Dr. T. Sreevaram

Lecturer in Chemistry

Government Degree College Ravulapalem

ఎమీన్ల భౌతిక ధర్మాలు

- **1. రంగు , స్థితి :**
- తక్కువ అణుభారం ఉన్నవి రంగు లేని ద్రవాలు.
- నాలుగు కార్బన్ల కంటే ఎక్కువ కార్బన్లు కలిగినవి ద్రవ స్థితి లో ఉంటాయి.
- అధిక అణుభారం ఉన్న ఎమీన్లు రంగు లేని ఘన పదార్థాలు.

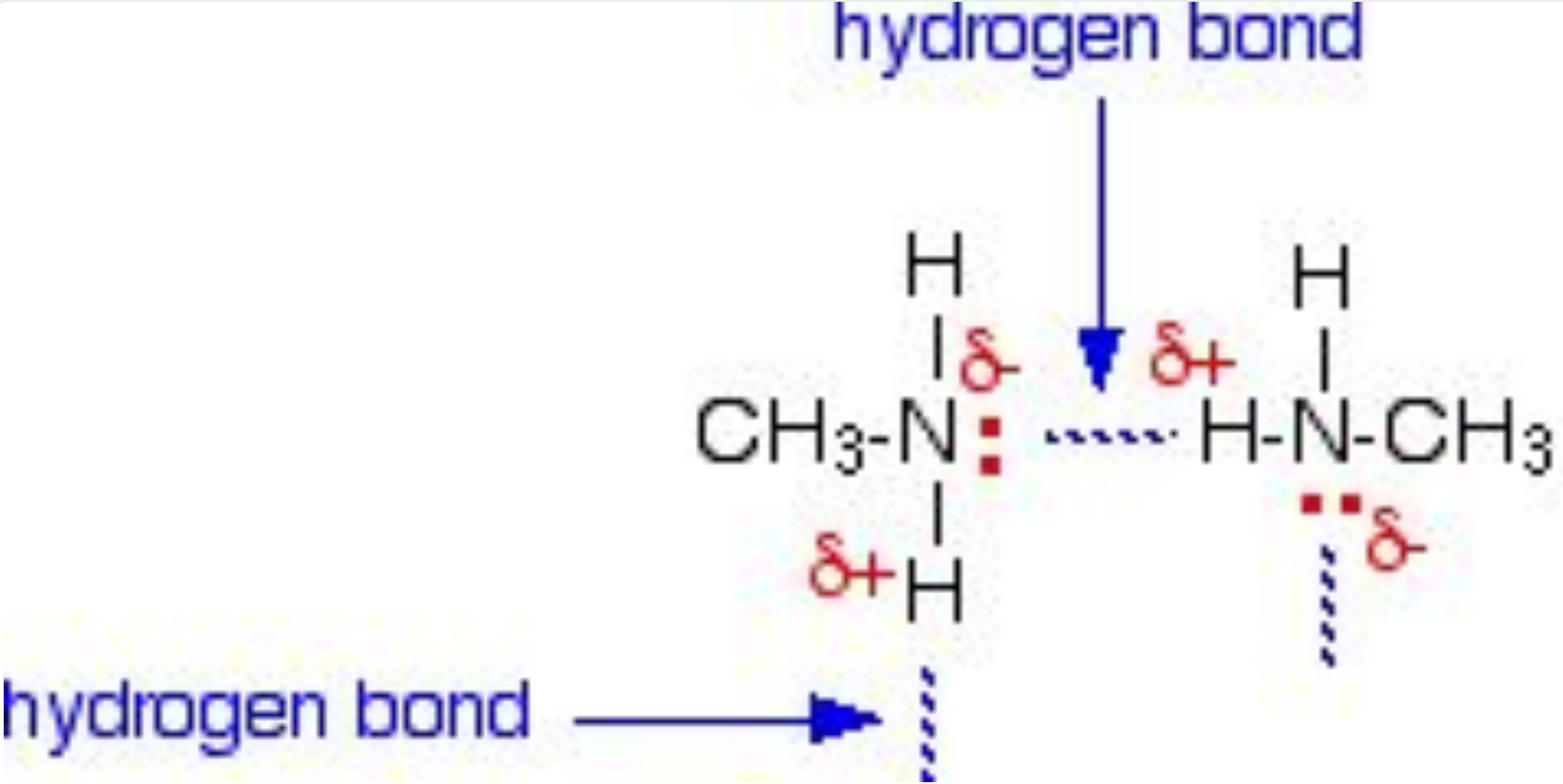
ఏరోమాటిక్ ఎమీన్లు రంగు లేని ద్రవ లేదా ఘన పదార్థాలు. కానీ ఇవి గాలి సోకితే N ఆక్సీకరణం చెందడం వలన గోధుమ రంగులోకి మారతాయి

