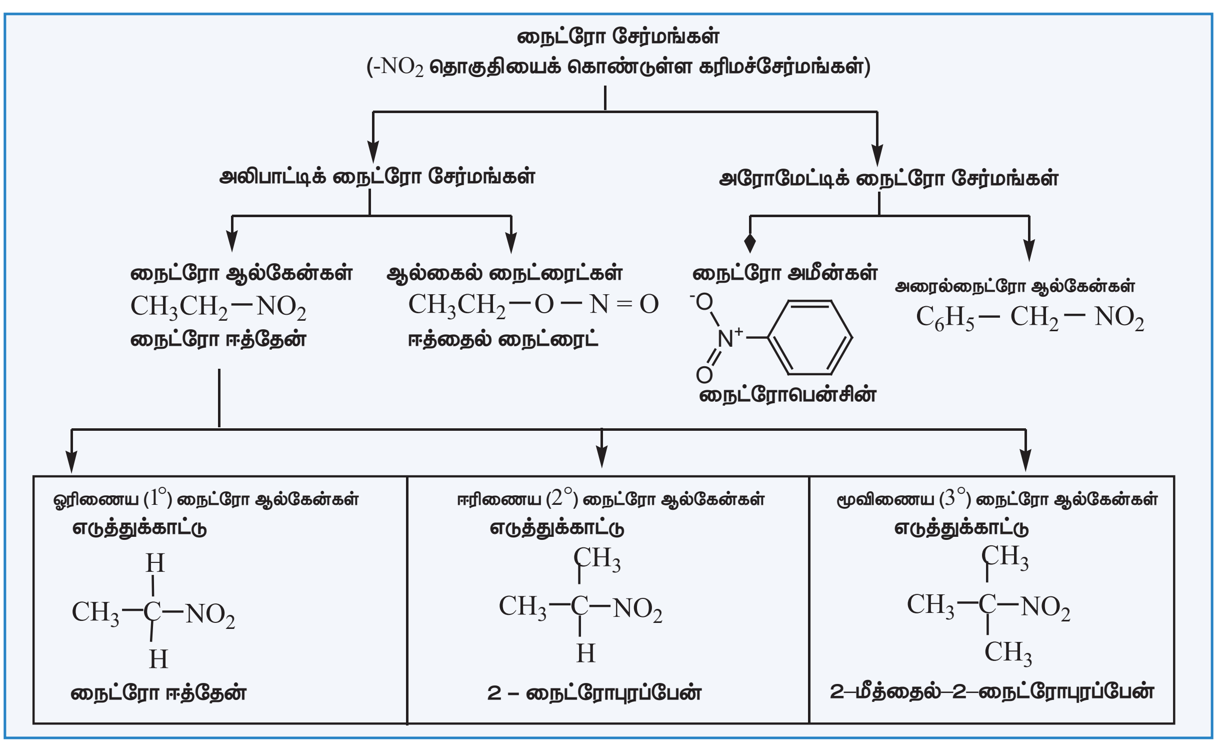
ஹிஸ்டமின் இரத்த நாளங்களை விரிவடையச் செய்கிறது

இப்பாடப்பகுதியில், நைட்ரோசேர்மங்கள் மற்றும் அமீன்களின் தயாரித்தல், பண்புகள் மற்றும் பயன்களை நாம் கற்றறிவோம்.

13.1 நைட்ரோ சேர்மங்கள்

நைட்ரோ சேர்மங்கள் ஹைட்ரோகார்பன்களின் வழிப்பொருட்களாக கருதப்படுகின்றன. ஹைட்ரோகார்பன்களில் காணப்படும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவானது $-NO_2$ தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படுவதால் உருவாகும் கரிமச் சேர்மங்கள் கரிம நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் எனப்படுகின்றன.

13.1.1 நைட்ரோசேர்மங்களை வகைப்படுத்துதல்

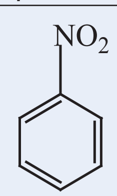
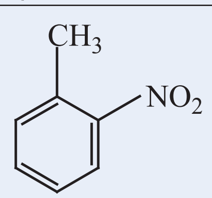
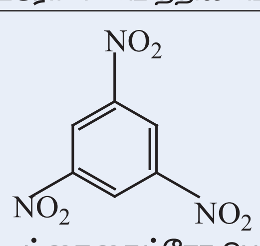
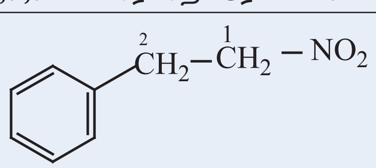


XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 206 9/12/2019 12:26:53 PM

நைட்ரோ ஆலகேன்கள் $R\text{-}NO_2$ என்ற பொது வாய்பபாட்டால் குறிக்கப்படுகின்றன. இங்கு R என்பது ஒரு ஆல்கைல் $((C_nH_{2n+1}\text{-})$ தொகுதியாகும். $(\text{-}NO_2)$ தொகுதி இணைக்கப்பட்டிருக்கும் கார்பன் அணுவின் தன்மையினைப் பொருத்து நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் மேலும் ஓரிணைய, ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் என வகைப்படுத்தப்படுகின்றன.

13.1.2 நைட்ரோ ஆல்கேன்களுக்குப் பெயரிடுதல்

IUPAC பெயரிடும் முறையில் ஆல்கேன்களின் பெயருக்கு முன்னொட்டாக நைட்ரோ தொகுதி சேர்க்கப்படுகிறது. நைட்ரோ தொகுதி இடம் பெற்றுள்ள கார்பன் எண் மூலம் குறிப்பிடப்படுகிறது.

சேர்மம் (பொதுவான பெயர் அமைப்பு வாய்ப்பாடு, IUPAC பெயர்)	IUPAC பெயர்			
	முன்னொட்டு இட அமைவு எண்ணுடன்	மூல வார்த்தை	முதன்மை பின்னொட்டு	இரண்டாம் நிலை பின்னொட்டு
$CH_3CH - CH_2 - NO_2$ | CH_3 2– மெத்தில்–1–நைட்ரோ புரப்பேன்	2– மெத்தில்–1–நைட்ரோ	புரப்	ஏன்	–
CH_3 | $CH_3 - C - CH_2 - NO_2$ | CH_3 1,2 – டைமெத்தில்–1– நைட்ரோ புரப்பேன்	1,2 – டைமெத்தில்–1– நைட்ரோ	புரப்	ஏன்	–
 நைட்ரோபென்சீன்	நைட்ரோ	பென்சீன்	–	–
 2-நைட்ரோ–1– மெத்தில் பென்சீன்	2-நைட்ரோ–1– மெத்தில்	பென்சீன்	–	–
 1,3,5 – ட்ரைநைட்ரோ பென்சீன்	1,3,5 – ட்ரைநைட்ரோ	பென்சீன்	–	–
 2 – பீனைல் – 1- நைட்ரோஈத்தேன்	2 – பீனைல் – 1- நைட்ரோ	ஈத்	ஏன்	

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 207 9/12/2019 12:26:54 PM

13.1.3 மாற்றியம்

நைட்ரோ சேர்மங்கள் சங்கிலித் தொடர் மற்றும் இட மாற்றியங்களை பெற்றிருப்பதுடன், ஆல்கைல நைட்ரைட்டுகளுடன் வினைசெயல் தொகுதி மாற்றியத்தினையும் பெற்றுள்ளன. மேலும் α-H அனுவைக் கொண்டுள்ள நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் இயங்கு சமநிலை மாற்றியத்தினையும் கொண்டுள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, $C_4H_9NO_2$ என்ற மூலக்கூறு வாய்ப்பாட்டினை உடைய நைட்ரோ சேர்மங்கள் பின்வரும் மாற்றியங்களைக் கொண்டுள்ளன.

மாற்றியம்	மாற்றியங்களின் அமைப்பு வாய்பாடுகள்
சங்கிலித் தொடர் மாற்றியம் இவைகளில், கார்பன் சங்கிலியின் நீளத்தில் மாற்றம் காணப்படுகிறது.	$CH_3CH_2CH_2CH_2-NO_2$ (1 – நைட்ரோ பியூட்டேன்) மற்றும் $CH_3CH(CH_3)CH_2-NO_2$ (2 – மீத்தைல் – 1 – நைட்ரோபுரப்பேன்)
இட மாற்றியம் இவைகளில், நைட்ரோ தொகுதியின் இடம் மாறுபடுகிறது	$CH_3CH_2CH_2CH_2-NO_2$ (1 – நைட்ரோ பியூட்டேன்), $CH_3CH(NO_2)CH_2CH_3$ (2 – நைட்ரோ பியூட்டேன்) மற்றும் $CH_3-C(CH_3)_2-NO_2$ (2 – மெத்தில் – 2 – நைட்ரோ புரப்பேன்)
வினைசெயல் தொகுதி மாற்றியம் நைட்ரோ ஆல்கேன்கள், ஆல்கைல் நைட்ரைட்டுகளுடன் வினை செயல் தொகுதி மாற்றியத்தினைப் பெற்றுள்ளது.	$CH_3CH_2CH_2CH_2-NO_2$ (1 – நைட்ரோ பியூட்டேன்) மற்றும் $CH_3CH_2CH_2CH_2-O-N=0$ (பியூட்டைல் நைட்ரைட்)

இயங்குசமநிலை மாற்றியம்: α-H ஐக் கொண்டுள்ள ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் நைட்ரோ மற்றும் அசி வடிவங்களின் இயங்குசமநிலைக் கலவையாக காணப்படுகின்றது.

நைட்ரோ மீத்தேன்

மெத்தில்நைட்ரைட் அசி வடிவம் (அல்லது) ஐசோநைட்ரோ வடிவம்

மூவிணைய நைட்ரோ ஆலகேன்கள் α-H அணுவை பெற்றிருக்காததால், இயங்கு சமநிலை மாற்றியத்தினை பெற்றிருப்பதில்லை.

வ.எண்	நைட்ரோ வடிவம்	அசி வடிவம்
1.	குறைவான அமிலத்தன்மை	அதிக அமிலத் தன்மை மேலும் போலி அமிலங்கள் அல்லது நைட்ரோனிக் அமிலங்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன
2.	NaOHல் மெதுவாக கரைகின்றது	NaOHல் உடனடியாக கரைகிறது.
3.	$FeCl_3$ கரைசலை நிறமிழக்க செய்கிறது.	$FeCl_3$ உடன் செம்பழுப்பு நிற நிறத்தைத் தருகிறது.
4.	மின்கடத்துத் திறன் குறைவு	மின்கடத்துத்திறன் அதிகம்

13.1.4 நைட்ரோ ஆலகேன்களின் அமிலத் தன்மை

NO_2 தொகுதியின் எலக்ட்ரானைக் கவரும் விளைவின் காரணமாக 1^o மற்றும் 2^o நைட்ரோ ஆல்கேன்களின் α-H அணு அமிலத்தன்மையைக் காட்டுகிறது. இச்சேர்மங்கள் ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், எஸ்டர்கள் மற்றும் சயனைடுகளைக் காட்டிலும் அதிக அமிலத் தன்மை உடையவை.

நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் NaOH கரைசலில் கரைந்து உப்புக்களைத் தருகின்றன. அசி நைட்ரோ பெறுதிகளானவை நைட்ரோ வடிவத்தைக் காட்டிலும் அதிக அமிலத் தன்மை உடையது. α-H கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் ஆல்கைல் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும் போது ஆல்கைல் தொகுதிகளின் +I விளைவினால் அமிலத் தன்மையும் குறைகிறது.

$$CH_3-NO_2 > CH_3CH_2-NO_2 > (CH_3)_2CH-NO_2$$

தன்மதிப்பீடு

பின்வரும் சேர்மங்களுக்கு சாத்தியமான அனைத்து மாற்றியங்களையும் எழுதுக.

i) C_2H_5-NO_2 ii) C_3H_7-NO_2

13.1.5 நைட்ரோ ஆல்கேன்களைத் தயாரித்தல்

1) ஆல்கைல் ஹாலைடுகளிலிருந்து பெறுதல் (ஆய்வகமுறை)

அ) ஈத்தைல் புரோமைடுகள் (அல்லது) அயோடைடுகளை எத்தனாலில் கரைக்கப்பட்ட பொட்டாசியம் நைட்ரைட் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தும் போது நைட்ரோ ஈத்தேனைத் தருகிறது.

$$\underset{\text{எத்தில் புரோமைடு}}{CH_3CH_2\text{-}Br} + KNO_2 \xrightarrow[SN^2]{\text{எத்தனால்}/\Delta} \underset{\text{நைட்ரோ ஈத்தேன்}}{CH_3CH_2\text{-}NO_2} + KBr$$

இவ்வினை S_N2 வினைவழிமுறையைப் பின்பற்றுகிறது. நைட்ரோபென்சீனை தயாரிக்க இம்முறை ஏற்றதன்று. ஏனெனில் பென்சீன் வளையத்துடன் நேரடியாக பிணைக்கப்பட்டிருக்கும் புரோமினை பிளவுறச் செய்ய இயலாது.

2) ஆல்கேன்களின் ஆவி நிலைமை நைட்ரோ ஏற்றம் (தொழிற்முறை)

மீத்தேன் மற்றும் நைட்ரிக் அமிலம் ஆகியனவற்றின் வாயுக் கலவையை செஞ்சூடான உலோக குழாயின் வழியே செலுத்தி நைட்ரோ மீத்தேன் பெறப்படுகிறது.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 209 9/12/2019 12:26:56 PM

$$CH_{4(g)} + HNO_{3\,(g)} \xrightarrow[\text{செஞ்சூடான Si குழாய்}]{675\ K} CH_3\text{-}NO_2 + H_2O$$

மீத்தேன் — நைட்ரோ மீத்தேன்

மீத்தேனைத் தவிர்த்த பிற ஆல்கேன்கள் (n – ஹெக்ஸேன் வரை) C – C பிளவினால் நைட்ரோ ஆலகேன்களின் கலவையினைத் தருகின்றன. பின்ன வாலை வடித்தலின் மூலம் நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் தனித்தனியே பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன.

$$CH_3\text{-}CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{675\ K} CH_3CH_2\text{-}NO_2 + CH_3NO_2$$

ஈத்தேன் — நைட்ரோ ஈத்தேன் (73 %) — நைட்ரோ மீத்தேன் (27%)

3) α- ஹேலோகார்பாக்சிலிக் அமிலங்களிலிருந்து பெறுதல்

α- குளோரோ அசிட்டிக் அமிலத் தினை சோடியம் நைட்ரைட்டின் நீர்க்கரைசலுடன் கொதிக்கச் செய்யும் போது நைட்ரோ மீத்தேன் உருவாகிறது.

$$Cl\text{-}CH_2\text{-}COOH + NaNO_2 \xrightarrow[SN^2]{H_2O/\text{வெப்பம்}} CH_3\text{-}NO_2 + CO_2 + NaCl$$

α - குளோரோசிட்டிக் அமிலம் — நைட்ரோ மீத்தேன்

தன்மதிப்பீடு

4) பின்வரும் வினைகளில் விளைப்பொருட்களைக் கண்டறிக.

i) $CH_3CH(Cl)COOH \xrightarrow[ii)\ H_2O/\Delta]{i)\ NaNO_2} ?[X]$

ii) $CH_3CH_2\text{-}Br + NaNO_2 \xrightarrow{\text{ஆல்கஹால்}/\Delta} [Y]$

4) மூவிணைய ஆல்கைல் அமீன்களின் ஆக்சிஜனேற்றம்

மூவிணைய பியூட்டைல் அமீன் நீர்த்த $KMnO_4$ ஆல் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைந்து மூவிணையை நைட்ரோ ஆலகேல்களைத் தருகின்றது.

$$(CH_3)_3C\text{—}NH_2 + 3[O] \xrightarrow{KMnO_4} (CH_3)_3C\text{—}NO_2 + H_2O$$

மூவிணைய பியூட்டைல் அமீன் — 2 – மெத்தில் – 2– நைட்ரோ புரப்பேன்

5) ஆக்சைம்களின் ஆக்சிஜனேற்றம்

அசிட்டால்டாக்சைம் மற்றும் அசிட்டோன்ஆக்சைம் ஆகியன ட்ரையுளுரோபெராக்ஸி அசிட்டிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைந்து முறையே நைட்ரோ ஈத்தேன் (1^0) மற்றும் 2 – நைட்ரோ புரப்பேன் (2^0) ஆகியனவற்றைத் தருகின்றன.

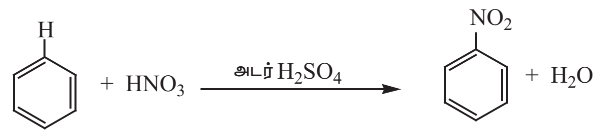
$$CH_3\text{-}CH{=}N\text{-}OH \xrightarrow[{[O]}]{CF_3COOOH} CH_3CH_2\text{-}NO_2$$

அசிட்டால்டாக்சைம் — நைட்ரோ ஈத்தேன்

13.1.6 நைட்ரோ ஆரீன்களைத் தயாரித்தல்

i) நேரடி நைட்ரோ ஏற்றம்

330K வெப்பநிலையில் பென்சீனை நைட்ரோ ஏற்றக் கலவையுடன் (அடர் .HNO_3 + அடர். H_2SO_4) வெப்பப்படுத்தும் போது எலக்ட்ரான் கவர்பொருள் பதிலீட்டுவினை நடைபெற்று நைட்ரோ பென்சீன் (மிர்பேன் எண்ணெய்) உருவாகிறது.

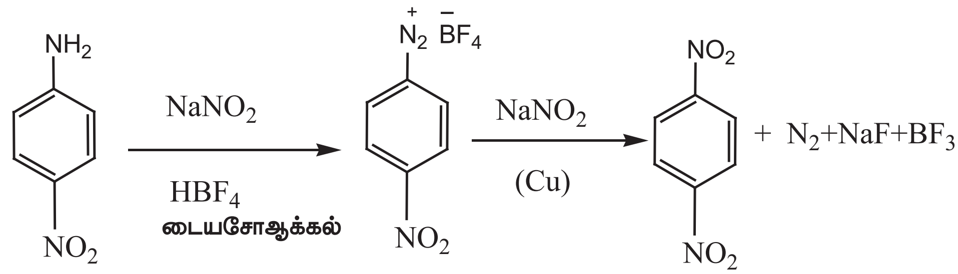


நைட்ரோபென்சீனின் நேரடி நைட்ரோ ஏற்றம் m – டைநைட்ரோ பென்சீனை உருவாக்குகிறது.

2) மறைமுக முறை

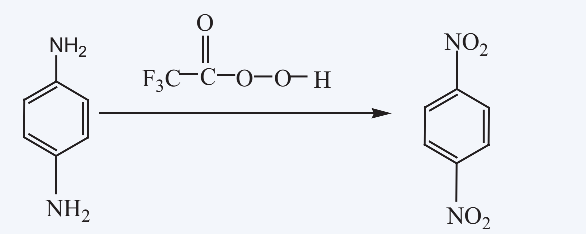
P – டைநைட்ரோ பென்சீனைத் தயாரிக்க இம்முறை பயன்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு



p – நைட்ரோஅனலீன் p – நைட்ரோ டைஅசோ புளுசோபோரேட் p – டைநைட்ரோ பென்சீன்

கேரஸ் அமிலம் (H_2SO_5) அல்லது பெர்சல்பியூரிக் அமிலம் $(H_2S_2O_8)$ அல்லது ட்ரைபுளுரோ பெராக்சி அசிட்டிக் அமிலம் $(F_3C.CO_3H)$ போன்றவற்றை ஆக்சிஜனேற்றியாகப் பயன்படுத்தும் போது அமினோ தொகுதியானது நேரடியாக நைட்ரோ தொகுதியாக மாற்றப்படுகிறது.



p – டைநைட்ரோ பென்சீன் p – டைநைட்ரோ பென்சீன்

13.1.7 நைட்ரோ ஆல்கேன்களின் இயற்பண்புகள்

குறைவான கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ள நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் நிறமற்ற, இனிய மணமுடைய நீர்மங்கள், நீரில் சிறிதளவே கரையும் ஆனால் பென்சீன், அசிட்டோன் போன்ற கரிமக் கரைப்பான்களில் நன்கு கரைகின்றன. இவைகளின் அதிக முனைவுத் தன்மையினால் அதிக கொதிநிலைக் கொண்டுள்ளன. நைட்ரோ ஆல்கேன்களைக் காட்டிலும் ஆல்கைல் நைட்ரைட்டுகள் குறைவான கொதிநிலையைக் கொண்டுள்ளன.