- 2. వాసన:
- తక్కువ అణుభారం ఉన్న ఎలిఫాటిక్ ఎమీన్లకు అమోనియా వాసన ఉంట

- 3. ద్రవీభవన , బాష్పీభవన ఉష్ణోగ్రతలు:

ప్రైమరీ , సెకండరీ , ఎమీన్ల లో H మరియు N ల మధ్య హైడ్రోజన్ బంధం ఏర్పడుతుంది.

అందువల్ల వీటి ఐసోమెరిక్ tertiary ఎమీన్ల కంటే వీటికి ద్రవీభవన, బాష్పీభవన ఉష్ణోగ్రతలు ఎక్కువ.


hydrogen bond
H
δ-
δ+
H
CH_3-N
H-N-CH_3
δ-
δ+
H
hydrogen bond

3 . ద్రవీభవన, బాష్పీభవన ఉష్ణోగ్రతలు

సమాన అణుభారం ఉన్న ఆల్కహాల్స్ తో పోల్చినపుడు ఎమీన్ల ద్రవీభవన , బాష్పీభవన ఉష్ణోగ్రతలు తక్కువ .

కారణం :

O కు N కంటే అధిక ఋణ విద్యుదాత్మకత ఉంటుంది.

సాధారణంగా ఎమీన్ల అణు భారం పెరిగే కొద్దీ ఎమీన్ల ద్రవీభవన , బాష్పీభవన ఉష్ణోగ్రతలు పెరుగుతాయి.

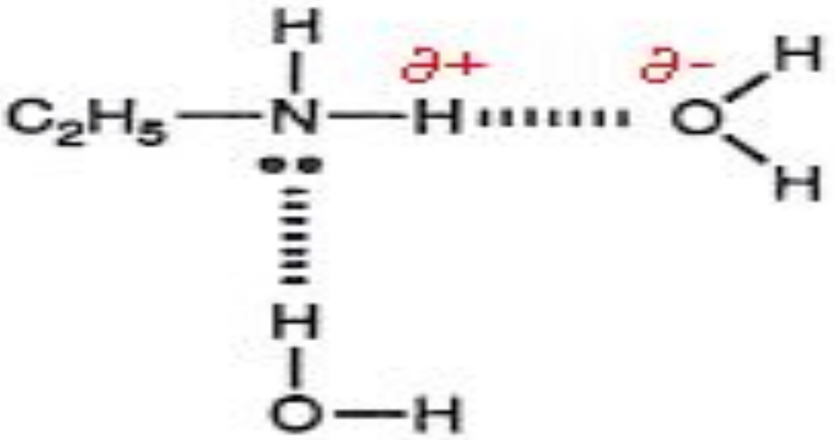
సరళ శృంఖల ఎమీన్లకు, కార్బన్ శృంఖలాలు శాఖీయంగా ఉన్న ఎమీన్ల కంటే ద్రవీభవన , బాష్పీభవన ఉష్ణోగ్రతలు ఎక్కువ.

సాదృశ్యక ఎమీన్లలో ద్రవీభవన , బాష్పీభవన స్థానాలు

ప్రైమరీ > సెకండరీ > టెర్షియరీ గా ఉంటాయి.

4. ద్రావణీయత

ఎలిఫాటిక్ ఎమీన్లు నీటితో హైడ్రోజన్ బంధం ఏర్పరచి సులభంగా కరుగుతాయి.