13.1.8 நைட்ரோ ஆல்கேன்களின் வேதிப்பண்புகள்

நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் பின்வரும் பொதுவான வினைகளில் ஈடுபடுகின்றன.

i. ஒடுக்கம் ii. நீராற்பகுப்பு iii. ஹேலஜனேற்றம்

i) நைட்ரோ ஆல்கேன்களின் ஒடுக்கம்

நைட்ரோ ஆல்கேன்களின் ஒடுக்க வினையானது முக்கியமான தொகுப்பு முறை பயன்களைக் கொண்டுள்ளது. நைட்ரோ தொகுதியின் ஒடுக்க வினையின் பல்வேறு நிலைகள் பின்வருமாறு

$$CH_3-NO_2 \xrightarrow[-H_2O]{+2H} CH_3-N=O \xrightarrow{+2H} CH_3-NHOH \xrightarrow[-H_2O]{+2H} CH_3-NH_2$$

நைட்ரோமீத்தேன் — நைட்ரசோ மீத்தேன் — N – மீத்தைல் ஹைட்ராக்சிலமீன் — மெத்தில் அமீன்

இறுதிவினைபொருளானது ஒடுக்கும் காரணியின் தன்மை மற்றும் ஊடகத்தின் pH மதிப்பு ஆகியனவற்றைப் பொறுத்து அமையும்.

$$CH_3-NO_2 \xrightarrow[6[H]]{Sn/HCl} CH_3-NH_2 + 2H_2O$$

நைட்ரோமீத்தேன் → மெத்தில் அமீன் (அமில ஊடகம்)

$$CH_3-NO_2 \xrightarrow[4[H]]{Zn / NH_4Cl} CH_3-NH_2OH + H_2O$$

நைட்ரோமீத்தேன் → N – மெத்தில் ஹைட்ராக்சிலமீன் (நடுநிலை ஊடகம்)

ஆல்கைல் நைட்ரைட்டுகளின் ஒடுக்கம்

Sn / HCl ஐக் கொண்டு எத்தில்நைட்ரைட்டை ஒடுக்கும் போது எத்தனால் உருவாகிறது.

$$CH_3CH_2-O-N=O + 6[H] \xrightarrow{Sn / HCl} CH_3CH_2-OH + NH_3 + H_2O$$

ii) நைட்ரோஆல்கேன்களின் நீராற்பகுப்பு

அடர் HCl அல்லது அடர் H_2SO_4 ஐப் பயன்படுத்தி நீராற்பகுத்தலை மேற்கொள்ளலாம். ஓரிணைய நைட்ரோ ஆல்கேன்களை நீராற்பகுக்கும் போது கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் உருவாகின்றன. மேலும் ஈரிணைய நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் கீட்டோன்களைத் தருகின்றன. மூவிணைய நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் இவ்வினையில் ஈடுபடுவதில்லை.

$$CH_3CH_2-NO_2 \xrightarrow[\text{கொதி}]{HCl / H_2O} CH_3-COOH + NH_2OH + HCl$$

நைட்ரோ ஈத்தேன்

$$(CH_3)_2CH-NO_2 \xrightarrow[\text{கொதி}]{HCl / H_2O} (CH_3)_2C=O + N_2O + H_2O$$

2– நைட்ரோபுரப்பேன் → அசிடோன் + நைட்ரஸ் ஆக்சைடு

$$(CH_3)_3C-NO_2 \xrightarrow[\text{கொதி}]{HCl / H_2O} \text{எந்த வினையும் இல்லை}$$

2–மெத்தில் –2– நைட்ரோ புரப்பேன்

மாறாக, எத்தில் நைட்ரைட்டின் அமில அல்லது கார நீராற்பகுப்பினால் எத்தனால் உருவாகிறது.

$$CH_3CH_2-O-N=O + HOH \xrightarrow[(or)\ H^+]{OH^-} CH_3CH_2-OH + HNO_2$$

எத்தில்நைட்ரைட் → எத்தனால்

iii) நைட்ரோ ஆல்கேன்களின் ஹேலஜனேற்றம்

ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய நைட்ரோ ஆல்கேன்களை Cl_2 அல்லது Br_2 உடன் NaOH முன்னிலையில் வினைப்படுத்த நைட்ரோ ஆல்கேன்களின் α-H அணுக்கள் ஒவ்வொன்றாக ஹேலஜன் அணுக்களால் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன.

$$CH_3-NO_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{NaOH} CCl_3-NO_2 + 3HCl$$

குளோரோபிக்ரின் (ட்ரைகுளோரோநைட்ரோ மீத்தேன்)

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 212 9/12/2019 12:26:59 PM

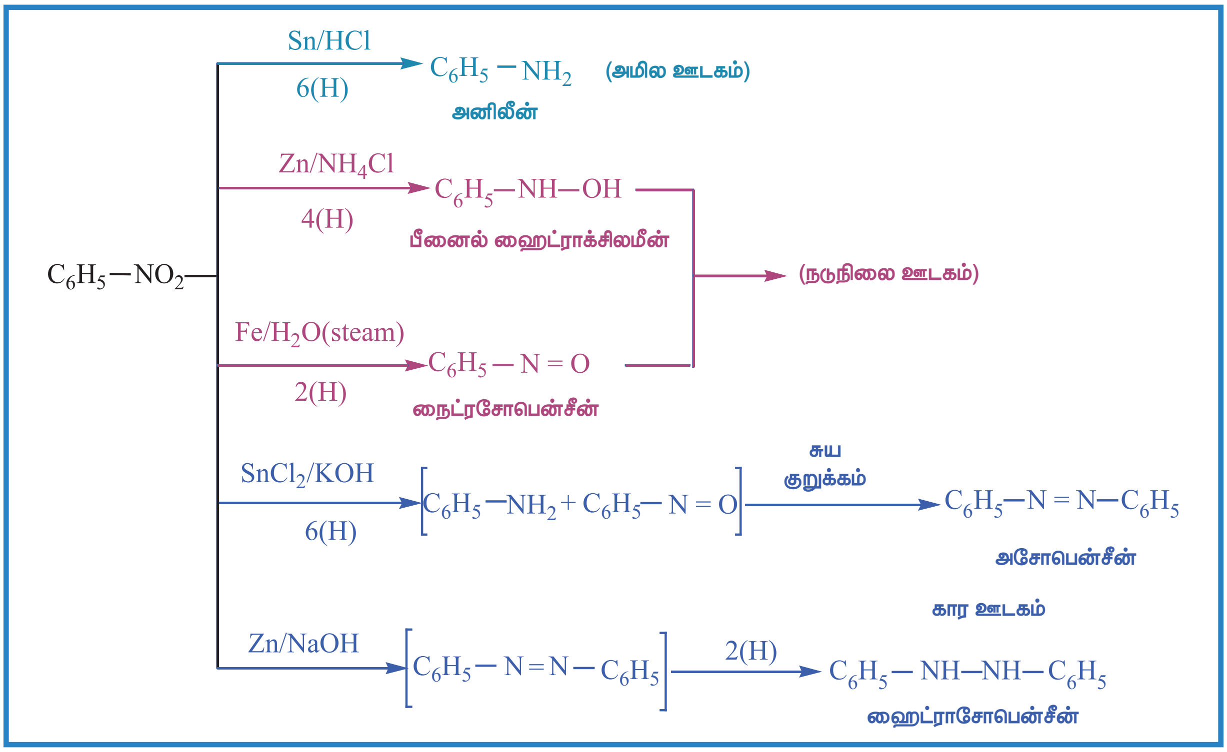
நச்சுத்தன்மை

நைட்ரோ ஈத்தேன் ஆனது மரபுத்தன்மையில் பாதிப்பை ஏற்படுத்துதல் மற்றும் நரம்பு மண்டல பாதிப்புகளுக்கு காரணமாக இருக்கலாம் என அறியப்படுகிறது.

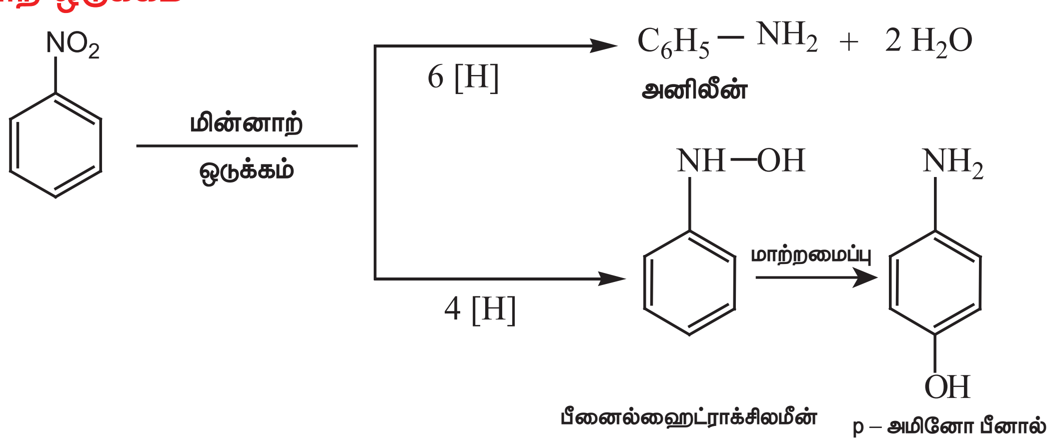
iii) நெப்கார்பனைல் தொகுப்பு

$$CH_3CH_2NO_2 \xrightarrow{KOH} CH_3-CH=N\begin{matrix} O^{\ominus} \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{H_2O/H^+} CH_3-CHO$$

நைட்ரோபென்சீனின் வேதிப் பண்புகள்



மின்னாற் ஒடுக்கம்

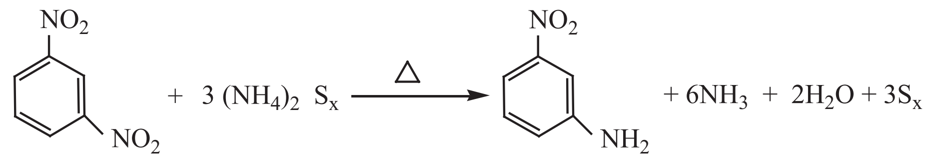


உலோக வினையூக்கி மற்றும் உலோக ஹைட்ரைடுகளால் ஒடுக்கம்

நைட்ரோபென்சீனை Ni (அல்லது) Pt (அல்லது) $LiAlH_4$ ஐக் கொண்டு ஒடுக்கம் செய்யும் போது அனிலீன் உருவாகிறது.

$$C_6H_5-NO_2 + 6\,[H] \xrightarrow[\text{(அல்லது) } LiAlH_4]{Ni \text{ (அல்லது) } Pt / H_2} C_6H_5-NH_2 + 2\,H_2O$$

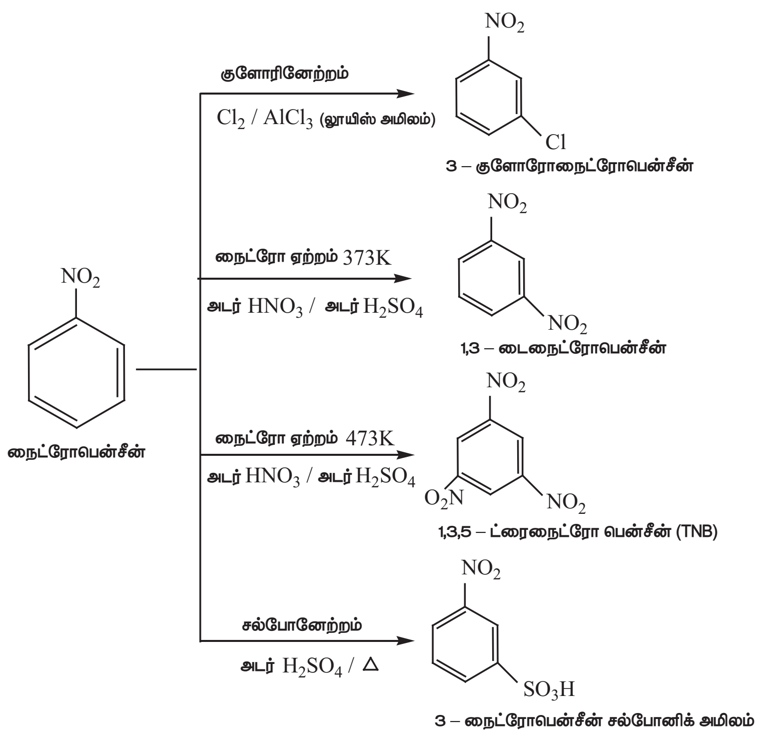
பாலிநைட்ரோ சேர்மங்களின் தெரிந்தெடுத்த ஒடுக்கம்



m – டைநைட்ரோபென்சீன்   m – நைட்ரோஅனலீன்

எலக்ட்ரான்கவர் பொருள் பதிலீட்டு வினை

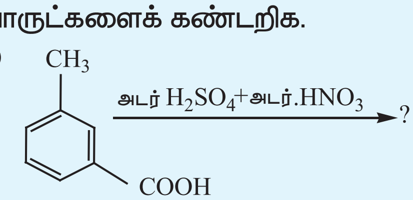
பொதுவாக, நைட்ரோபென்சீனின் எலக்ட்ரான் கவர் பொருள் பதிலீட்டு வினை மிக மெதுவாக நிகழும் ஒரு வினையாகும். மேலும் தீவிரமான வினை நீகழ் நிபந்தனைகளில் இவ்வினை நிகழ்த்தப்படுகிறது. (- NO_2 தொகுதியானது வலிமையான கிளர்வு நீக்கும் மற்றும் m – ஆற்றல்படுத்தும் தொகுதியாகும்).



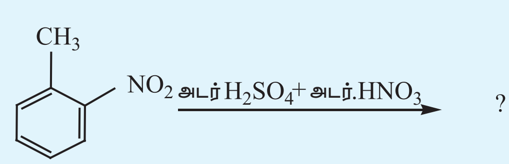
-NO_2 ஆனது ஒரு வலிமையான கிளர்வு நீக்கும் தொகுதிகயாக இருப்பதால், நைட்ரோபென்சீன் ப்ரீடல் – கிராப்ட் வினைக்கு உட்படுவதில்லை.

தன்மதிப்பீடு பின்வரும் சேர்மங்களின் நைட்ரோ ஏற்ற வினையினால் உருவாகும் முதன்மை விளைபொருட்களைக் கண்டறிக.

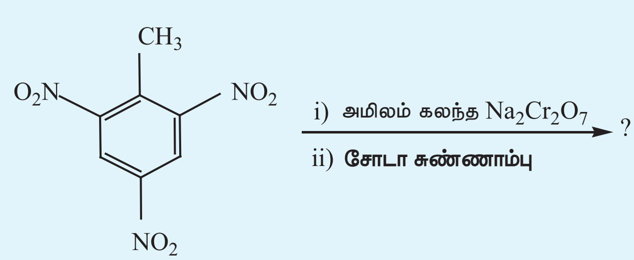
i)



ii)



iii)



XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 214   9/12/2019 12:27:00 PM

13.2 அமீன்கள் வகைப்படுத்துதல்

அமீன்கள்

→ அலிபாட்டிக் அமீன்கள்

→ அரோமேட்டிக் அமீன்கள்

		அலிபாட்டிக் அமீன்கள்	அரோமேட்டிக் அமீன்கள்
ஓரிணைய		$CH_3-CH_2-NH_2$ எத்தனமைன்	$C_6H_5-NH_2$ பென்சீனமைன் (அனிலீன்)
ஈரிணைய	எளிய	$CH_3-NH-CH_3$ N – மெத்தில் மெத்தனைமன்	$C_6H_5-NH-C_6H_5$ N – பீனைல் பென்சீனமைன்
	கலப்பு	$CH_3-NH-CH_2-CH_3$ N – மெத்தில் எத்தனமைன்	$C_6H_5-NH-CH_3$ N – பீனைல் மெத்தனமைன்
மூவிணைய	எளிய	CH_3 CH_3-N-CH_3 N,N – டைமெத்தில் மெத்தனமைன்	C_6H_5 $C_6H_5-N-C_6H_5$ N,N – டைபீனைல்பென்சீனமைன்
	கலப்பு	$CH_3-N-CH_2-CH_3$ $H_3C-CH-CH_3$ (N – எத்தில் –N– மெத்தில் புரப்பன் –2–அமீன்	CH_3 $C_6H_5-N-CH_2-CH_3$ N – மெத்தில் – N– பீனைல் எத்தனமைன்

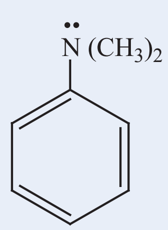
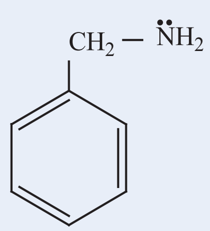
13.2.1 பெயரிடுதல்

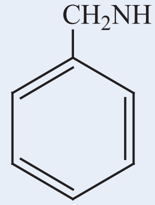
அ) பொதுவான பெயரிடும் முறை

ஆல்கைல் தொகுதியை அமீனுக்கு முன்னொட்டாக சேர்த்து பொதுவான முறையில் பெயரிடப்படுகிறது. டை, ட்ரை மற்றும் டெட்ரா முதலிய முன்னொட்டுகள் முறையே இரண்டு, மூன்றும் மற்றும் நான்கு பதிலிகளை குறிப்பிட பயன்படுகிறது.