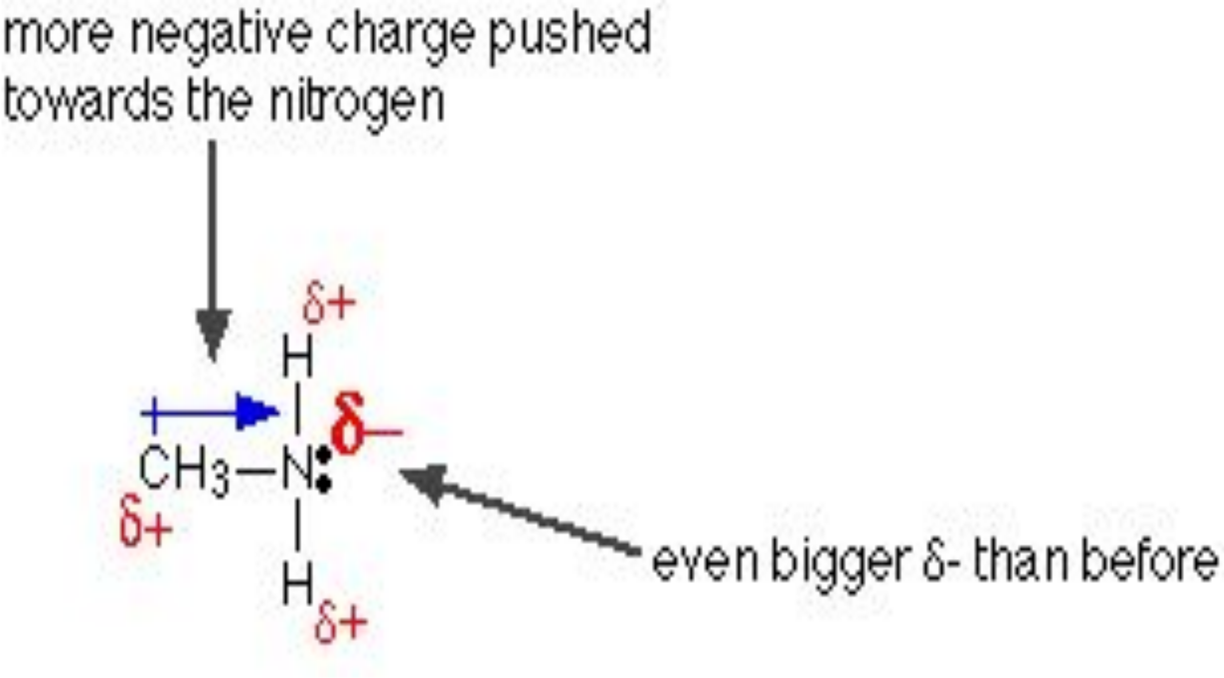
ఏరోమాటిక్ ఎమీన్ల ద్రావణీయత

ఏరోమాటిక్ ఎమీన్లు నీటితో హైడ్రోజన్ బంధం ఏర్పరచవు.

కాబట్టి అవి నీటిలో కరగవు.

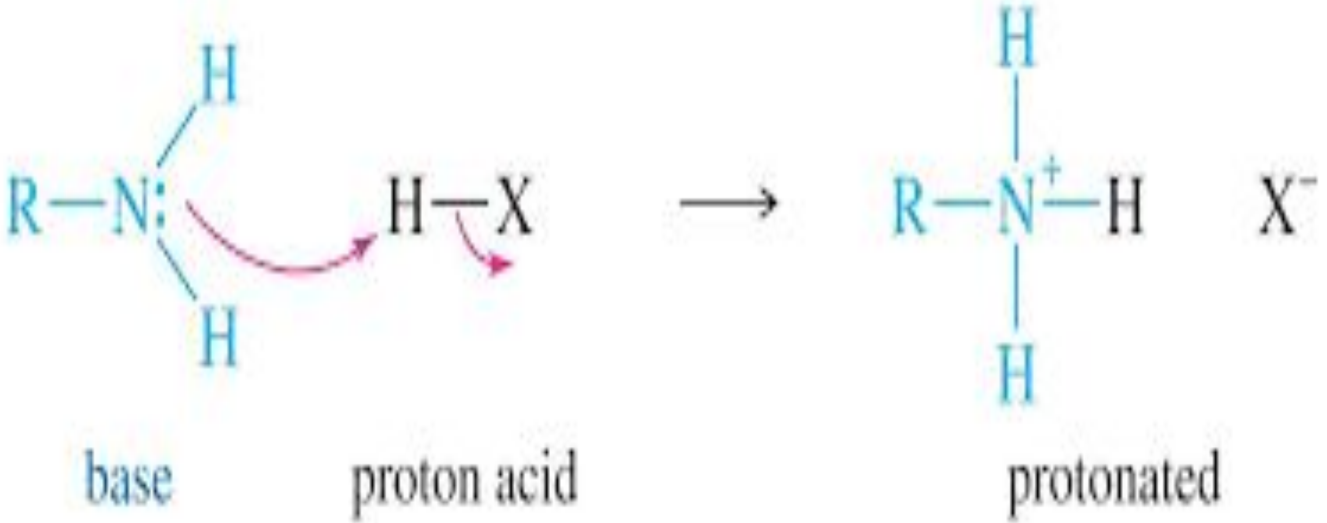
ఎమీన్ల క్షార బలం

ఎమీన్లలోని N పరమాణువు పై ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ల జంట ఉంటుంది.