ஆ) IUPAC முறை

சேர்மம் (பொதுவான பெயர் அமைப்பு வாய்ப்பாடு, IUPAC பெயர்)	IUPAC பெயர்			
	முன்னொட்டு இட அமைவு எண்ணுடன்	மூல வார்த்தை	முதன்மை பின்னொட்டு	இரண்டாம் நிலை பின்னொட்டு
ஐசோபுரப்பைலமீன் $CH_3-CH-CH_3$ NH_2 புரப்பன்–2–அமீன்	–	புரப்	அன்	2- அமீன்

அல்லைல்லமீன் $^3CH_2 = {}^2CH-{}^1CH_2-\ddot{N}H_2$ புரப்–2–ஈன்–1–அமீன்	–	புரப்	2-ஈன்	-1-அமீன்
ஹெக்சாமெத்திலீன் டையமீன் $H_2\ddot{N}-(CH_2)_6-\ddot{N}H_2$ ஹெக்சேன் – 1, 6 – டையமீன்	–	ஹெக்ஸ்	ஏன்	– 1, 6 – டையமீன்
மெத்தில் ஐசோபுரப்பைல்லமீன் $CH_3-\ddot{N}H-CH(CH_3)-CH_3$ N – மெத்தில் புரப்பன் – 2- அமீன்	N – மெத்தில்	புரப்	அன்	– 2- அமீன்
டை எத்தில் பியூட்டைலமீன் $C_2H_5-\ddot{N}(C_2H_5)-CH_2CH_2CH_2CH_3$ N, N – டை எத்தில் பியூட்டன்-1-அமீன்	N, N – டை எத்தில்	பியூட்	அன்	– 1 – அமீன்
எத்தில் மெத்தில் ஐசோ புரப்பைலமீன் $CH_3-\ddot{N}(C_2H_5)-CH(CH_3)-CH_3$ N – எத்தில் – N- மெத்தில் புரப்பன் – 2 – அமீன்	N – எத்தில் – N- மெத்தில்	புரப்	அன்	– 2 – அமீன்
N,N – டை மெத்தில் அனிலீன்  N,N – டைமெத்தில்பென்சனமீன்	N,N – டை மெத்தில்	பென்சன்	–	அமீன்
பென்சைலமீன்  பினைல் மெத்தனமீன்	பினைல்	மெத்	அன்	அமீன்

N – மெத்தில் பென்சைல் அமீன் $CH_2NH — CH_3$  N – மெத்தில் பினைல் மெத்தனமீன்	N – மெத்தில் பினைல்	மெத்	அன்	அமீன்

தன்மதிப்பீடு

பின்வரும் சேர்மங்களுக்கு வடிவமைப்புகளை வரைக.

i. நியோபென்டைல் அமீன்

ii. மூவிணைய பியூட்டைல் அமீன்

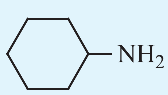
iii. α - அமினோ புரப்பியோனால்டிஹைடு

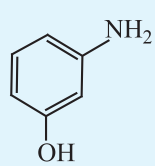
iv. ட்ரைபென்சைல் அமீன்

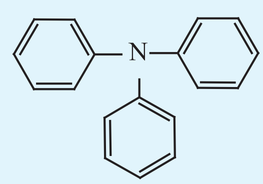
v. N – எத்தில் –N – மெத்தில்ஹெக்சன் –3–அமீன்

8) பின்வரும் அமீன்களுக்கு சரியான IUPAC பெயரைத் தருக

i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{NH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_3$ ii) $CH_3 - CH_2 - \underset{NH\,CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$

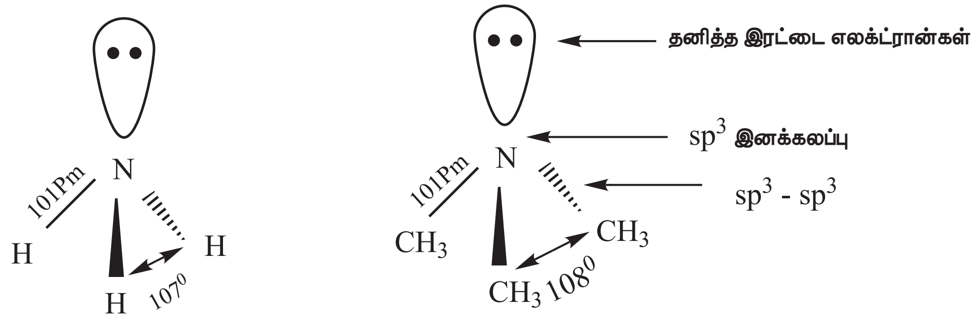
iii) 

iv) 

v) 

13.2.2 அமீன்களின் அமைப்பு

அம்மோனியாவைப் போன்று, அமீன்களில் உள்ள நைட்ரஜன் மும்மை இணைதிறனைப் பெற்றுள்ளது. மேலும் தனித்த எலக்ட்ரான் இரட்டையைக் கொண்டுள்ளதுடன், sp^3 இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்களில், மூன்று sp^3, இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டால்கள் ஹைட்ரஜன் (அல்லது) ஆல்கைல் தொகுதி கார்பனின் ஆர்பிட்டால்களுடன் மேற்பொருந்துகிறது. நான்காவது sp^3 இனக்கலப்பு ஆர்ப்பிட்டாலில் தனித்த இரட்டை எலக்ட்ரான் காணப்படுகிறது. எனவே, அமீன்கள் பிரமிடு வடிவத்தினை பெற்றுள்ளன. தனித்த இரட்டை எலக்ட்ரான் காணப்படுவதால் C- N- H (அல்லது) C- N- C பிணைப்புக் கோணமானது வழக்கமான நான்முகி பிணைப்புக் கோணமாக 109.5^0 காட்டிலும் குறைவானதாகும். எடுத்துக்காட்டாக, ட்ரைமெத்தில் அமீனின் C- N- C பிணைப்புக் கோணம் 108^0 ஆகும். இது நான்முகி பிணைப்புக் கோணத்தை விடக் குறைவு. மேலும் H- N- H பிணைப்புக் கோணமான 107° ஐ விட அதிகம். பெரிய ஆல்கைல் தொகுதிகளுக்கு இடையேயான விலக்கு விசையே இந்த பிணைப்புக் கோண அதிகரிப்பிற்கு காரணமாகும்.



13.2.3 அமீன்களின் பொதுவான தயாரிப்பு முறைகள்

பின்வரும் முறைகளைப் பயன்படுத்தி அலிபாட்டிக் மற்றும் அரோமேட்டிக் அமீன்களைத் தயாரிக்கலாம்.

1) நைட்ரோ சேர்மங்களிலிருந்து தயாரித்தல்

H_2 / Ni அல்லது Sn / HCl அல்லது Pd / H_2 ஆகியனவற்றைப் பயன்படுத்தி நைட்ரோ சேர்மங்களை ஒடுக்கும் போது ஓரிணைய அமீன்கள் உருவாகின்றன.

$$\underset{\text{நைட்ரோ ஈத்தேன்}}{CH_3CH_2-NO_2} \xrightarrow[\text{Fe / HCl, 6 [H]}]{3H_2 / Ni \text{ (அல்லது)}} \underset{\text{எத்தனமைன்}}{CH_3CH_2-NH_2} + 2\,H_2O$$

$$\underset{\text{நைட்ரோ பென்சீன்}}{C_6H_5-NO_2} \xrightarrow[\text{(or) Sn / HCl}]{3H_2 / Pt,\ 680\ K} \underset{\text{அனிலீன்}}{C_6H_5-NH_2} + 2\,H_2O$$

2) நைட்ரைல்களிலிருந்து தயாரித்தல்

அ) ஆல்கைல் அல்லது அரைல் சயனைடுகளை

H_2 / Ni (அல்லது) $LiAlH_4$ (அல்லது) Na / C_2H_5OH ஆகியனவற்றைக் கொண்டு ஒடுக்கும் போது ஓரிணைய அமீன்கள் உருவாகின்றன. Na / C_2H_5OH ஐக் கொண்டு நிகழ்த்தப்படும் ஒடுக்க வினை மென்டியஸ் வினை (mendius) என அழைக்கப்படுகிறது.

$$\underset{\text{ஈத்தேன் நைட்ரைல்}}{CH_3-CN} \xrightarrow[4\,[H]]{Na(Hg) / C_2H_5OH} \underset{\text{எத்தனமைன்}}{CH_3CH_2-NH_2}$$

ஆ) சோடியம் ரசக்கலவை / C_2H_5OH கொண்டு ஐசோ சயனைடுகளை ஒடுக்கமடையச் செய்யும்போது ஈரிணைய அமீன்கள் உருவாகின்றன.

$$\underset{\text{மெத்தில் ஐசோசயனைடு}}{CH_3-NC} \xrightarrow[4\,[H]]{Na(Hg) / C_2H_5OH} \underset{\text{N – மெத்தில் மெத்தனமைன்}}{CH_3-NH-CH_3}$$

3) அமைடுகளிலிருந்து தயாரித்தல்

அ) $LiAlH_4$ ஐக் கொண்டு அமைடுகளை ஒடுக்கம் செய்யும் போது அமீன்கள் உருவாகின்றன.

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

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 218 9/12/2019 12:27:02 PM

ஆ) ஹாஃப்மனின் இறக்க வினை

அமைடுகளை புரோமினுடன், நீர்த்த அல்லது ஆல்கஹாலில் கரைக்கப்பட்ட KOH முன்னிலையில் வினைப்படுத்த, அமைடை விட ஒரு கார்பனை குறைவான எண்ணிக்கையில் கொண்டுள்ள அமீன்கள் உருவாகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{Br_2\,/\,KOH} R-NH_2 + K_2CO_3 + KBr + H_2O$$

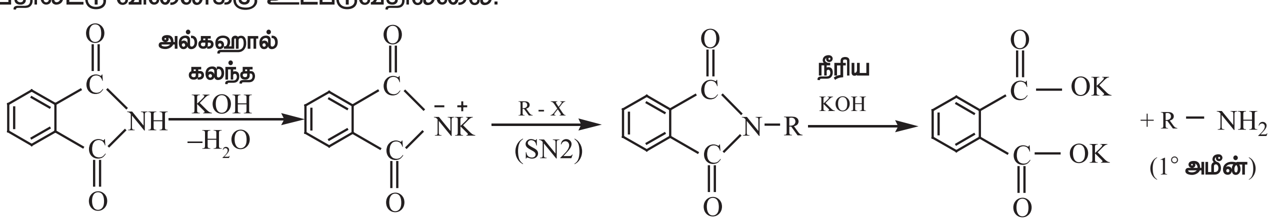
அமைடு
R = ஆல்கைல் (அல்லது) அரைல்

ஓரிணைய அமீன்

4) ஆல்கைல் ஹேலைடுகளிலிருந்து தயாரித்தல்

அ) காப்ரியல்தாலிமைடு தொகுப்பு முறை

அலிபாட்டிக் ஓரிணைய அமீன்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது தாலிமைடை எத்தனால் கலந்த KOH உடன் வினைப்படுத்த தாலிமைடின் பொட்டாசியம் உப்பு உருவாகிறது. இதனை ஆல்கைல் ஹேலைடுடன் வெப்பப்படுத்தி, பின் கார நீராற்பகுப்பு அடையச் செய்யும் போது ஓரிணைய அமீன்கள் உருவாகின்றன. இம்முறையினைப் பயன்படுத்தி அனிலீனைத் தயாரிக்க இயலாது. ஏனெனில் தாலிமைடிலிருந்து உருவாகும் எதிர் அயனியுடன் அரைல் ஹேலைடுகள் கருக்கவர் பொருள் பதிலீட்டு வினைக்கு உட்படுவதில்லை.



தாலிமைடு　　பொட்டாசியம் தாலிமைடு　　N – ஆல்கைல் தாலிமைடு　　பொட்டாசியம் தாலேட்

ஆ) ஹாஃப்மெனின் அம்மோனியாவால் பகுப்பு

ஆல்கைல் ஹேலைடுகள் அல்லது பென்சைல் ஹேலைடுகளை ஒரு மூடப்பட்ட குழாயில் ஆல்கஹால் கலந்த அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்தும் போது, $1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ மற்றும் நான்கிணைய அம்மோனியம் உப்புகள் உருவாகின்றன.

$$CH_3-Br \xrightarrow[\Delta]{\ddot{N}H_3} \underset{1^0\text{ - அமீன்}}{CH_3-\ddot{N}H_2} \xrightarrow{CH_3 - Br} \underset{2^0\text{ - அமீன்}}{(CH_3)_2\ddot{N}H} \xrightarrow{CH_3\,Br} \underset{3^0\text{- அமீன்}}{(CH_3)_3\ddot{N}} \xrightarrow{CH_3\,Br} \underset{\text{நான்கிணைய அம்மோனியம் உப்பு}}{(CH_3)_4\overset{+}{N}\,\overset{-}{Br}}$$

இவ்வினை ஒரு கருக்கவர் பதிலீட்டு வினையாகும். ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் ஹேலைடானது $-NH_2$ தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. இவ்வினையில் உருவாகும் விளைபொருளான ஓரிணைய அமீனும் கருக்கவர் பொருளாக செயல்படும் தன்மையுடையது. எனவே மிகுதியான ஆல்கைல்ஹாலைடு வினைக்கு உட்படுத்தப்படின், கருக்கவர் பதிலீட்டு வினை மேலும் நிகழ்ந்து நான்கிணைய அம்மோனிய உப்பினைத் தருகிறது. எனினும், இவ்வினையானது அதிகஅளவு அம்மோனியா கொண்டு நிகழ்த்தப்படின், முதன்மைவிளைபொருளாக ஓரிணைய அமீன் உருவாகிறது.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 219　　9/12/2019 12:27:03 PM

அமீன்களுடன் ஆல்கைல் ஹேலைடுகளின் வினைத்திறன் வரிசை

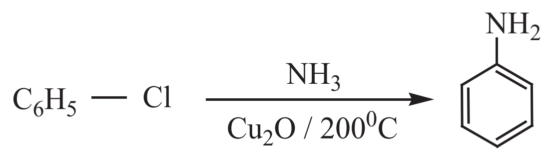
$$RI > RBr > RCl$$

இ) ஆல்கைல்ஹேலைடுகளை சோடியம் அசைடுடன் (NaN_3) வினைப்படுத்தி பின் லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடைக் கொண்டு ஒடுக்கமடையச் செய்வதன் மூலம் அதனை ஓரிணைய அமீன்களாக மாற்றலாம்.

$$\underset{\text{மெத்தில் புரோமைடு}}{CH_3-Br} \xrightarrow{NaN_3} \underset{\text{மெத்தில்அசைடு}}{CH_3-N_3} \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{மெத்தில் அமீன்}}{CH_3-NH_2} + N_2$$

ஈ) குளோரோபென்சீனிலிருந்து அனிலீனைத் தயாரித்தல்

குளோரோபென்சீனை ஆல்கஹால கலந்த அம்மோனியாவுடன் வெப்பப்படுத்தும் போது அனிலீன் உருவாகிறது.



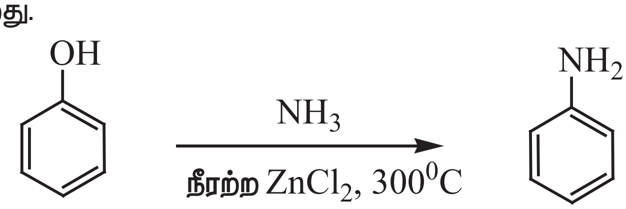
அனிலீன்

5) ஹைட்ராக்சில் சேர்மங்களின் அம்மோனியாவால் பகுப்பு

அ) ஆல்கஹால் மற்றும் அம்மோனியாவின் ஆவியினை அலுமினா, W_2O_5 அல்லது சிலிகா வழியே $400^{\circ}C$ ல் செலுத்தும் போது அனைத்துவகை அமீன்களும் உருவாகின்றன. இம்முறை செபாட்டியர் – மெய்ல்ஹி முறை என்றழைக்கப்படுகிறது.

$$C_2H_5OH \xrightarrow[Al_2O_3,\ -H_2O]{\ddot{N}H_3} C_2H_5-\ddot{N}H_2 \xrightarrow[-H_2O]{C_2H_5OH} (C_2H_5)_2\ddot{N}H \xrightarrow[-H_2O]{C_2H_5OH} (C_2H_5)_3\ddot{N}$$

ஆ) பீனாலை அம்மோனியாவுடன் $300^{\circ}C$ ல் நீரற்ற $ZnCl_2$ முன்னிலையில் வினைப்படுத்தும் போது அனிலீன் உருவாகிறது.



பீனால் அனிலீன்

13.2.4 அமீன்களின் பண்புகள்

1. இயற்நிலை மற்றும் மணம்

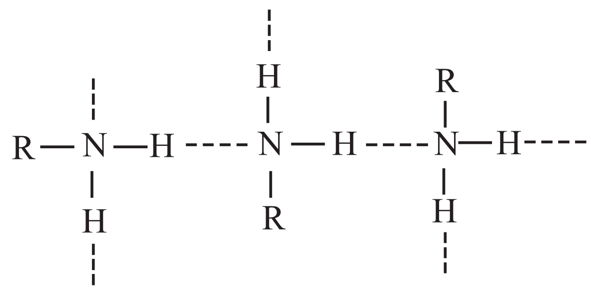
குறைவான கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட அலிபாட்டிக் அமீன்கள் (C_1-C_2) நிறமற்ற வாயுக்களாகும். மேலும் அம்மோனியா போன்ற மணத்தை கொண்டுள்ளது. நான்கு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ளவை. மீனின் மணமுடைய ஆவியாகும் நீர்மங்கள்.

அனிலீன் மற்றும் பிற அரைல் அமீன்கள் வழக்கமாக நிறமற்றவை. ஆனால் காற்றுடன் தொடர்பு ஏற்படும் போது அவைகள் ஆக்சிஜனேற்றத்தினால் நிறமுடையவையாகின்றன.

2. கொதிநிலை

ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய அமீன்களின் முனைவுத் தன்மையினால் நைட்ரஜனின் தனித்த எலக்ட்ரான், இரட்டையை பயன்படுத்தி மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயான ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினை ஏற்படுத்துகின்றன. மூவிணைய அமீன்களின் இத்தகைய H – பிணைப்பு காணப்படுவதில்லை.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 220 9/12/2019 12:27:04 PM



பல்வேறு அமீன்களின் கொதிநிலை வரிசை பின்வருமாறு

$$CH_3-\ddot{N}H_2 > (CH_3)_2\ddot{N}H > (CH_3)_3\ddot{N}$$

$$1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$$

அமீன்கள், ஆல்கஹால்களைக் காட்டிலும் குறைவான கொதிநிலையுடையவை. ஏனெனில் ஆக்சிஜனைக் காட்டிலும் நைட்ரஜன் குறைவான எலக்ட்ரான் தன்மையைப் பெற்றுள்ளதால் N-H பிணைப்பானது -OH பிணைப்பைக் காட்டிலும் குறைவான முனைவுத் தன்மையுடையது.

அட்டவணை : ஒப்பிடத்தக்க மூலக்கூறு எடை உடைய அமீன்கள், ஆல்கஹால்கள் மற்றும் ஆல்கேன்களின் கொதிநிலை

வ.எண்	சேர்மம்	மூலக்கூறு நிறை	கொதிநிலை
1.	$CH_3(CH_2)_2NH_2$	59	321
2.	C_2H_5-NH-CH_3	59	308
3.	$(CH_3)_3N$	59	277
4.	$CH_3CH(OH)CH_3$	60	355
5.	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	58	272.5

3) கரைதிறன்

குறைவான கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ள அலிபாட்டிக் அமீன்கள் நீரில் கரைபவை. ஏனெனில் இவைகள் நீருடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினை ஏற்படுத்துகின்றன. எனினும், அமீன்களின் மூலக்கூறு நிறை அதிகரிக்கும் போது அவைகளின் கரைதிறன் குறைகிறது. ஏனெனில் நீர் வெறுக்கும் ஆல்கைல் தொகுதியின் உருவளவு அதிகரிக்கின்றது. அமீன்கள் நீரில் கரைவதில்லை. ஆனால் பென்சீன், ஈதர் போன்ற கரிமக்கரைப்பான்களில் எளிதில் கரைகின்றன.