ఈ జంట ఎలక్ట్రాన్ల కొరత ఉన్న ప్రోటాన్ లాంటి జాతులతో పంచుకోవడానికి అనువుగా ఉంటుంది.

గనుక ఎమీన్లు క్షార స్వభావం గలవి.



© 2013 Pearson Education, Inc.

$$K_b = [R\overset{\oplus}{N}H_3]\,[\overset{\ominus}{O}H]/\,[RNH_2]$$

$$pK_b = -\log K_b$$

ఎమీన్లు బలమైన క్షారాలు గనుక వాటి జల ద్రావణాలు కూడా క్షార గుణాన్ని చూపుతాయి.

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$

$$RNH_3^+ \rightleftharpoons RNH_2 + H^+$$

$$K_a = \frac{[RNH_2][H^+]}{[RNH_3^+]}$$

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$$

$$k_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$

$$\text{Basicity} \propto K_b \propto \frac{1}{pK_b}$$

$$\text{Where, } pK_b = -\log K_b$$

Kb విలువ కంటే Pkb విలువతో క్షారత్వాన్ని సులభంగా వ్యక్తం చెయ్యవచ్చు.

తక్కువ Pkb విలువ లేదా అధిక Pka విలువ……. అధిక క్షారత్వాన్ని సూచిస్తాయి .

క్షార బలాన్ని పోల్చేటప్పుడు ప్రేరేపక ప్రభావం (I) మరియు రెజొనెన్స్ ప్రభావాలను పరిగణన లోకి తీసుకోవాలి .

I లేదా M ప్రభావం కాంజుగేట్ ఆమ్ల (NH4 +) స్థిరత్వాన్ని పెంచితే , క్షార బలం పెరుగుతుంది.

అనగా పై సమతాస్థితి కుడి పైపుకు ఉంటుంది.

అలా కాకుండా స్వచ్ఛా ఎమీన్ (R - NH2) స్థిరత్వాన్ని పెంచితే క్షార బలం తగ్గుతుంది.

అనగా ఎడమ వైపునకు ఉంటుంది.

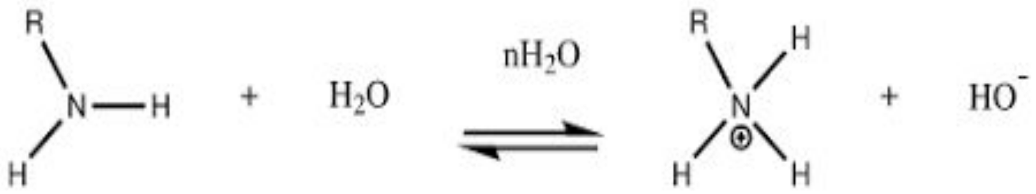
ఇవే కాక ద్రావణి స్వభావం పైన కూడా క్షార బలం ఆధార పడి ఉంటుంది.

ఎమీన్లు ఎర్ర లిట్మస్ కాగితాన్ని నీలి రంగు కు మారుస్తాయి.

అమ్మోనియా , మిథైల్ ఎమీన్,డై మిథైల్ ఎమీన్, ట్రై మిథైల్ ఎమీన్ ల సాపేక్ష క్షార బలాలు :

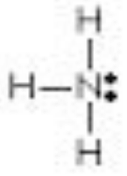
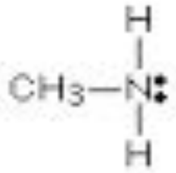
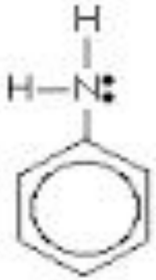
ఆల్కైల్ (R)సమూహాలు ఎలక్ట్రాన్లను దానం చేసే స్వభావం కలిగి ఉంటాయి(+I).