13.2.5 வேதிப் பண்புகள்

அமீன்கள் நைட்ரஜன் அணுவின் மீது காணப்படும் தனித்த இரட்டை எலக்ட்ரான்கள் அவைகளை காரத்தன்மை உடையதாக்குகிறது. மேலும் கருக்கவர் பொருளாக செயல்படவும் காரணமாய் அமைகிறது. கனிம அமிலங்களுடன் உப்புகளைத் தருகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு

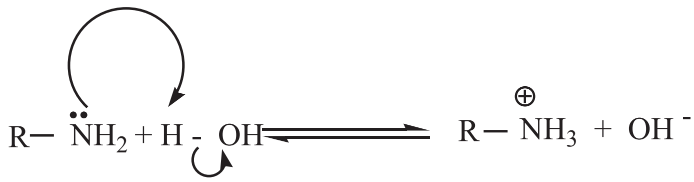
$$C_6H_5-\ddot{N}H_2 + HCl \rightleftharpoons C_6H_5-\overset{+}{N}H_3Cl^-$$

அனிலீன்   அனிலீனியம்குளோரைடு

அமீன்களின் காரவலிமைக்கான கோவை

நீர்க்கரைசலில், பின்வரும் சமநிலை நிலவுகிறது. இச்சமநிலை பெரும்பாலும் இடது புறம் நோக்கி உள்ளது எனவே NaOH உடன் ஒப்பிடும் போது அமீன்கள் வலிமை குறைவான காரமாகும்.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 221 9/12/2019 12:27:05 PM



$$\text{காரத்துவ மாறிலி } K_b = \frac{[R\text{-}\overset{+}{N}H_3][OH^-]}{[R\text{-}NH_2]}$$

அமீன்கள் நீரிலிருந்து எந்த அளவிற்கு ஹைட்ரஜன் அயனியை (H^+) ஏற்கும் தன்மையை பெற்றுள்ளது என்பதனை காரத்துமாறிலி (K_b) ன் மூலம் அறியலாம். K_b மதிப்பு அதிகம் அதாவது pK_b ன் மதிப்பு குறைவு எனில், காரம் வலிமைமிக்கது என நாம் அறிவோம்.

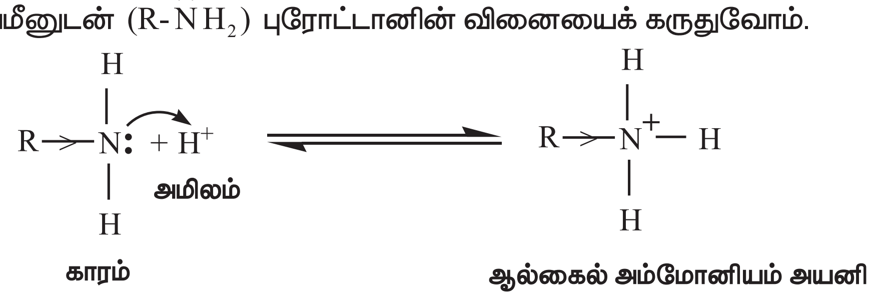
அட்டவணை : நீர்க்கரைசலில் அமீன்களின் pK_b மதிப்புகள், (NH_3 ன் pK_b மதிப்பு 4.74).

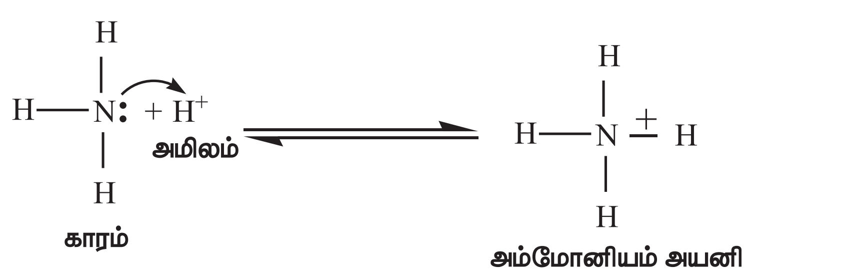
அமீன்கள்	pK_b	அமீன்கள்	pK_b	அமீன்கள்	pK_b
$CH_3-\ddot{N}H_2$	3.38	$C_2H_5\ddot{N}H_2$	3.29	$C_6H_5CH_2-\ddot{N}H_2$	4.70
$(CH_3)_2\ddot{N}H$	3.28	$(C_2H_5)_2\ddot{N}H$	3.00	$C_6H_5-\ddot{N}HCH_3$	9.30
$(CH)_3\ddot{N}$	4.22	$(C_2H_5)_3\ddot{N}$	3.25	$C_6H_5\ddot{N}(CH_3)_2$	8.92

அமீன்களின் காரத்தன்மை மீதான அவைகளின் வடிவமைப்பின் விளைவு

அமிலத்துடன் பங்கிடப்படுவதற்கு ஏதுவாக நைட்ரஜன் மீதுள்ள எலக்ட்ரான் இரட்டை அமைந்திருப்பதை அதிகரிக்கும் காரணகள் அமீன்களின் காரத்தன்மையை அதிகரிக்கின்றன. ஆல்கைல் தொகுதி போன்ற +I தொகுதிகள் நைட்ரஜனுடன் இணைக்கப்பட்டிருப்பின் அவைகள் நைட்ரஜன் மீதான எலக்ட்ரான் அடர்த்தியினை அதிகரிக்கச் செய்கின்றன. இதன் விளைவாக எலக்ட்ரான் இரட்டையானது புரோட்டானை ஏற்பது எளிதாகிறது. எனவே, ஆல்கைல் அமீன்கள் அம்மோனியாவை விட அதிக காரத்தன்மை உடையவை.

அ) ஆல்கைல் அமீனுடன் ($R\text{-}\ddot{N}H_2$) புரோட்டானின் வினையைக் கருதுவோம்.





எலக்ட்ரானை விடுவிக்கும் இயல்புடைய ஆல்கைல் தொகுதி R ஆனது அமீன்களில் உள்ள நைட்ரஜனை நோக்கி ($R\text{-}\ddot{N}H_2$) எலக்ட்ரான் நகர காரணமாக அமைகிறது. மேலும், புரோட்டானுடன்,

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 222 9/12/2019 12:27:07 PM

தனித்த எலக்ட்ரான் இரட்டை பங்கிடுவதை ஊக்குவிக்கிறது. எனவே, அலிஃபாடிக் அமீன்களின் எதிர்பார்க்கப்படும் காரத்தன்மை பின்வரும் வரிசையில் அமைகிறது.

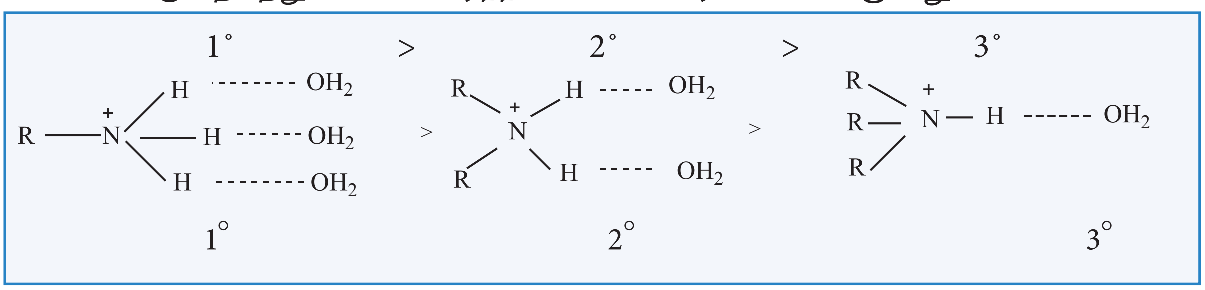
$$\underset{(3^0)}{R_3\ddot{N}} > \underset{(2^0)}{R_2\ddot{N}H} > \underset{(1^0)}{R\text{-}\ddot{N}H_2}$$

மேற்கண்டுள்ள வரிசையானது அவைகளின் நீர்க்கரைசலில் சீராக இருப்பதில்லை என்பதை அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ள அவைகளின் pK_b மதிப்புகளிலிருந்து அறியலாம்.

அமீன்களின் காரத்தன்மை ஒப்பிட தூண்டல் விளைவு, கரைப்பானேற்ற விளைவு கொள்ளிடத் தடை போன்ற விளைவுகளை கருத்தில் கொள்ள வேண்டும்.

கரைப்பானேற்ற விளைவு

நீர்க்கரைசலில் பதிலீடுடைந்த அம்மோனியம் நேர்யனிகள் ஆல்கைல் தொகுதிகளின் எலக்ட்ரான் விடுவிக்கும் $(+I)$ விளைவு மட்டுமல்லாமல் நீர் மூலக்கூறுகளின் கரைப்பானேற்றத்தாலும் நிலைப்புத் தன்மை பெறுகின்றன. அயனியின் உருவளவு அதிகரிக்கும் போது கரைப்பானேற்றம் குறைகிறது. மேலும், நிலைப்புத்தன்மையும் குறைவு. ஈரிணைய மற்றும் மூவிணைய அமீன்களில் கொள்ளிட தடையின் காரணமாக, புரோட்டானேற்றம் அடைந்த அமீனை அணுகும் நீர் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை குறைகிறது. எனவே காரத்தன்மையின் வரிசை பின்வருமாறு



மேற்கண்டுள்ள விளைவுகளின் அடிப்படையில், நீர்க்கரைசலில் ஆல்கைல் பதிலீடு அடைந்த அமீன்களின் கார வலிமையின் வரிசை பின்வருமாறு.

$$(CH_3)_2\ddot{N}H > CH_3\text{-}\ddot{N}H_2 > (CH_3)_3\ddot{N} > \ddot{N}H_3$$

$$(C_2H_5)_2\ddot{N}H > (C_2H_5)_3\ddot{N} > C_2H_5\ddot{N}H_2 > \ddot{N}H_3$$

$+I$ விளைவு, கொள்ளிடவிளைவு மற்றும் நீரேற்ற விளைவு ஆகியனவற்றின் விளைவாக 2^0 அமீன் ஆனது அதிக காரத்தன்மையினைப் பெறுகிறது.

அனிலீனின் கார வலிமை

அனிலீனில் NH_2 தொகுதியினாது பென்சீன்வளையத்துடன் நேரடியாக இணைக்கப்பட்டுள்ளது. அனிலீனின் நைட்ரஜன் அணு மீதான தனித்த இரட்டை எலக்ட்ரான் பென்சீன் வளையத்தினுள் உள்ளடங்காத் தன்மையினைப் பெற்றுள்ளது. எனவே, புரோட்டானேற்றத்திற்கு தனித்த எலக்ட்ரான் கிடைக்கக்கூடிய வாய்ப்பு குறைகிறது. இதன் விளைவாக அரோமேட்டிக் அமீன்கள் (அனிலீன்), அம்மோனியாவைக் (NH_3) காட்டிலும் குறைவான காரத் தன்மையைப் பெறுகின்றது.

பதிலீடடைந்த அனிலீனில், $-CH_3, -OCH_3, -NH_2$ போன்ற எலக்ட்ரானை விடுவிக்கும் இயல்புடைய தொகுதிகள் காரத்தின் வலிமையினை அதிகரிக்கின்றன. மேலும் எலக்ட்ரானை பெறும் இயல்புடைய தொகுதிகளான $-NO_2, -X, -COOH$ போன்றவை காரத்தின் வலிமையினைக் குறைக்கின்றது.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 223 9/12/2019 12:27:09 PM

அட்டவணை : பதிலிடப்பட்ட அனிலீன்களின் pK_b's மதிப்புகள் (அனிலீனின் pK_b மதிப்பு 9.376)

பதிலி	pK_b	பதிலி	pK_b	பதிலி	pK_b
o - CH_3	9.60	m - CH_3	9.31	p - CH_3	8.92
o - NH_2	9.52	m - NH_2	9.00	P - NH_2	7.83
o - OCH_3	9.52	m - OCH_3	9.70	p - OCH_3	8.70
o - NO_2	14.30	m - NO_2	11.52	p - NO_2	13.00
o - Cl	11.25	m - Cl	10.52	p - Cl	10.00

அமீன்களின் ஒப்பீட்டு காரத்துவ வரிசை பின்வருமாறு

ஆல்கைல் அமீன்கள் >அர்அல்கைல் அமீன்கள் > அம்மோனியா > N – அர்அல்கைல் அமீன்கள் > அரைல் அமீன்கள்

13.2.6 அமீன்களின் வேதிப்பண்புகள்

1) ஆல்கைலேற்றம்

அமீன்கள், ஆல்கைல் ஹேலைடுகளுடன் வினைபட்டு 2° மற்றும் 3° மற்றும் நான்கிணைய அம்மோனியம் உப்புக்களை தொடர்ச்சியாகத் தருகிறது.

$$R-NH_2 \xrightarrow{CH_3Br} R-NH-CH_3 + HBr \quad (2^0 \text{ - அமீன்})$$

$$R-NH_2 \xrightarrow{2\,CH_3Br} R-N(CH_3)_2 + 2HBr \quad (3^0 \text{ - அமீன்})$$

$$R-NH_2 \xrightarrow{3\,CH_3Br} [R-\overset{+}{N}(CH_3)_3]\,Br^-$$

நான்கிணைய அம்மோனியம் உப்பு

2) அசைலேற்றம்

அலிபாட்டிக் / அரோமேட்டிக் ஓரிணைய மற்றும் ஈரிணைய அமீன்கள் பிரிடின் முன்னிலையில் அசிட்டைல் குளோரைடுன் அல்லது அசிட்டிக் அமில நீரிலியுடன் வினைபட்டு N – ஆல்கைல் அசிட்டமைடைத் தருகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

$$\underset{\text{எத்திலமீன்}}{C_2H_5-NH_2} + \underset{\text{அசிட்டைல்குளோரைடு}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl} \xrightarrow{\text{பிரிடின்}} \underset{\text{N – எத்தில்அசிட்டமைடு}}{C_2H_5-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3} + HCl$$

3) ஸ்காட்டன் – பௌமன்வினை

அனிலீன் ஆனது NaOH முன்னிலையில் பென்சாயில் குளோரைடுடன் வினைபட்டு N – பீனைல் பென்சமைனைத் தருகிறது. இவ்வினை ஸ்காட்டன் – பௌமன் வினை எனப்படுகிறது. அசைலேற்றம் மற்றும் பென்சாயிலேற்ற வினைகள் கருக்கவர் பொருள் பதிலீட்டு வினைகளாகும்.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 224 9/12/2019 12:27:12 PM

$$C_6H_5-NH_2 + C_6H_5-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{\text{பிரிடின்}} C_6H_5-NH-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-C_6H_5 + HCl$$

அனிலீன் பென்சாயில்குளோரைடு N – பீனைல் பென்சமைடு

4) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை

மூன்றுவகையான அமீன்களும், வினை நிகழ் இடத்தில் $NaNO_2$ மற்றும் அடர் HCl கலந்து உருவாக்கப்படும் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வெவ்வேறு முறையில் வினைபுரிகின்றன.

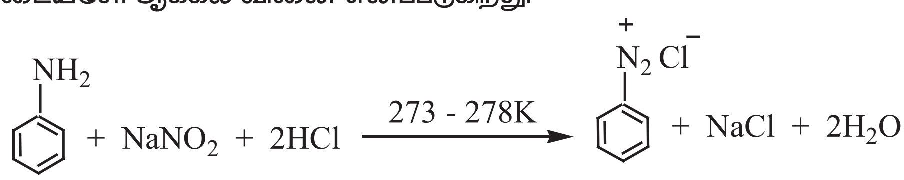
அ) ஓரிணைய அமீன்கள்

i) எத்தில் அமீன் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து நிலைப்புத் தன்மையற்ற எத்தில் டையசோனியம் குளோரைடைத் தருகிறது. மேலும் இது நைட்ரஜனை வெளியேற்றி எத்தனாலை உருவாக்குகிறது.

$$C_2H_5-NH_2 + HNO_2 \xrightarrow[\text{அடர் } HCl]{NaNO_2} [C_2H_5\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}] \xrightarrow{H_2O} C_2H_5OH + N_2$$

எத்தில் அமீன் நிலைப்புத் தன்மையற்றது எத்தனால்

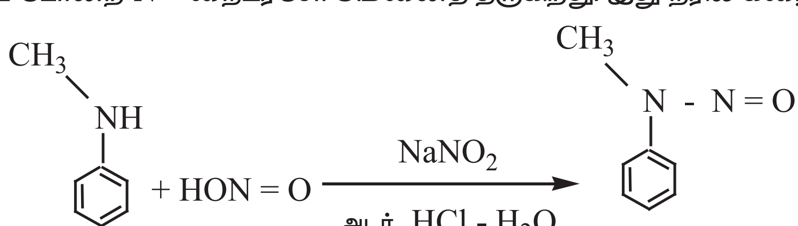
ii) அனிலீன் குறைவான வெப்பநிலையில் (273 K – 278K) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபட்டு பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடைத் தருகிறது. இது குறைவான நேரம் மட்டுமே நிலைப்புத் தன்மை உடையது. மேலும் அறை வெப்பநிலையில் கூட இது மெதுவாக சிதைவடைகிறது. இவ்வினை டையசோ ஆக்கல் வினை எனப்படுகிறது.



அனிலீன் பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடு

ஆ) ஈரிணைய அமீன்கள்

ஆல்கைல் மற்றும் அரைல் ஈரிணைய அமீன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து மஞ்சள் நிற எண்ணெய் போன்ற N – நைட்ரசோ அமீனைத் தருகிறது. இது நீரில் கரைவதில்லை.



N – மெத்தில் அனிலீன் N – நைட்ரசோ மெத்தில் பீனைல் அமீன் (மஞ்சள் நிற எண்ணெய்)

இவ்வினை லிபர்மேன் நைட்ரசோ சோதனை எனப்படுகிறது.

இ) மூவிணைய அமீன்

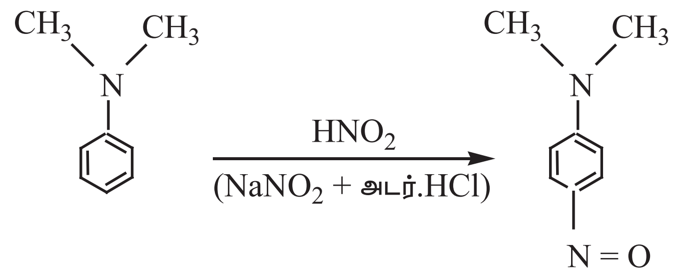
i) அலிபாட்டிக் மூவிணைய அமீன் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து நீரில் கரையக்கூடிய ட்ரை ஆல்கைல் அம்மோனியம் நைட்ரைட் உப்பினைத் தருகிறது.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 225 9/12/2019 12:27:12 PM

$$(CH_3)_3N + HNO_2 \longrightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}H]\,NO_2^-$$

ட்ரைமெத்தில் அமீன் — ட்ரைமெத்தில் அம்மோனியம் நைட்ரைட்

ii) அரோமேட்டிக் மூவிணைய அமீன், நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் 273K வெப்பநிலையில் வினைபுரிந்து p – நைட்ரசோ சேர்மத்தைத் தருகிறது.