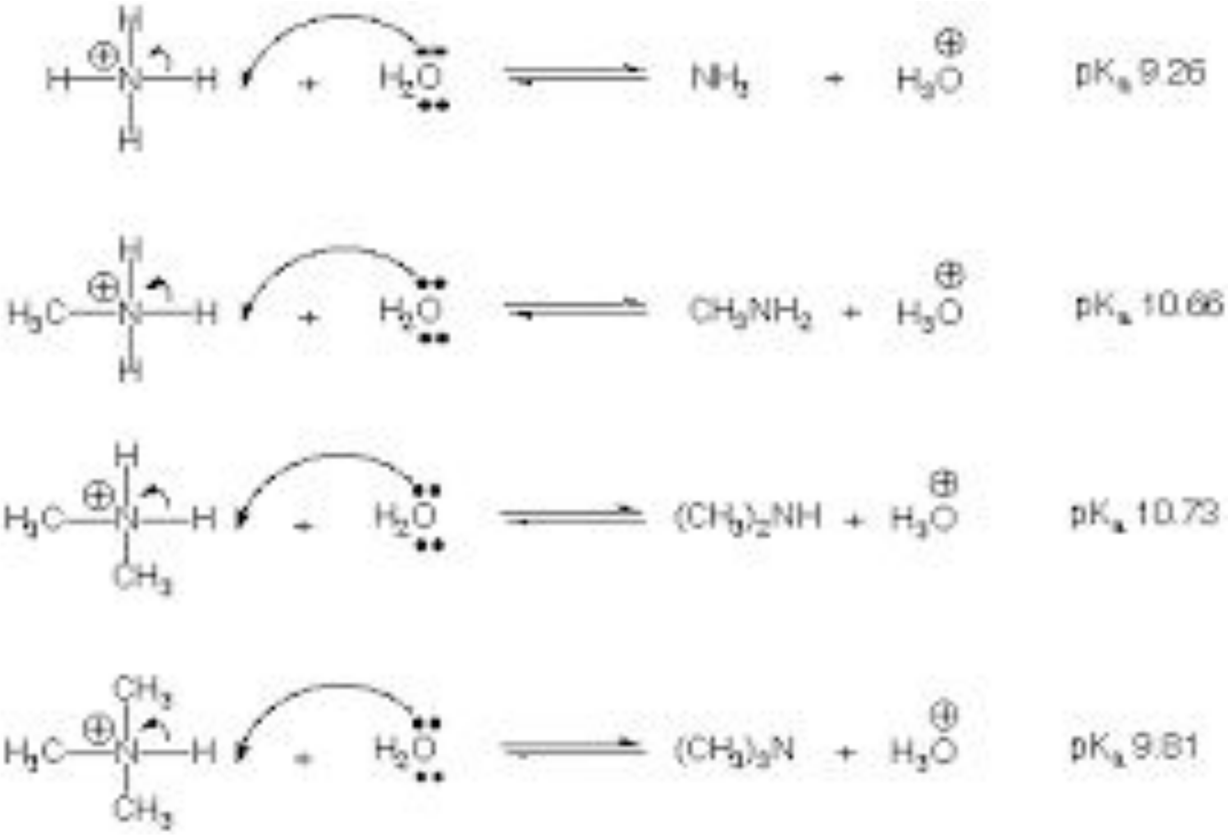
గనుక ఏర్పడిన కాంజుగేట్ ఆమ్లాన్ని (R- NH3+) స్థిరీకరిస్తుంది.కాబట్టి ఆల్కైల్ ఎమీన్లు , అమ్మోనియా కంటే బలమైన క్షారాలు. Pk b = 4.7 4(బలహీన క్షారం)



Basicity of Amines

NH_3	pK_b = 4.74
CH_3NH_2	3.36
$CH_3CH_2NH_2$	3.25
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	3.33
$(CH_3)_2NH$	3.28
$(CH_3)_3N$	4.30
$C_6H_5NH_2$	9.4