N,N – டைமெத்தில் அனிலீன் — p – நைட்ரசோ N, N – டை மெத்தில் – அனிலீன்

5) கார்பைலமீன் சோதனை

அலிபாட்டிக் (அல்லது) அரோமேட்டிக் ஓரிணைய அமீன்கள் குளோரோபார்ம் மற்றும் ஆல்கஹால் கலந்த KOH உடன் வினைபுரிந்து அருவெறுக்கத்தக்க மணமுடைய ஐசோசயனைடுகளைத் (கார்பைலமீன்) தருகின்றன. இவ்வினை கார்பைலமீன் சோதனை என்றழைக்கப்படுகிறது. இச்சோதனை ஓரிணைய அமீன்களை கண்டறியப் பயன்படுகிறது.

$$C_2H_5 - NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow C_2H_5 - NC + 3KCl + 3H_2O$$

எத்தில் அமீன் — குளோரோபார்ம் — எத்தில் ஐசோ அயனைடு

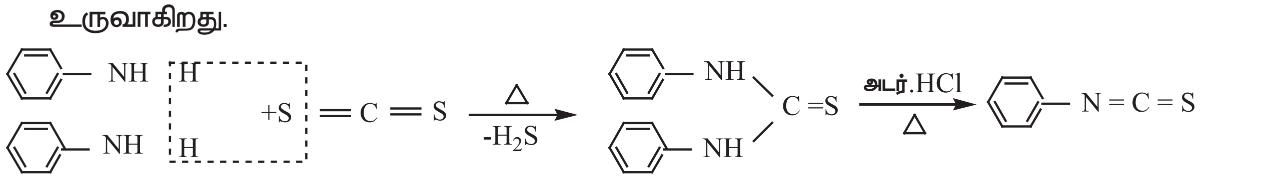
6) கடுகு எண்ணெய் வினை

i) ஓரிணைய அமீன்களை கார்பன் டைசல்பைடுடன் (CS_2) வினைபடுத்தும் போது, N – ஆல்கைல்டைதயோ கார்பாமிக் அமிலம் உருவாகிறது. இதனுடன் $HgCl_2$ சேர்த்து வினைபடுத்தும் போது ஆல்கைல்ஐசோதயோசயனேட் உருவாகிறது.

$$CH_3 - \underset{\underset{H}{|}}{N} - H + \overset{\overset{S}{||}}{C} = S \longrightarrow CH_3 - NH - \overset{\overset{S}{||}}{C} - SH \xrightarrow{HgCl_2} CH_3 - N = C = S + HgS + 2HCl$$

மெத்தில் அமீன் — N – மெத்தில் டைதயோ கார்பாமிக் அமிலம் — மெத்தில் ஐசோதயோ சயனேட் (கடுகு எண்ணெயின் மணம்)

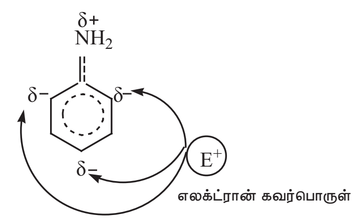
ii) அனிலீனை கார்பன்டை சல்பைடுடன் வினைபடுத்தும் போது, s–டைபீனைல் தயோயூரியா உருவாகிறது.



அனிலீன் — S – டைபீனைல் தயோயூரியா — பீனைல் ஐசோதயோ சயனேட்

இவ்வினை ஹாஃப்மனின் கடுகு எண்ணெய் வினை அழைக்கப்படுகிறது. இவ்வினையும் ஓரிணைய அயனிகளை கண்டறிய பயன்படுகிறது.

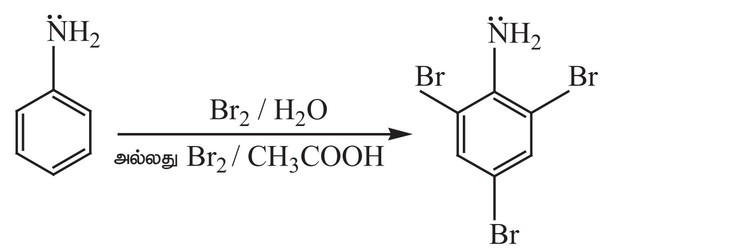
7. அனிலீனின் எலக்ட்ரான் கவர்பொருள் பதிலீட்டு வினை



$-\ddot{N}H_2$ தொகுதியானது ஒரு வலிமையான கிளர்வுறுத்தும் தொகுதியாகும். அனிலீனில் NH_2 தொகுதியானது பென்சீன் வளைத்துடன் நேரடியாக இணைக்கப்பட்டுள்ளது. நைட்ரஜன் மீதுள்ள தனித்த எலக்ட்ரான் இரட்டையானது பென்சீன் வளையத்துடன் உடனிசைவில் ஈடுபடுகிறது. இதன் விளைவாக ஆர்தோ மற்றும் பாரா இடங்களில் எலக்ட்ரான் அடர்வு அதிகரிக்கின்றது. எனவே எலக்ட்ரான் கவர் பொருள் ஆர்தோ மற்றும் பாரா இடங்களை தாக்க வாய்ப்பு ஏற்படுகிறது.

i) புரோமினேற்றம்

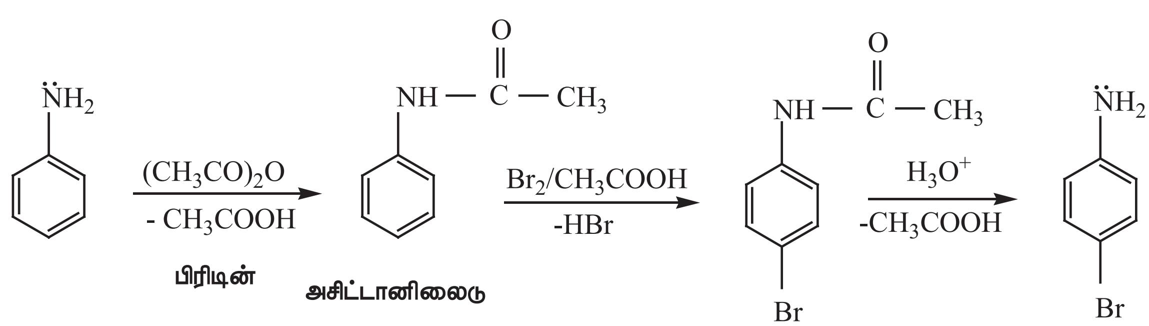
அனிலீன் Br_2 / H_2O உடன் வினைபட்டு வெண்மை நிற வீழ்படிவான 2,4,6 – ட்ரை புரோமோ அனிலீனைத் தருகிறது.



அனிலீன்

2,4,6 – ட்ரைபுரோமோ அனிலீன்
(வெண்மை நிறவீழ்படிவு)

மோனோ புரோமோ பெறுதிகளைப் பெற, $-NH_2$ தொகுதியானது அசைலேற்றம் அடையச் செய்யப்பட்டு அதன் வினைத்திறன் குறைக்கப்படுகிறது.



p – புரோமோ
அசிட்டானிலைடு

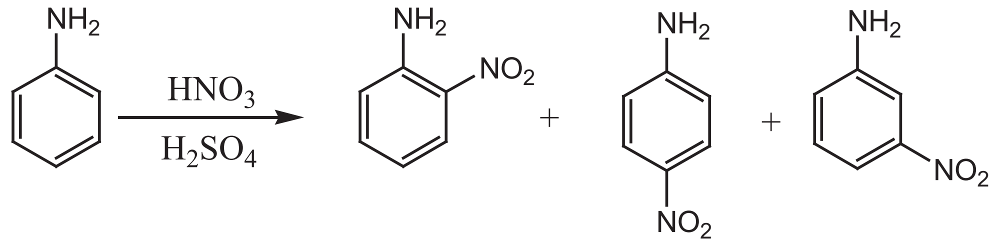
p – புரோமோஅனிலீன்
(முதன்மை விளை பொருள்)

அனிலீனை அசிட்டைலேற்றம் அடையச் செய்யும் போது, நைட்ரஜனின் தனித்த இரட்டை எலக்ட்ரான் ஆனது அருகில் உள்ள கார்பனைல் தொகுதியுடன் உடனிசைவில் ஈடுபடுவதால் உள்ளடங்காத் தன்மையைப் பெறுகிறது. எனவே நைட்ரஜனின் தனித்த எலக்ட்ரான் பென்சீன் வளையத்தில் உள்ளடங்காத் தன்மையை ஏற்படுத்த வாய்ப்பு குறைகிறது.

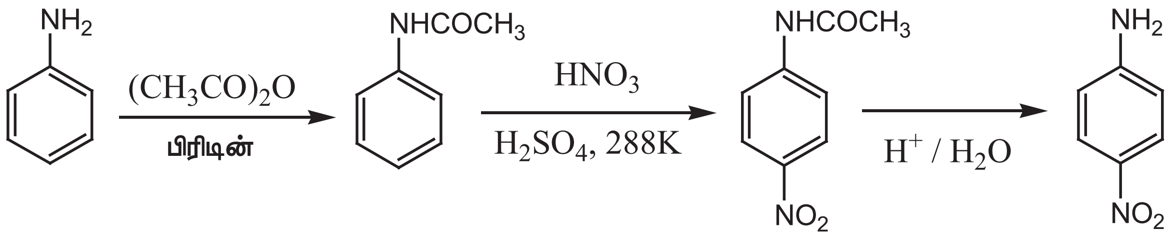
எனவே எலக்ட்ரான் கவர் பொருள் பதிலீட்டு வினைகளில் அசிட்டமினோ தொகுதியின் கிளர்வுறுத்தும் திறன் குறைவு.

i) நைட்ரோ ஏற்றம்

அனிலீனின் நேரடி நைட்ரோ ஏற்றத்தினால் o- மற்றும் p-நைட்ரோ அனிலீன் உருவாகிறது. இதனுடன் ஆக்சிஜனேற்றத்தின் காரணமாக அடர் நிற தார் (tars) உருவாகிறது. மேலும் வலிமைமிக்க அமில ஊடகத்தில் அனிலீன் புரோட்டானேற்றம் அடைந்து அனிலீனியம் அயனியைத் தருவதால் m-நைட்ரோ அனிலீன் உருவாகிறது.



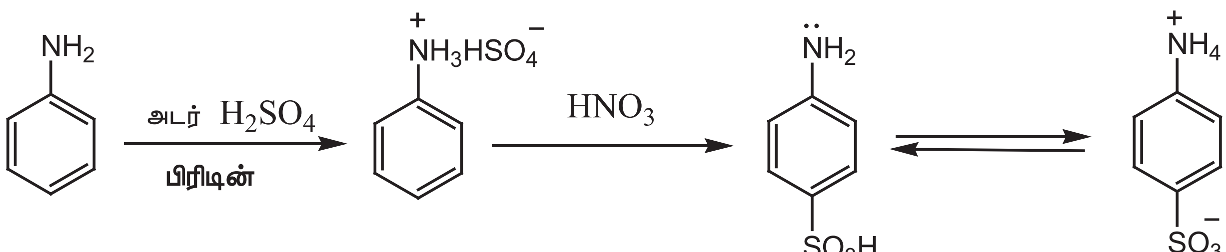
பாரா விளைபொருளைப் பெற, அசிட்டிக் அமில நீரிலியுடன் வினைப்படுத்தி அசிட்டைலேற்றம் அடையச் செய்வதன் மூலம் $-NH_2$ தொகுதி பாதுகாக்கப்படுகிறது. பின்னர், நைட்ரோ ஏற்ற விளைபொருள் நீராற்பகுப்படையச் செய்து விளைபொருள் பெறப்படுகிறது.



அசிட்டானிலைடு p – நைட்ரோஅசிட்னிலைடு p – நைட்ரோ அனிலீன்

iii) சல்போனேற்றம்

அனிலீன் அடர் H_2SO_4 உடன் வினைபுரிந்து அனிலீனியம் ஹைட்ரஜன் சல்பேட்டைத் தருகிறது. இதனை 453 – 473K ல் H_2SO_4 உடன் வினைப்படுத்த p- அமினோ பென்சீன் சல்பானிலிக் அமிலத்தை முதன்மை விளைபொருளாக தருகிறது.



அசிட்டானிலைடு ஹைட்ரஜன் சல்பேட் சல்பானிலிக் அமிலம் சுவிட்டர் அயனி

அனிலீன் பீரிடல் கிராப்ட் வினைக்கு உட்படுவதில்லை. அனிலீன் காரத்தன்மையுடையது என நாம் அறிவோம். மேலும் இது தனது தனித்த இரட்டை எலக்ட்ரானை $AlCl_3$ போன்ற லூயி அமிலத்திற்கு வழங்கி சேர்க்கை விளைபொருளை உருவாக்குவதன் காரணமாக எலக்ட்ரான் கவர்பொருள் பதிலீட்டு வினை நிகழ்வது தடுக்கப்படுகிறது.

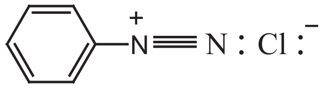
13.3 டையசோனியம் உப்புகள்

13.3.1 அறிமுகம்

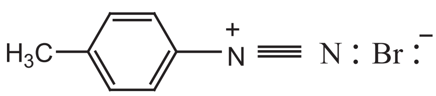
அரோமேட்டிக் அமீன்களை $(NaNO_2 + HCl)$ கலவையுடன் வினைப்படுத்தும் போது டையசோனியம் உப்புகள் உருவாகின்றன என நாம் கற்றறிந்துள்ளோம். இவைகள் குறைவான

நேரத்திற்கு மட்டுமே நிலைப்புத்தன்மை உடையதாக இருக்கின்றன. எனவே தயாரித்த உடனேயே பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

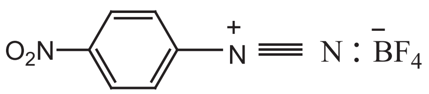
எடுத்துக்காட்டு



பென்சீன் டைய சோனியம் குளோரைடு



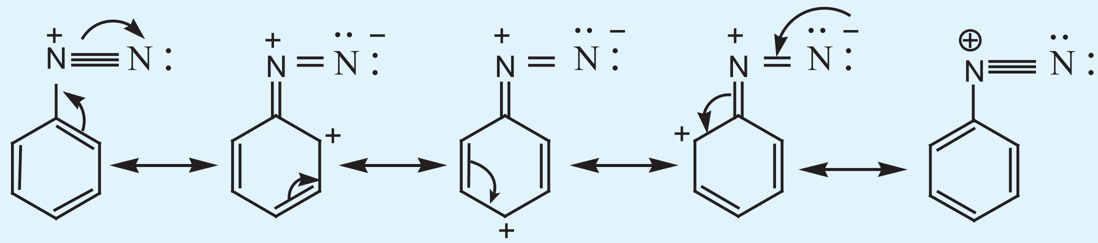
p – டொலுடீன் டையசோனியம் புரோமைடு



p – நைட்ரோபென்சீன் டையசோனியம்\ டெட்ரா புளூரோபோரேட்

13.3.2 உடனிசைவு அமைப்பு

அமீன் டையசோனியம் அயனியின் மீதான நேர்மின்சுமை பென்சீன் வளையம் முழுமைக்கும் விரவும் தன்மையை பெற்றிருப்பதால் அரீன்டையசோனியம் உப்புகள் நிலைப்புத் தன்மையைப் பெறுகின்றன.



பென்சீன் டைசோனியம் உப்பின் உடனிசைவு அமைப்புகள்

13.3.3 டையசோனியம் உப்புகளை தயாரிக்கும் முறைகள்

அனிலீன் பென்சின் டையசோனியம் குளோரைடைத் தரும் என்பதை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் ($NaNO_2$ + HCl கலவை 273Kல்) வினைபுரிந்து நாம் ஏற்கனவே கற்றறிந்துள்ளோம்.

13.3.4 இயற்பண்புகள்

- பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு, நிறமுற்ற படிக திண்மம்
- நீரில் நன்கு கரைகின்றன மேலும் குளிர்ந்த நீரில் நிலைப்புத்தன்மை உடையது எனினும் மித வெப்ப நீரில் வினைபுரிகிறது.
- இவைகளின் நீர்த்த கரைசல்கள் லிட்மஸ் உடன் நடுநிலைத் தன்மையை காட்டுகிறது. மேலும் அயனிகளாக காணப்படுவதால் மின்கடத்தும் தன்மையைப் பெற்றுள்ளது.
- பென்சீன்டையசோனியம் டெட்ராபுளூரோ போரேட் நீரில் கரைகிறது. மேலும் அறைவெப்பநிலையில் நிலைப்புத் தன்மை உடையது.

13.3.5 வேதி வினைகள்

பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு இருவகையான வேதி வினைகளைத் தருகிறது.

A. நைட்ரஜனை இழந்து நடைபெறும் பதிலீட்டு வினைகள்: இவ்வினைகளில், டையசோனியம் தொகுதியானது, X^-, CN^-, H^-, OH^- போன்ற கருக்கவர் பொருட்களால் பதிலீடு அடைகிறது.

B. டையசோ தொகுதி நீங்காதிருக்கும் வினைகள்: எ.கா இணைப்பு வினை

A. நைட்ரஜனை இழந்து நடைபெறும் பதிலீட்டு வினைகள்

1. ஹைட்ரஜனால் இடப்பெயர்ச்சி

ஹைபோபாஸ்பரஸ் அமிலம் அல்லது குப்ரஸ் அயனியின் முன்னிலையில் எத்தனால் போன்ற வலிமை குறை ஒடுக்கும் காரணிகளைக் கொண்டு பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடை

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 229 9/12/2019 12:27:15 PM

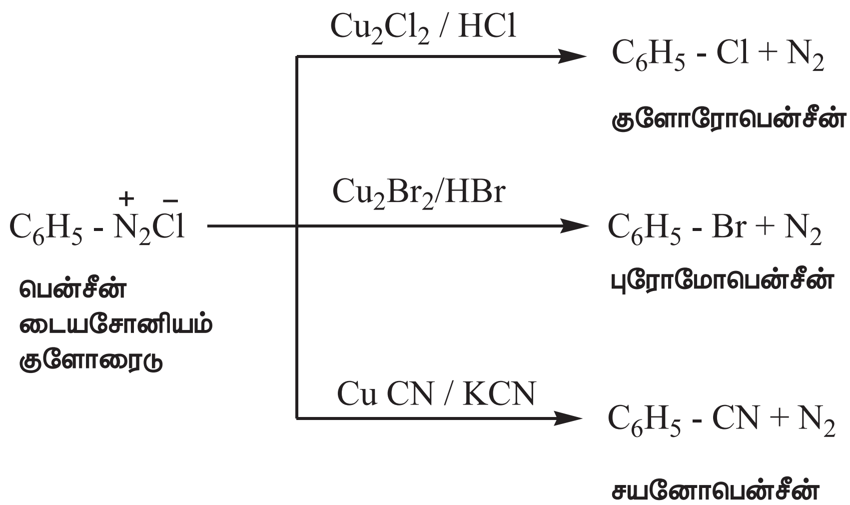
ஒடுக்கமடையச் செய்யும் போது பென்சீன் உருவாகிறது. இவ்வினை தனிஉறுப்பு சங்கிலி வினை வழிமுறைகயைப் பின்பற்றி நிகழ்கிறது.

$$C_6H_5-\overset{+}{N_2}Cl^- + H_3PO_2 + H_2O \xrightarrow{CuCl} C_6H_6 + H_3PO_3 + HCl + N_2\uparrow$$

$$C_6H_5-\overset{+}{N_2}Cl^- + CH_3CH_2OH \rightarrow C_6H_6 + N_2 + CH_3CHO + HCl$$

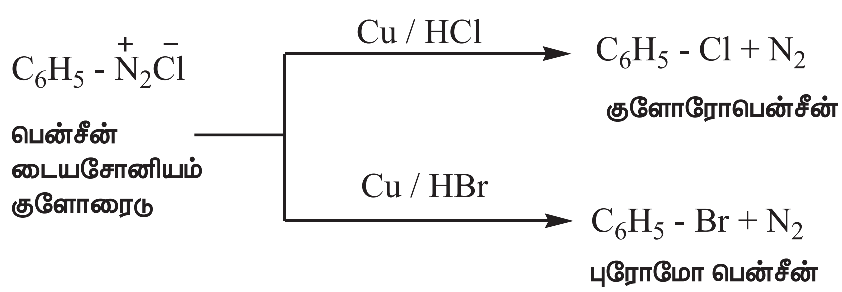
அ) சான்ட்மேயர் வினை

புதிதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடு மற்றும் குப்ரஸ் ஹாலைடு கரைசல்களை ஒன்றொடொன்று சேர்க்கும் போது, அரைல் ஹாலைடுகள் உருவாகின்றன. இவ்வினை சான்ட்மேயர் வினை என்றழைக்கப்படுகிறது. பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடை குப்ரஸ் சயனைடுடன் வினைபடுத்த, சயனோபென்சீன் உருவாகிறது.