		pK_b
ammonia		4.75
methylamine		3.36
phenylamine		9.38

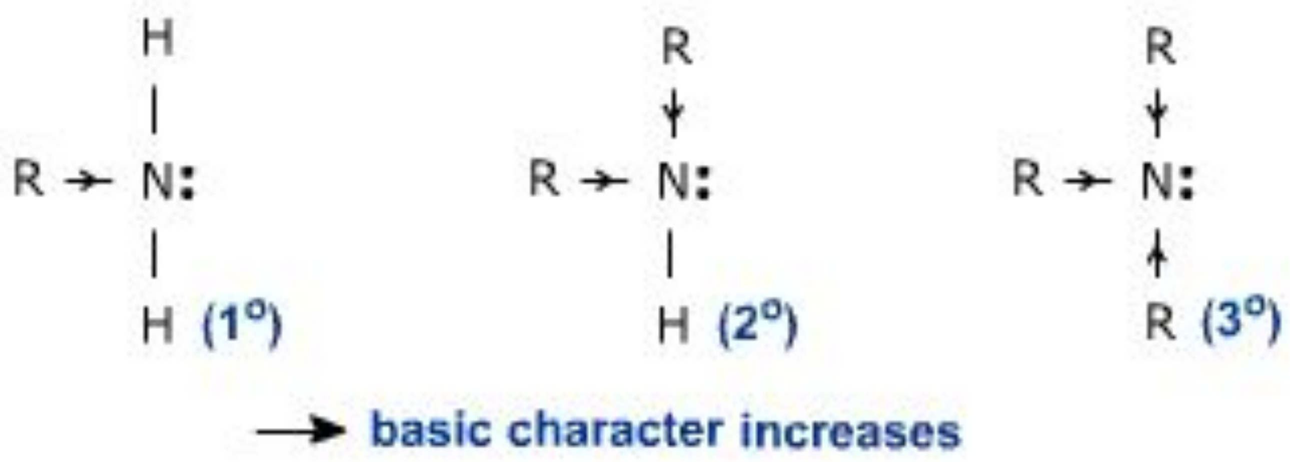


pKa 9.26
pKa 10.66
pKa 10.73
pKa 9.81

కేవలం ఎలాక్ట్రాన్లను లెక్కలోకి తీసుకుంటే ఎమీన్ల క్షార బలం క్రింది విధంగా ఉండాలి.

3° ఎమీన్లు > 2° ఎమీన్లు >1° ఎమీన్లు

అనగా 3° ఎమీన్లు అతి బలమైన క్షారాలు గా ఉండాలి.



కానీ

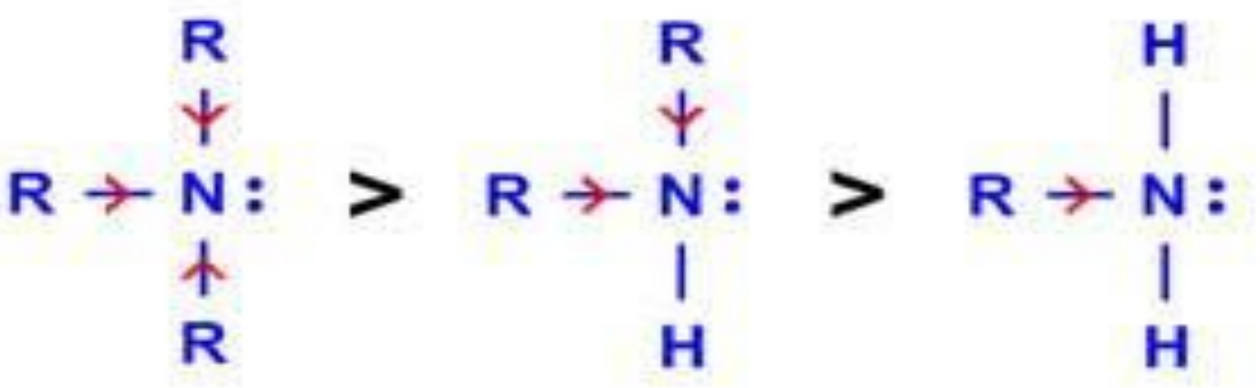
క్షార బలాన్ని నిర్ణయించేటప్పుడు కేవలం ఎలక్ట్రానిక్ ప్రభావాన్నే కాక ద్రావణీకరణాన్ని కూడా పరిగణన లోకి తీసుకోవాలి .

ఎందుకంటే ద్రావణీకరణం ఎంత ఎక్కువగా ఉంటే అంత ద్రావణీకరణోష్ణం విడుదలై ఏర్పడిన అయాన్ ను అంత స్థిరపరుస్తుంది.

అయితే ఎమీన్ లో ఆల్కైల్ గ్రూప్ ల సంఖ్య పెరిగే కొద్దీ (అనగా 3° & 2° ఎమీన్ల లో) ద్రావణీకరణం చెందే నీటి అణువుల సంఖ్య తగ్గుతుంది.