ஆ) காட்டர்மான் வினை

பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடை, ஹைட்ரோ குளோரிக் / ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலம் மற்றும் காப்பர் தூளுடன் சேர்த்து வினைபடுத்துவதன் மூலமும் குளோரோ / புரோமோ அமீன்களைப் பெறலாம்.



காட்டர்மான் வினையைக் காட்டிலும் சான்ட்மேயர் வினையில் அதிக அளவு விளைபொருள் உருவாகிறது.

3. அயோடினால் பதிலீடு

பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடின் நீர்க்கரைசலை KI உடன் கொதிக்கவைக்கும் போது அயடோபென்சீன் உருவாகிறது.

$$C_6H_5-\overset{+}{N_2}Cl^- + KI \longrightarrow \underset{\text{அயடோபென்சீன்}}{C_6H_5I} + KCl + N_2$$

4. புளூரினால் பதிலீடு (Baltz – schiemann reaction)

பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடை புளூரோபோரிக் அமிலத்துடன் வினைபடுத்தும் போது, பென்சீன் டையசோனியம் டெட்ரா புளூரோ போரேட் வீழ்படிவாகிறது. இதனை வெப்பப்படுத்தும் போது சிதைவடைந்து புளூரோபென்சீனைத் தருகிறது.

$$C_6H_5 - \overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + HBF_4 \longrightarrow C_6H_5 - \overset{+}{N_2}\overset{-}{BF_4} \xrightarrow{\Delta} C_6H_5 - F + BF_3 + N_2$$

புளூரோபோரிக் அமிலம் | பென்சீன் டையசோனியம் டெட்ரா புளூரோபோரேட் | புளூரோபென்சீன்

5. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியால் பதிலீடு

அதிக அளவு கொதிக்கும் நீரில் பென்சீன்டையசோனியம் கரைசலை சேர்க்கும் போது பீனால் உருவாகிறது.

$$C_6H_5 - N_2Cl + H_2O \xrightarrow[283K]{\Delta} C_6H_5 - OH + N_2 + HCl$$

பீனால்

6. நைட்ரோ தொகுதியால் பதிலீடு

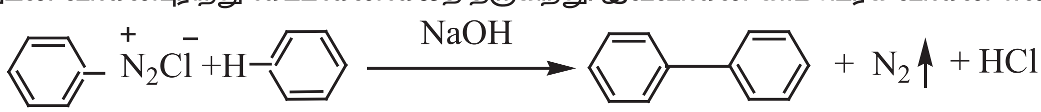
டையசோனியம் புளூரோபோரேட்டை காப்பர் முன்னிலையில் நீர்த்த சோடியம் நைட்ரைட் கரைசலுடன் சேர்த்து கொதிக்க வைக்கும் போது டையசோனியம் தொகுதியானது, $-NO_2$ தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது.

$$C_6H_5 - \overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + HBF_4 \longrightarrow C_6H_5 - \overset{+}{N_2}\overset{-}{BF_4} \xrightarrow[Cu,\ \Delta]{NaNO_2} C_6H_5 - NO_2 + N_2 + NaBF_4$$

புளூரோபோரிக் அமிலம் | நைட்ரோபென்சீன்

7. அரைல் தொகுதியால் பதிலீடு (காம்பெர்க் வினை)

சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு முன்னிலையில், பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடானது பென்சீனுடன் வினைபுரிந்து பைபீனைலைத் தருகிறது. இவ்வினை காம்பெர்க் வினை எனப்படும்.



பென்சீன் | பைபீனைல்

8. கார்பாக்சிலிக் தொகுதியால் பதிலீடு

டையசோனியம் புளூரோபோரேட்டை அசிட்டிக் அமிலத்துடன் வெப்பப்படுத்தும் போது பென்சாயிக் அமிலம் உருவாகிறது. அலிபாட்டிக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களை அரோமேட்டிக் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களாக மாற்றுவதற்கு இவ்வினை பயன்படுகிறது.

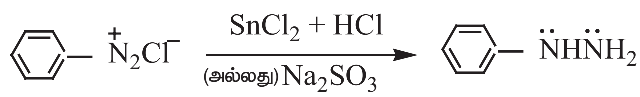
$$C_6H_5 - N_2BF_4 + CH_3 - COOH \longrightarrow C_6H_5 - COOH + BF_3 + CH_3F$$

பென்சீன் டையசோனியம் புளூரோ போரேட் | பென்சாயிக் அமிலம்

B. டையசோ தொகுதி நீங்காதிருக்கும் வினைகள்

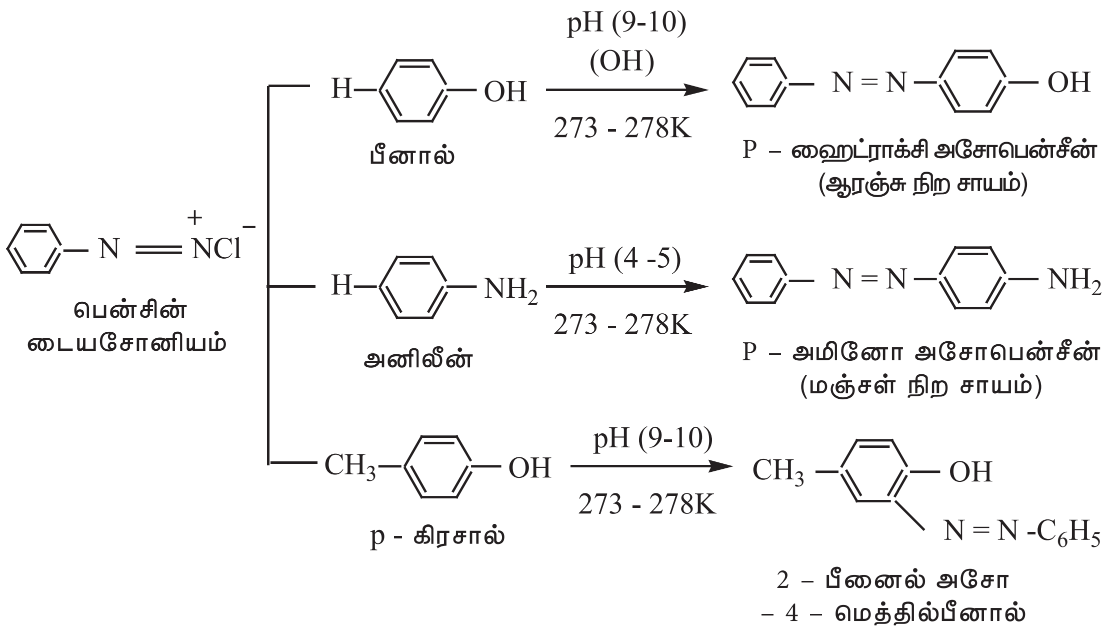
9. $SnCl_2$ / HCl, Zn தூள் / CH_3COOH, சோடியம் ஹைட்ரோசல்பைட், சோடியம் சல்பைட் போன்ற ஒடுக்கும் காரணிகள் பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடை பீனைல் ஹைட்ரசீனாக ஒடுக்கமடையச் செய்கிறது.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 231 9/12/2019 12:27:17 PM



10. இணைப்பு வினைகள்

எலக்ட்ரான் அடர்வினை அதிகமாகக் கொண்டுள்ள அனிலீன், பீனால் போன்ற அரோமேட்டிக் சேர்மங்களுடன் பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடுடன் வினைபுரிந்து பிரகாசமான நிறமுடைய அசோசேர்மங்களை உருவாக்குகிறது. பொதுவாக இணைப்பானது பாரா இடத்தில் நிகழ்கிறது. பாரா இடத்தில் வேறொரு தொகுதி இடம் பெற்றிருப்பின் இணைப்பு ஆர்தோ இடத்தில் நிகழும். $-\overset{+}{N_2}\,Cl^-$ க்கு பாரா இடத்தில் எலக்ட்ரான் விடுவிக்கும் இயல்புடைய ஒரு தொகுதி இடம் பெற்றிருப்பின் இணைப்பு வினைபுரியும் தன்மை அதிகரிக்கிறது.



நேரடி ஹேலஜனேற்றத்தின் மூலம் அரைல் புளுரைடுகள் மற்றும் அயோடைடுகளை தயாரிக்க இயலாது. மேலும் குளோரோ பென்சீனில் குளோரினுக்கு பதிலாக சயனோ தொகுதியை பதிலீடு அடையச் செய்யவும் இயலாது. அத்தகைய ஹேலோ, சயனோ, -OH, NO_2 போன்ற தொகுதிகளை உடைய சேர்மங்களை உருவாக்க பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடு ஒரு மிகச்சிறந்த வினைஇடைநிலைப் பொருளாகும். இணைப்பு வினையின் மூலம் பெறப்படும் டையசோ சேர்மங்கள் நிறமுடையவை. மேலும் சாயங்களாகப் பயன்படுகின்றன.

13.4 சயனைடுகள் மற்றும் ஐசோசயனைடுகள்

13.4.1 அறிமுகம்

இவைகள் ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்தின் (HCN) பெறுதிகளாகும். மேலும் பின்வரும் இரு இயங்கு சமநிலை மாற்றியங்களில் காணப்படுகிறது.

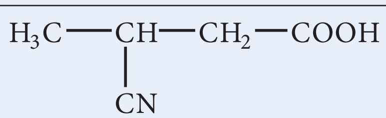
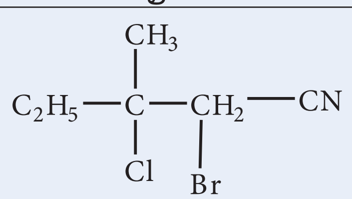
$$H - C \equiv N \rightleftharpoons H - N \equiv C$$

ஹைட்ரரோசயனிக் அமிலம்   ஹைட்ரஜன் ஐசோசயனைடு

இரு வகையான ஆல்கைல் பெறுதிகளை உருவாக்கலாம். ஹைட்ரஜன் சயனைடில் உள்ள H – அணுவை ஆல்கைல் தொகுதியால் பதிலீடு செய்வதால் உருவாவது ஆல்கைல் சயனைடுகள் $(R\text{-}C \equiv N)$. என அறியப்படுகின்றன. மேலும் ஹைட்ரஜன் ஐசோ சயனைடில் உள்ள H – அணுவானது பதிலீடு செய்யப்படின் உருவாவது ஆல்கைல் ஐசோசயனைடுகள் $(R\text{-}N \equiv C)$ எனப்படுகின்றன.

IUPAC பெயரிடும் முறையில், ஆல்கைல் சயனைடுகள் ஆல்கேன் நைட்ரைல்கள் எனவும் அரைல் சயனைடுகள் அரீன் கார்போநைட்ரைல்கள் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

அட்டவணை : சயனைடுகளுக்கு பெயரிடுதல்

சேர்மம் (பொதுவான பெயர் அமைப்பு வாய்ப்பாடு, IUPAC பெயர்)	IUPAC பெயர்			
	முன்னொட்டு இட அமைவு எண்ணுடன்	மூல வார்த்தை	முதன்மை பின்னொட்டு	இரண்டாம் நிலை பின்னொட்டு
அசிட்டோ நைட்ரைல் CH_3-CN ஈத்தேன் நைட்ரைல்	–	ஈத்	ஏன்	நைட்ரைல்
புரப்பியனோ நைட்ரைல் CH_3CH_2-CN புரப்பேன் நைட்ரைல்	–	புரப்	ஏன்	நைட்ரைல்
பியூட்ரோநைட்ரைல் $CH_3CH_2CH_2$-CN பியூட்டேன் நைட்ரைல்	–	பியூட்	ஏன்	நைட்ரைல்
ஐசோபியூட்ரோ நைட்ரைல் CH_3-CH-CN | CH_3 2 ,மெத்தில் ,புரப்பேன் நைட்ரைல்	2 – மெத்தில்	புரப்	ஏன்	நைட்ரைல்
பென்சோ நைட்ரைல் C_6H_5-CN பென்சீன் கார்போநைட்ரைல்	–	பென்சீன்	கார்போ	நைட்ரைல்
 3 – சயனோ பியூட்டனாயிக் அமிலம்	3– சயனோ	பியூட்	அன்	ஆயிக் அமிலம்
 2–புரோமோ – 3 – குளோரோ 3– மெத்தில் பென்டேன் நைட்ரைல்	3 – புரோமோ 3– குளோரோ 3– மெத்தில்	பென்ட்	ஏன்	நைட்ரைல்

13.4.2 சயனைடுகளைத் தயாரிக்கும் முறைகள்

1. ஆல்கைல் ஹாலைடுகளிலிருந்து பெறுதல்

ஆல்கைல் ஹாலைடுகளை NaCN (அல்லது) KCN கரைசலுடன் வினைபடுத்தும் போது, ஆல்கைல் சயனைடுகள் உருவாகின்றன. இவ்வினையில் ஒரு புதிய கார்பன் – கார்பன் பிணைப்பு உருவாகிறது.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 233 9/12/2019 12:27:19 PM

எடுத்துக்காட்டு

$$KCN + CH_3CH_2-Br \longrightarrow CH_3CH_2-CN + KBr$$

எத்தில் புரோமைடு புரப்பேன் நைட்ரைல்

இம்முறையில் அரைல்சயனைடை தயாரிக்க இயலாது. கருக்கவர் பொருள் பதிலீட்டு வினைகளில் அவைகளின் குறைவான வினைபுரியும் தன்மையே இதற்கு காரணமாகும். அரைல் சயனைடுகள் சான்ட்மேயர் வினை மூலம் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

2. ஓரிணைய அமைடுகள் மற்றும் ஆல்டாக்சைம்களை P_2O_5 உடன் சேர்த்து நீர்கற்றுதல்.

$$CH_3-CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} CH_3-CN \qquad CH_3-CH{=}NOH \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} CH_3-CN$$

அசிட்டமைடு ஈத்தேன் நைட்ரைல் அசிட்டால்டாக்சைம்

3. P_2O_5 உடன் அம்மோனியம் கார்பாக்சிலேட் நீரகற்றம்

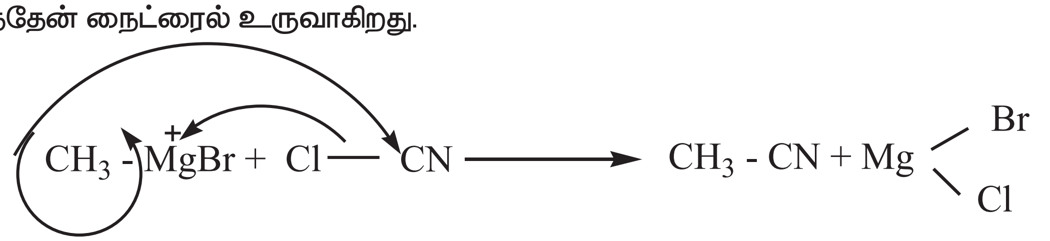
$$CH_3-COONH_4 \xrightarrow[\triangle]{P_2O_5} CH_3-CN + 2H_2O$$

அம்மோனியம் அசிட்டேட் **ஈத்தேன் நைட்ரைல்**

ஆல்கைல் சயனைடுகளை அதிக அளவில் தயாரிக்க இம்முறை பயன்படுகிறது.

4. கிரிக்னார்டு வினைபொருளிலிருந்து பெறுதல்

மெத்தில் மெக்னீசியம் புரோமைடை சயனோஜன் குளோரைடுடன் (Cl - CN) வினைபடுத்தும் போது ஈத்தேன் நைட்ரைல் உருவாகிறது.



மெத்தில் மெக்னீசியம் புரோமைடு **ஈத்தேன் நைட்ரைல்**

13.4.3 சயனைடுகளின் பண்புகள்

இயற்பண்புகள்

பதினான்கு கார்பன் அணுக்கள் வரை கொண்டுள்ள சேர்மங்கள் நிறமற்ற குறிப்பிடத்தகுந்த இனிப்பு மணமுடைய திரவங்களாகும். உயர் கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்கள் படிக திண்மங்களாகும். இவைகள் நீரில் ஓரளவிற்கு கரைகின்றன. ஆனால் கரிம கரைப்பான்களில் நன்கு கரைகின்றன. இவைகள் நச்சுத் தன்மையுடையது.

ஒத்த அசிட்டைலீன்களுடன் ஒப்பிடும் போது, இவைகள் அதிக கொதிநிலையைக் கொண்டுள்ளன. ஏனெனில் இவைகள் அதிக இருமுனை திருப்புத்திறன் மதிப்பைக் கொண்டுள்ளன.

13.4.4 வேதிப் பண்புகள்

1. நீராற்பகுப்பு

காரம் அல்லது நீர்த்த கரிம அமிலங்களுடன் வெப்பப்படுத்தும் போது, சயனைடுகள் நீராற்பகுப்படைந்து கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களைத் தருகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 234 9/12/2019 12:27:20 PM

$$CH_3-CN + H_2O \xrightarrow{H_2O_2\,/\,OH^-} CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{2H_2O\,/\,H^+} CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH$$

ஈத்தேன்நைட்ரைல் — பகுதி நீராற் பகுப்பு — அசிட்டமைடு — முழுமையான நீராற்பகுப்பு — அசிட்டிக் அமிலம்

2. ஒடுக்கம்

$LiAlH_4$ அல்லது Ni / H_2 கொண்டு ஆல்கைல் சயனைடுகளை ஒடுக்கமடையச் செய்யும் போது ஓரிணைய அமீன்கள் உருவாகின்றன.

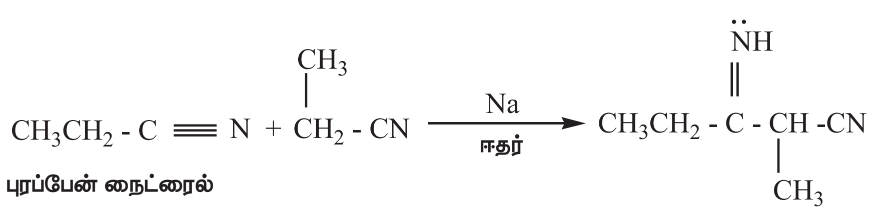
$$CH_3-CN + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_2-NH_2$$

ஈத்தேன் நைட்ரைல் — **எத்தனமைன்**

3. குறுக்கவினை

அ. தோர்ப் (Thorpe) நைட்ரைல் குறுக்க வினை

$\alpha-H$ அணுவைக் கொண்டுள்ள இரு மூலக்கூறு ஆல்கைல் நைட்ரைல்கள் சோடியம் / ஈதர் முன்னிலையில் சுய குறுக்கமடைந்து இமினோ நைட்ரைலைத் தருகின்றது.



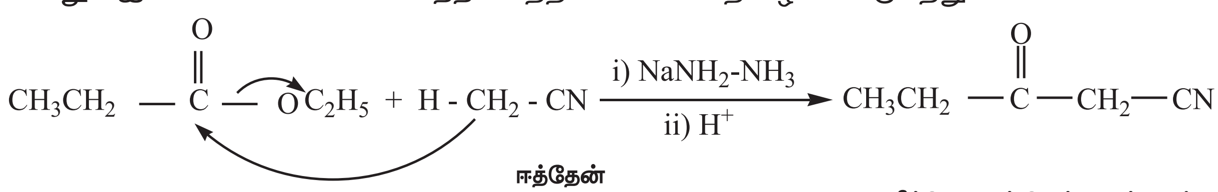
புரப்பேன் நைட்ரைல்

3 – இமினோ – 2 – மெத்தில் பென்டேன்நைட்ரைல்

ஆ. α ஹைட்ரஜனைக் கொண்டுள்ள நைட்ரைல்கள் எஸ்டர்களுடன் ஈதரில் உள்ள சோடமைடு முன்னிலையில் குறுக்க வினைக்கு உட்பட்டு கீட்டோநைட்ரைல்களைத் தருகின்றது. இவ்வினை லெவைன் மற்றும் ஹௌசர் "Levine and Hauser" அசிட்டை லேற்ற வினை என அழைக்கப்படகிறது.

ஈத்தாக்சி தொகுதியானது (OC_2H_5) மீத்தைல் நைட்ரைல் $(-CH_2CN)$ தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படுதலை இவ்வினை உள்ளடக்கியது.

மேலும் இவ்வினை சயனோ மெத்திலேற்றவினை என்றழைக்கப்படுகிறது.



ஈத்தைல் புரப்பியோனேட் — ஈத்தேன் நைட்ரைல் — 3 – கீட்டோபென்டேன்நைட்ரைல்

13.4.5 ஆல்கைல் ஐசோசயனைடுகள் (கார்பைலமீன்கள்)

ஐசோசயனைடுகளுக்கு பெயரிடுதல்

இவைகள் ஆல்கைல் ஐசோசயனைடுகள் என்ற பொதுப்பெயரால் அழைக்கப்படுகின்றன. IUPAC முறையில் ஆல்கைல் கார்பைலமீன்கள் என பெயரிடப்படுகின்றன.

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 235 9/12/2019 12:27:21 PM

அட்டவணை : ஆல்கைல் ஐசோசயனைடுகளுக்கு பெயரிடுதல்

அமைப்பு வாய்பாடு	பொதுப் பெயர்	IUPAC பெயர்
$CH_3 — NC$	மெத்தில் ஐசோசயனைடு	மெத்தில் கார்பைலமீன்
$CH_3CH_2 — NC$	எத்தில் ஐசோசயனைடு	எத்தில் கார்பைலமீன்
$CH_3CH_2CH_2 — NC$	புரப்பைல் ஐசோசயனைடு	புரப்பைல் கார்பைலமீன்
$C_6H_5 — NC$	பீனைல் ஐசோசயனைடு	பீனைல் கார்பைலமீன்

13.4.6 ஐசோ சயனைடுகளைத் தயாரித்தல்

1. ஓரிணைய அமீன்களிலிருந்து தயாரித்தல் (கார்பைலமீன் வினை)

அலிபாட்டிக் / அரோமேட்டிக் அமீன்களை KOH முன்னிலையில் $CHCl_3$ உடன் வினைப்படுத்த கார்பைலமீன் உருவாகிறது.

$$\underset{\text{மெத்தில் அமீன்}}{CH_3—NH_2} + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow \underset{\text{மெத்தில் ஐசோசயனைடு}}{CH_3 — N \rightleftharpoons C} + 3KCl + 3H_2O$$

$$\underset{\text{அனிலீன்}}{C_6H_5—NH_2} + CH\,Cl_3 + 3KOH \longrightarrow \underset{\text{பீனைல் ஐசோசயனைடு}}{C_6H_5 — N \rightleftharpoons C} + 3KCl + 3H_2O$$

2. ஆல்கைல் ஹாலைடுகளிலிருந்து தயாரித்தல்

எத்தில் புரோமைடை எத்தனால் கலந்த AgCN உடன் வினைபடுத்தும் போது மெத்தில் சயனைடு இவ்வினையின் குறைந்த அளவு உருவாகும் விளைபொருளாகும்.

$$\underset{\text{எத்தில்புரோமைடு}}{CH_3CH_2 — Br} + AgCN \xrightarrow[\text{வெப்பம்}]{C_2H_5OH} \underset{\text{எத்தில் ஐசோசயனைடு}}{CH_3CH_2 - NC} + AgBr$$

3. N – ஆல்கைல் பார்மமைடிலிருந்து தயாரித்தல் பிரிடீனில் உள்ள $POCl_3$ உடன் வினை

$$\underset{\text{N - மெத்தில் பார்மமைடு}}{CH_3 — NH — \overset{\overset{O}{\|}}{C} — H} \xrightarrow[\text{(பிரிடீன்)}]{POCl_3} \underset{\text{மெத்தில் ஐசோசயனைடு}}{CH_3 — N \rightleftharpoons C} + H_2O$$

13.4.7 ஐசோசயனைடுகளின் பண்புகள்

இயற்பண்புகள்

- இவைகள் நிறமற்றவை, விரும்பத்தகாத மணமுடைய ஆவியாகும் நீர்மங்கள். மேலும் சயனைடுகளைக் காட்டிலும் அதிக நச்சுத் தன்மையுடையவை.
- நீரில் குறைந்த அளவே கரைகின்றன ஆனால் கரிமக் கரைப்பான்களில் நன்கு கரைகின்றன.
- ஆல்கைல் சயனைடுகளைக் காட்டிலும் ஒப்பீட்டளவில் குறைவான முனைவுத் தன்மை உடையவை. எனவே சயனைடுகளைக் காட்டிலும் இவைகளின் கொதிநிலை மற்றும் உருகுநிலை குறைவு.

13.4.8 வேதிப்பண்புகள்

1. நீராற்பகுப்பு

ஆல்கைல் சயனைடுகள் காரங்களால் நீராற்பகுப்பு அடைவதில்லை. எனினும் நீர்த்த கனிம அமிலங்களால் நீராற் பகுப்படைந்து ஓரிணைய அமீன்கள் மற்றும் பார்மிக் அமிலத்தைத் தருகிறது.

$$CH_3-NC + 2H_2O \xrightarrow{\text{அமிலம்}} CH_3-NH_2 + HCOOH$$

மெத்தில் ஐசோசயனைடு — மெத்தில்அமீன் — பார்மிக் அமிலம்

2. ஒடுக்கம்

வினைவேக மாற்றி அல்லது பிறவி நிலை ஹைட்ரஜனால் ஒடுக்கமடையச் செய்யும் போது, இவைகள் ஈரிணைய அமீன்களைத் தருகின்றன.

$$CH_3-NC + 4[H] \xrightarrow[\text{(or) } Ni / H_2]{Na / C_2H_5OH} CH_3-NH-CH_3$$

மெத்தில் ஐசோசயனைடு — டைமெத்தில் அமீன்

3. மாற்றியமாதல்

ஆல்கைல் ஐசோசயனைடுகளை 250^0C வெப்பநிலையில் வெப்பப்படுத்தும் போது, அவைகள் அதிக நிலைப்புத்தன்மையுடைய மாற்றிய சயனைடுகளைத் தருகின்றன.

$$CH_3-N \rightleftarrows C \xrightarrow[250^0C]{\text{வெப்பம்}} CH_3-C \equiv N:$$

மெத்தில் ஐசோசயனைடு — மெத்தில் சயனைடு

4. சேர்க்கை வினை

ஆல்கைல் ஐசோசயனைடுகள், ஹேலஜன், சல்பர் மற்றும் ஆக்சிஜனுடன் சேர்க்கை வினை புரிந்து சேர்க்கை சேர்மங்களை உருவாக்குகின்றன.

a) $R-N \rightleftarrows C + X_2 \longrightarrow R-\ddot{N}=CX_2$

b) $R-N \rightleftarrows C + S \longrightarrow R-\ddot{N}=C=S$

ஆல்கைல் ஐசோதயோசயனேட்

c) $R-N \rightleftarrows C + O \xrightarrow[\text{(or) } O_3]{2HgO} R-\ddot{N}=C=O + Hg_2O$

ஆல்கைல் ஐசோசயனேட்

13.4.9 கரிமநைட்ரஜன் சேர்மங்களின் பயன்கள்

நைட்ரோ ஆல்கேன்கள்

1. நைட்ரோ மீத்தேன் கார்களின் எரிபொருளாக பயன்படுகிறது.
2. குளோரோபிக்ரின் (CCl_3NO_2) பூச்சிக்கொல்லியாகப் பயன்படுகிறது.
3. எரிபொருளுடன் சேர்க்கப்படும் பொருளாக நைட்ரோ ஈத்தேன் பயன்படுகிறது. மேலும் பலபடிகள், செல்லுலோஸ் எஸ்டர், தொகுப்பு இரப்பர் மற்றும் சாயங்களுக்கு கரைப்பானாக பயன்படுகிறது.
4. ஆல்கஹாலில் உள்ள 4% ஈத்தைல் நைட்ரைல் கரைசல் ஆனது சிறுநீர்வெளியேற்றியாக (diuretic) பயன்படுகிறது.

நைட்ரோபென்சீன்

1. மோட்டார்கள் மற்றும் இயந்திரங்களில் பயன்படுத்தப்படும் இளக்கி எண்ணெய்கள் தயாரிக்க நைட்ரோபென்சீன் பயன்படுகிறது.
2. சாயங்கள், மருந்துகள், பூச்சிக்கொல்லிகள், தொகுப்பு இரப்பர்கள், அனிலீன் மற்றும் TNT, TNB போன்ற வெடிபொருட்கள் தயாரிப்பில் பயன்படுகிறது.

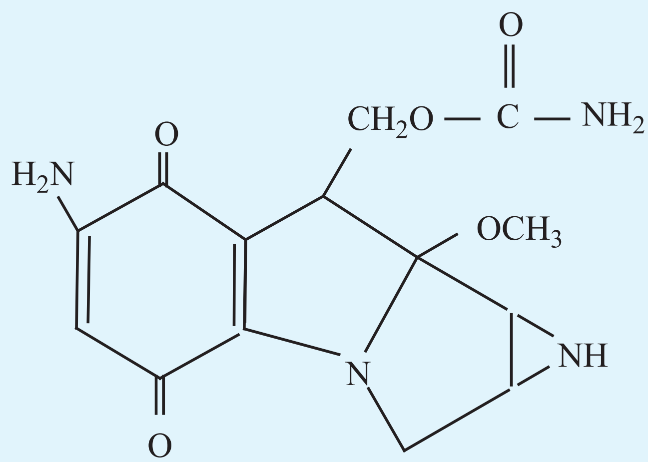
சயனைடுகள் மற்றும் ஐசோசயனைடுகள்

1. அமிலங்கள், அமைடுகள், எஸ்டர்கள், அமீன்கள் போன்ற பல்வேறு கரிமச் சேர்மங்கள் தயாரிப்பில் ஆல்கைல் சயனைடுகள் முக்கியமான வினை இடைநிலை பொருட்களாகும்.
2. ஜவுளி தொழிற்சாலைகளில் நைட்ரைல் இரப்பர்கள் தயாரிப்பில் பயன்படுகிறது. மேலும் கரைப்பானாக குறிப்பாக, வாசனை திரவிய தொழிற்சாலைகளில் பயன்படுகிறது.

தங்களுக்குத் தெரியுமா?

புற்றுநோய் மருந்து

மைட்டோமைசின் C, புற்றுநோய் எதிர்ப்புக் காரணியானது வயிறு மற்றும் குடல் பகுதிகளில் ஏற்படும் புற்றுநோய் சிகிச்சையில் பயன்படுகிறது. இதில் அசிரிடின் வளையம் காணப்படுகிறது. அசிரிடின் வினை செயல் தொகுதியானது DNA ஆல் மருந்து சிதைவடைதலில் பங்கேற்கிறது. இதன் விளைவாக புற்றுநோய் செல்கள் இறக்கின்றன.



மைட்டோமைசின்

மதிப்பீடு

சரியான விடையை தேர்ந்தெடுத்து எழுதுக.

1. பின்வருவனவற்றுள் எந்த வினைக் காரணி நைட்ரோ பென்சீனை அனிலீனாக மாற்றுகிறது.

   அ) Sn / HCl ஆ) ZnHg / NaOH இ) $LiAlH_4$ ஈ) இவை அனைத்தும்

2. பின்வரும் எந்த முறையில் அனிலீனை தயாரிக்க முடியாது?

   அ) Br_2 / NaOH உடன் பென்சமைடின் இறக்க வினை

   ஆ) குளோரோபென்சீனுடன் பொட்டாசியம் தாலிமைடை வினைப்படுத்தி பிறகு NaOH கரைசலுடன் நீராற்பகுப்பது

   இ) பீனைல் சயனைடை அமிலக் கரைசலுடன நீராற்பகுத்தல்

   ஈ) நைட்ரோ பென்சீனை Sn / HCl உடன் ஒடுக்குதல்.

3. பின்வருவனவற்றுள் எது ஹாப்மன் புரோமைடு வினைக்கு உட்படாது

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 238 9/12/2019 12:27:27 PM

அ) $CH_3CONHCH_3$ ஆ) $CH_3CH_2CONH_2$

இ) CH_3CONH_2 ஈ) $C_6H_5CONH_2$

4. கூற்று : KOH மற்றும் புரோமினுடன் அசிட்டமைடு வினைப்பட்டு அசிட்டிக் அமிலத்தை கொடுக்கிறது.

காரணம் : அசிட்டமைடு நீராற்பகுத்தலில் புரோமின் வினையூக்கியாக செயல்படுகிறது.

அ) கூற்று மற்றும் காரணம் இரண்டும் சரி. மேலும் காரணம், கூற்றுக்கான சரியான விளக்கமாகும்.

ஆ) கூற்று மற்றும் காரணம் இரண்டும் சரி. ஆனால் காரணம் கூற்றுக்கான சரியான விளக்கமல்ல.

இ) கூற்று சரி ஆனால் காரணம் தவறு

ஈ) கூற்று மற்றும் காரணம் இரண்டும் சரி.

5. $CH_3CH_2Br \xrightarrow[\Delta]{aq\ NaOH} A \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4/H^+} B \xrightarrow[\Delta]{NH_3} C \xrightarrow{Br_2/NaOH} D$ 'D' is

அ) புரோமோ மீத்தேன் ஆ) α - புரோமோசோடியம் அசிட்டேட்

இ) மெத்தனமீன் ஈ) அசிட்டமைடு

Z9Q6M6

6. பின்வரும் நைட்ரோ சேர்மங்களில் எது நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரியாது

அ) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NO_2$ ஆ) $(CH_3)_2CH - CH_2NO_2$

இ) $(CH_3)_3C\ NO_2$ ஈ) $CH_3-C(=O)-CH(CH_3)-NO_2$

7. அனிலீன் + பென்சோயில் குளோரைடு $\xrightarrow{NaOH} C_6H_5\text{-}NH\text{-}COC_6H_5$ இந்த வினையானது

அ) ஃப்ரீடல் கிராப்ட் வினை ஆ) HVZ வினை

இ) ஸ்காட்டன் பௌமான் வினை ஈ) இவற்றில் எதுவுமில்லை

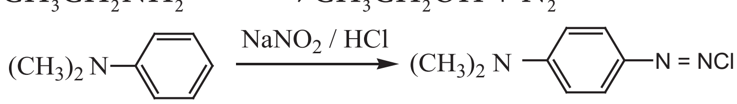
8. ஓரிணைய அமீன்கள் ஆல்டிஹைடுகளுடன் வினைபுரிந்து கொடுக்கும் விளைபொருள் (NEET)

அ) கார்பாக்சிலிக் அமிலம் ஆ) அரோமேட்டிக் அமிலம்

இ) ஷிப் – காரம் ஈ) கீட்டோன்

9. பின்வரும் வினைகளில் தவறானது எது?

அ) $CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_3CH_2OH + N_2$

ஆ) 

இ) $CH_3CONH_2 \xrightarrow{Br_2/NaOH} CH_3NH_2$ ஈ) இவற்றுள் எதுவுமில்லை

10. அனிலீனாது அசிட்டிக் அமில நீரிலியுடன் வினைப்பட்டு கொடுக்கும் விளைபொருள்

அ) o – அமினோ அசிட்டோ பீனோன் ஆ) m-அமினோ அசிட்டோ பீனோன்

இ) p – அமினோ அசிட்டோ பீனோன் ஈ) அசிட்டனிலைடு

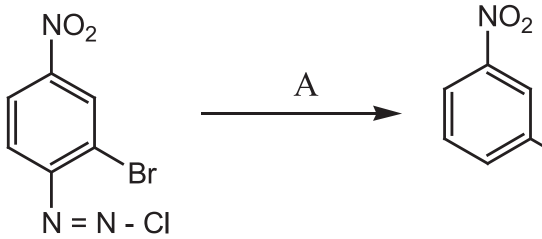
11. மெத்தில் தொகுதி பதிலீடு செய்யப்பட்ட அமீன்களின் நீர்க்கரைசலில் காரத்தன்மை வலிமை வரிசை

அ) $N(CH_3)_3 > N(CH_3)_2H > N(CH_3)H_2 > NH_3$

ஆ) $N(CH_3)H_2 > N(CH_3)_2H > N(CH_3)_3 > NH_3$

இ) $NH_3 > N(CH_3)H_2 > N(CH_3)_2H > N(CH_3)_3$

ஈ) $N(CH_3)_2H > N(CH_3)H_2 > N(CH_3)_3 > NH_3$

12. 

'A' என்பது (NEET)

அ) H_3PO_2 and H_2O ஆ) H^+ / H_2O

இ) $HgSO_4 / H_2SO_4$ ஈ) Cu_2Cl_2

13. $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe / Hcl} A \xrightarrow[273K]{NaNO_2 / HCl} B \xrightarrow[283K]{H_2O} C$ 'C' is

அ) $C_6H_5 - OH$ ஆ) $C_6H_5 - CH_2OH$

இ) $C_6H_5 - CHO$ ஈ) $C_6H_5NH_2$

14. நைட்ரோபென்சீன் ஆனது அடர் HNO_3 / H_2SO_4 உடன் 80-100°C ல் வினைபுரிந்து கொடுக்கும் விளைபொருள் எது?

அ) 1,4 – டைநைட்ரோபென்சீன் ஆ) 2,4,6 – ட்ரைநைட்ரோ பென்சீன்

இ) 1,2 – டைநைட்ரோ பென்சீன் ஈ) 1,3 – டைநைட்ரோ பென்சீன்

15. $C_5H_{13}N$ என்ற மூலக்கூறுவாய்பாடுடைய சேர்மம் HNO_2 உடன் வினைப்பட்டு ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய சேர்மத்தை கொடுக்கிறது எனில் அச்சேர்மம்

அ) பென்டன் – 1– அமீன் ஆ) பென்டன் – 2– அமீன்

இ) N,N – டைமெத்தில் புரப்பன் – 2– அமீன் ஈ) N – மெத்தில் பியூட்டன் – 2 – அமீன்

16. ஈரிணைய நைட்ரோ ஆல்கேன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து கொடுப்பது

அ) சிவப்பு நிற கரைசல் ஆ) நீல நிற கரைசல் இ) பச்சை நிற கரைசல் ஈ) மஞ்சள் நிற கரைசல்

17. பின்வரும் அமீன்களில் அசிட்டைலேற்ற வினைக்கு உட்படாதது எது?

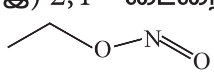
அ) மூவிணைய பியூட்டைலமீன் ஆ) எத்தில் அமீன்

இ) டைஎத்தில் அமீன் ஈ) ட்ரை எத்தில் அமீன்

18. பின்வருவனவற்றுள் எது அதிக காரத்தன்மையுடையது?

அ) 2,4 – டை குளோரோ அனிலீன் ஆ) 2,4 – டை மெத்தில் அனிலீன்

இ) 2,4 – டைநைட்ரோ அனிலீன் ஈ) 2,4 – டைபுரோமோ அனிலீன்

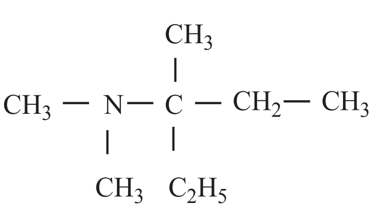
19. 

என்ற சேர்மம் Sn / HCl ஆல் ஒடுக்கமடைந்து கொடுக்கும் விளைபொருட்கள்

அ) எத்தனால், ஹைட்ராக்சிலமீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு

ஆ) எத்தனால், அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு

இ) எத்தனால், NH_2OH. ஈ) $C_3H_5NH_2$, H_2O

20. 

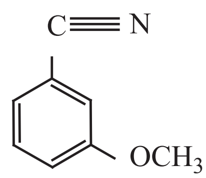
என்ற சேர்மத்தின் IUPAC பெயர்

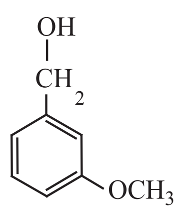
அ) 3 – டைமெத்தில் அமினோ – 3 – மெத்தில் பென்டேன்

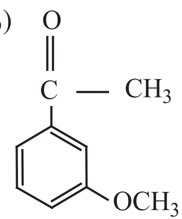
ஆ) 3 (N,N – ட்ரை எத்தில்) – 3- அமினோ பென்டேன்

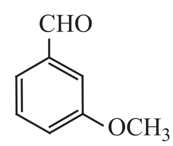
இ) 3 – N,N – ட்ரை மெத்தில் பென்டமீன்

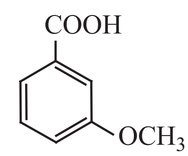
ஈ) 3 – (N,N – டைமெத்தில் அமினோ) – 3- மெத்தில் பென்டேன்

21.  + $CH_3MgBr \xrightarrow{H_3O^+}$ P வினையின் விளைபொருள் (p) என்பது

அ) 

ஆ) 

இ) 

ஈ) 

22. பென்சோயிக் அமிலத்தின் அம்மோனியம் உப்பை P_2O_5 உடன் நன்கு வெப்பப்படுத்தி கிடைக்கும் விளை பொருளை ஒடுக்கமடைடியச் செய்து அதனை $NaNO_2$ / HCl உடன் குறைந்த வெப்பநிலையில் வெப்பப்படுத்தும் போது இறுதியில் கிடைக்கும் விளைபொருள்

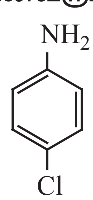
அ) பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடு

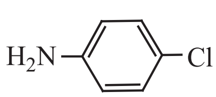
ஆ) பென்சைல் ஆல்கஹால்

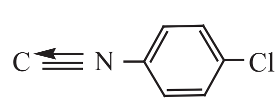
இ) பீனால்

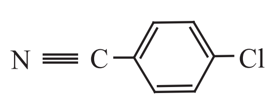
ஈ) நைட்ரசோபென்சீன்

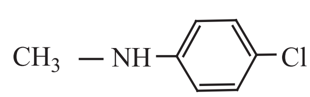
23. பின்வரும் வினைவரிசையில் X கண்டறிக.

 $\xrightarrow[KOH]{CHCl_3}$ (Y) $\xrightarrow[(300K)]{HCl}$ × + மெத்தனாயிக் அமிலம்

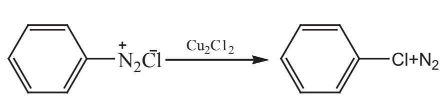
அ) 

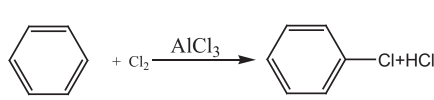
ஆ) 

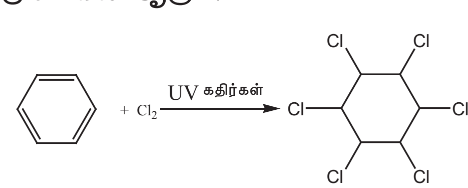
இ) 

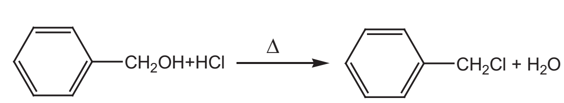
ஈ) 

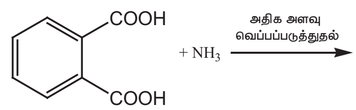
24. பின்வருவனவற்றுள் எது எலக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை ஆகும்.

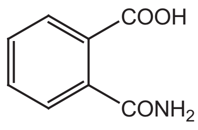
அ) 

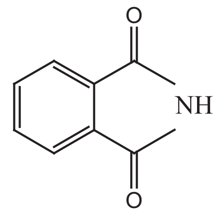
ஆ) 

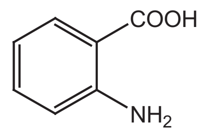
இ) 

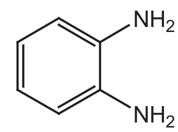
ஈ) 

25. பின்வரும் வினையில் முதன்மை விளைபொருள் 

அ) 

ஆ) 

இ) 

ஈ) 

சுருக்கமான விடையளி

1. $C_4H_9NO_2$ என மூலக்கூறு வாய்பாட்டில் அமையும் அனைத்து மாற்றியங்களையும் எழுது, IUPAC பெயரிடுக.

2. CH_3NO_2 வாய்பாட்டிற்கு இரண்டு மாற்றியங்கள் உள்ளன. இவ்விரண்டையும் எவ்வாறு வேறுபடுத்துவாய்?

3. பின்வருவனவற்றுள் என்ன நிகழும்
   i. 2 – நைட்ரோ புரப்பேனை HCl உடன் கொதிக்க வைக்கும் போது
   ii. நைட்ரோ பென்சீன் வலிமையான அமில ஊடகத்தில் மின்னாற் ஒடுக்குதல்
   iii. மூவிணைய பியூட்டைலமீனை $KMnO_4$ உடன் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தல்
   iv. அசிட்டோன் ஆக்சைமை ட்ரைபுளுரோ பெராக்சி அசிட்டிக் அமிலம் கொண்டு ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தல்

4. நைட்ரோ பென்சீனை பின்வரும் சேர்மங்களாக எவ்வாறு மாற்றுவாய்
   i. 1,3,5 - ட்ரைநைட்ரோபென்சீன்
   ii. ஆர்த்தோ மற்றும் பாரா நைட்ரோ பீனால்
   iii. m – நைட்ரோ அனிலீன்
   iv. அசாக்சி பென்சீன்
   v. ஹைட்ரசோ பென்சீன்
   vi. N – பினைல்ஹைட்ராக்சிலமீன்
   vii. அனிலீன்

5. பின்வரும் வினைவரிசையில் உள்ள A,B மற்றும் C ஆகிய சேர்மங்களை கண்டறிக

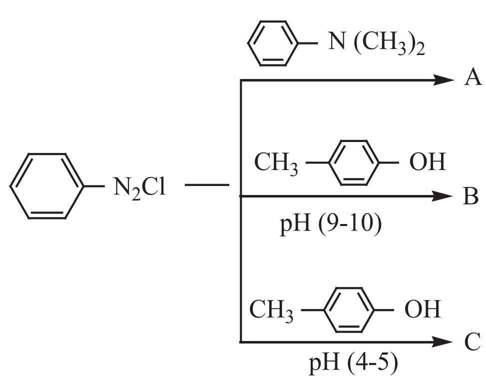
i) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} A \xrightarrow[273K]{HNO_2} B \xrightarrow{C_6H_5OH} C$

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

iii) $CH_3CH_2I \xrightarrow{NaCN} A \xrightarrow[\text{பகுதியளவு நீராற்பகுத்தல்}]{OH^-} B \xrightarrow{NaOH + Br_2} C$

iv) $CH_3NH_2 \xrightarrow{CH_3\ Br} A \xrightarrow{CH_3COCl} B \xrightarrow{B_2H_6} C$

v) $C_6H_5NH_2 \xrightarrow[\text{பிரிடீன்}]{(CH_3CO)_2O} A \xrightarrow[H_2SO_4, 288K]{HNO_3} B \xrightarrow{H_2O / H^+} C$

vi) 

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 242 9/12/2019 12:27:38 PM

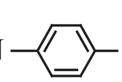
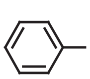
vii) $CH_3CH_2NC \xrightarrow{HgO} A \xrightarrow{H_2O} B \xrightarrow[ii)H_2O]{i)NaNO_2 / HCl}$

6. சிறு குறிப்பு வரைக

i.	ஹாப்மன் புரோமமைடு வினை	ii.	அமோனியாவால் பகுப்பு
iii.	காப்ரியல் தாலிமைடு தொகுப்பு	iv.	ஸ்காட்டன் – பௌமான் வினை
v.	கார்பைலமீன் வினை	vi.	கடுகு எண்ணெய் வினை
vii.	இணைப்பு வினை	viii.	டையசோஆக்கல் வினை
ix.	காம்பெர்க் வினை		

7. ஓரிணைய, ஈரிணைய, மூவிணைய அமீன்களை எவ்வாறு வேறுபடுத்தி அறிவாய்?

8. பின்வருவனவற்றிற்கு காரணம் கூறு
   i. அனிலீன் பிரீடல் கிராப்ட் வினைக்கு உட்படுவதில்லை
   ii. அலிபாட்டிக் அமீன்களைவிட அரோமேட்டிக் அமீன்களின் டையசோனியம் உப்புகள் அதிக நிலைப்புத் தன்மை கொண்டது.
   iii. அனிலீனின் pK_b மதிப்பு மெத்திலமீனை விட அதிகம்
   iv. காப்ரியல் தாலிமைடு தொகுப்பு வினை ஓரிணைய அமீன்களை தொகுப்பதற்கானது.
   v. எத்தில்மீன் நீரில் கரையும் ஆனால் அனிலீன் கரையாது.
   vi. அமைடுகளைவிட அமீன்கள் அதிக காரத்தன்மை உடையது.
   vii. அரோமேட்டிக் எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீட்டு வினைகளில் அமினோ தொகுதி o – மற்றும் p – வழிநடத்தும் தொகுதியாக இருப்பினும் அனிலீனின் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யும் வினைகளில் m – நைட்ரோ அனிலீன் கணிசமான விளைபொருளாக கிடைக்கிறது.

9. பின்வருவனவற்றை வரிசைபடுத்துக.
   i. நீரில் கரைதிறனின் ஏறுவரிசை, $C_6H_5NH_2, (C_2H_5)_2NH, C_2H_5NH_2$
   ii. காரவலிமையின் ஏறுவரிசை
   a) அனிலீன், p- டொலுடின் மற்றும் p – நைட்ரோ அனிலீன்
   b) $C_6H_5NH_2, C_6H_5NHCH_3, C_6H_5NH_2, p\text{-}Cl\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$
   iii. வாயுநிலைமைகளில் காரவலிமையின் இறங்கு வரிசை
   $(C_2H_5)NH_2, (C_2H_5)NH, (C_2H_5)_3N$ மற்றும் NH_3
   iv. கொதிநிலையின் ஏறுவரிசை $C_6H_5OH, (CH_3)_2NH, C_2H_5NH_2$
   v. pK_b மதிப்புகளின் இறங்கு வரிசை $C_2H_5NH_2, C_6H_5NHCH_3, (C_2H_5)_2NH$ மற்றும் CH_3NH_2
   vi. கார வலிமையின் ஏறுவரிசை $C_6H_5NH_2, C_6H_5N(CH_3)_2, (C_2H_5)_2NH$ மற்றும் CH_3NH_2
   vii. காரவலிமையின் இறங்கு வரிசை $CH_3CH_2NH_2$, O_2N  NH_2,  NH_2 , $CH_3 - NH_2$

10. பின்வருவனவற்றிலிருந்து புரப்பேன் – 1- அமீனை எவ்வாறு தயாரிப்பாய்?
   i) பியூட்டேன்நைட்ரைல்   ii) புரப்பனமைடு   ii) 1- நைட்ரோ புரப்பேன்

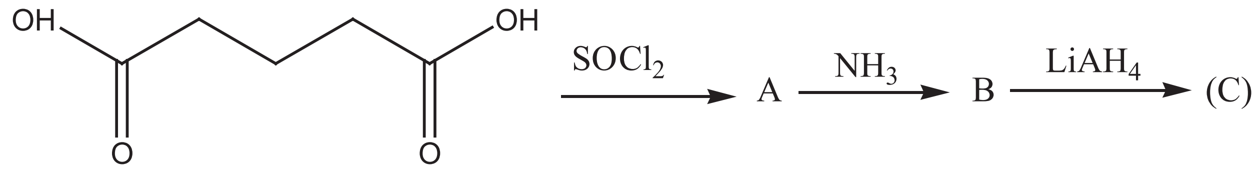
11. A,B மற்றும் C ஐ கண்டறிக $CH_3\text{-}NO_2 \xrightarrow{Li\,AlH_4} A \xrightarrow{2CH_3CH_2Br} B \xrightarrow{H_2SO_4} C$

XII U13-Organic Nitrogen Compounds.indd 243 9/12/2019 12:27:39 PM

12. டைஎத்திலமீனை பின்வரும் சேர்மங்களாக எவ்வாறு மாற்றுவாய்?

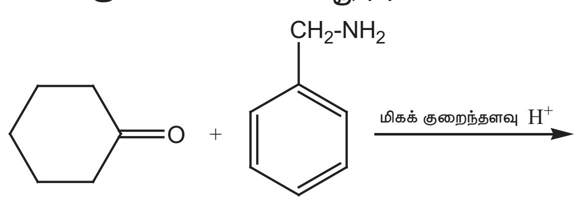
i) N, N – டை எத்தில் அசிட்டமைடு ii) N – நைட்ரசோடை எத்திலமீன்

13. A,B மற்றும் C ஐ கண்டறிக

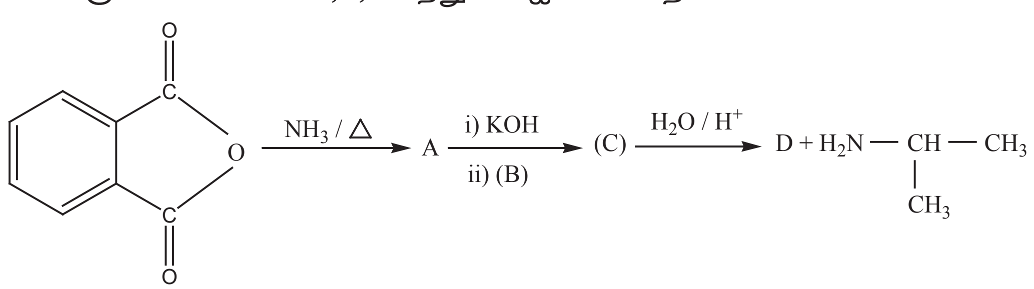


14. A,B,C மற்றும் D ஐ கண்டறிக அனிலீன் + பென்சால்டிஹைடு $\rightarrow$ A $\xrightarrow[\text{B}]{\text{அடர் } HNO_3}$ C+D

15. பின்வரும் வினைகளை பூர்த்தி செய்க

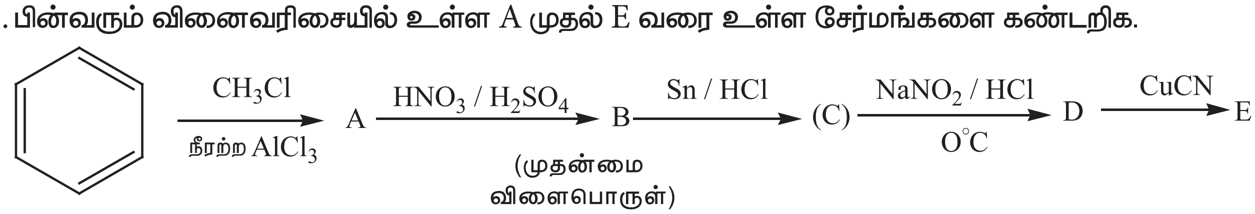


16. பின்வரும் வினையின் A,B,C மற்றும் D ஐக் கண்டறிக.



17. 'A' என்ற சேர்மத்தின் டைபுரோமோ பெறுதியை KCN உடன் வினைப்படுத்தி அமில நீராற்பகுப்பிற்கு உட்படுத்தி வெப்பப்படுத்தும் போது CO_2 ஐ வெளியிட்டு ஒரு காரத்துவ அமிலம் 'B' ஐ தருகிறது. "B" ஐ திரவ NH_3 மற்றும் உடன் வெப்படுத்தி பிறகு Br_2/KOH உடன் வினைப்படுத்த சேர்மம் "C" ஐ கொடுக்கிறது. "C" ஐ $NaNO_2/HCl$ உடன் மிக் குறைந்த வெப்பநிலையில் வினைப்படுத்தி ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும் போது ஒரு காரத்துவ அமிலம் "D" ஐ தருகிறது. D –ன் மூலக்கூறு நிறை 74 எனில் A,B,C மற்றும் D ஐ கண்டுபிடி.

18. பின்வரும் வினைவரிசையில் உள்ள A முதல் E வரை உள்ள சேர்மங்களை கண்டறிக.



நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்

நைட்ரோ ஆல்கேன்களின் வேதிப்பண்புகள் (RNO_2)

ஒடுக்கம்

$R - NO_2$:
- $\xrightarrow{Sn / HCl}$ RNH_2 (அமிலம்)
- $\xrightarrow{Zn / HCl}$ $RNHOH$ (நடுநிலை)
- $\xrightarrow{\text{வினையூக்கி}}$ $R - NH_2$

நீராற்பகுப்பு

$RCH_2NO_2 \xrightarrow[\Delta]{HCl / H_2O} RCOOH$

$R_2CHNO_2 \xrightarrow{HCl / H_2O} R_2CO + N_2O + H_2O$ (கீட்டோன்)

ஹேலஜனேற்றம்

$CH_3NO_2 \xrightarrow[NaOH]{Cl_2} CCl_3NO_2 + 3\,HCl$ (குளோரோபிக்ரின்)

தயாரிப்பு முறைகள்

$R - NO_2$ மற்றும் RONO

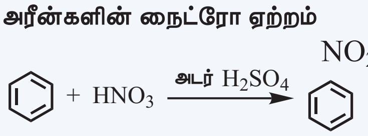
ஆல்கைல் ஹேலைடுகளிலிருந்து

$R - X$:
- $\xrightarrow{2\,AgNO_2}$ $RNO_2 + RONO + 2AgI$ (நைட்ரோ ஆல்கேன் முதன்மை விளைபொருள்; ஆல்கைல் நைட்ரைட் குறைந்த அளவு விளைபொருள்)
- $\xrightarrow{KNO_2}$ $RNO_2 + R - O - N = O$ (குறைந்த அளவு விளைபொருள்; முதன்மை விளைபொருள்)

ஆல்கேன்களின் நைட்ரோ ஏற்றம்

$CH_3 - CH_3 \xrightarrow{\text{அடர்} HNO_3} CH_3CH_2NO_2 + CH_3NO_2$

அரீன்களின் நைட்ரோ ஏற்றம்

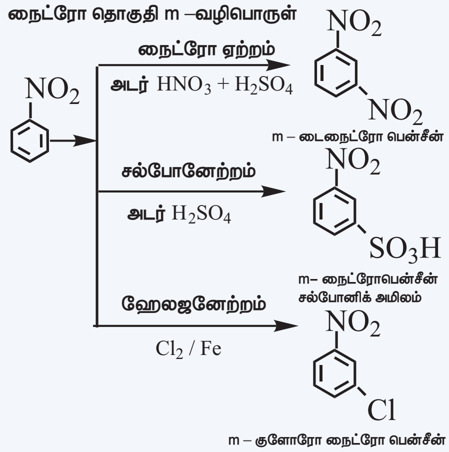


$\underbrace{HNO_3 + H_2SO_4}_{NO_2^+}$ நைட்ரோ ஏற்ற கலவை

NO_2^+ எலக்ட்ரான்கவர் பொருள்

எலக்ட்ரான்கவர் பதிலீட்டுவினை

நைட்ரோ தொகுதி m –வழிபொருள்



நைட்ரோபென்சீன் (மிர்பேன் எண்ணெய்) ஒடுக்கம்