అనగా NH3 లోని H ల బదులు R లు ప్రతిక్షేపించబడితే సమూహం పరిమాణం(size) పెరుగుతుంది.

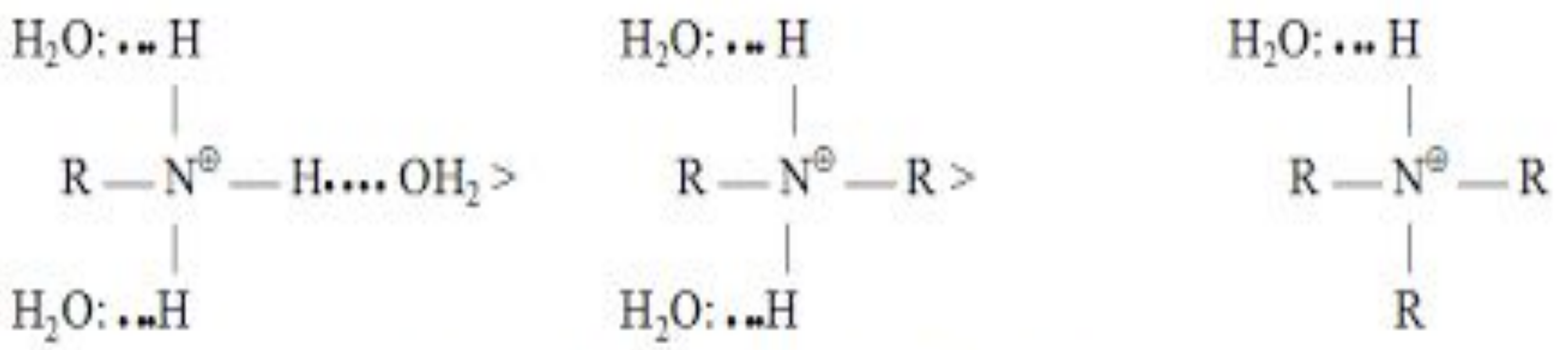
దీనిని త్రిమితీయ ప్రభావం అంటారు. (steric effect).



త్రిమితీయ ప్రభావం అధికంగా ఉంటే ద్రావణీకరణం తక్కువగా ఉంటుంది.

ద్రావణీకరణంలో నీటి అణువులు NH_4^+ అయాన్లోని H లతో హైడ్రోజన్ బంధాన్ని ఏర్పరచుకుంటాయి .

N పై ఎన్ని ఎక్కువ H లుంటే అన్ని ఎక్కువ హైడ్రోజన్ బంధాలేర్పడి స్థిరత్వాన్ని పెంచుతాయి.



Decreasing stabilisation by solvation

గనుక

3°, 2°, 1° ఎమీన్ల లో హైడ్రోజన్ బంధాలేర్పరచే సామర్థ్యం క్రింది విధంగా ఉంటుంది.

1° > 2° > 3° ఎమీన్ (చిన్న అయాన్ ఎక్కువగా ద్రావణీకరణం చెందుతుంది).

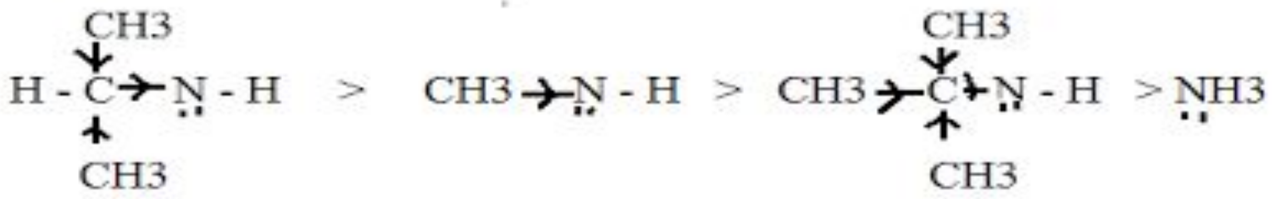
ఈ ప్రభావం జలద్రావణాల్లో మాత్రమే కనిపిస్తుంది.

+I ప్రభావం,ద్రావణీకరణం, ఒక దానికొకటి వ్యతిరేకంగా పని చేస్తాయి.

కాబట్టి వీటి క్షార బలం వీటి సరాసరి విలువ పై (లేదా) ఏ ప్రభావం ఆధిపత్యం చేస్తుందో ఆ ప్రభావం మీద ఆధారపడి ఉంటుంది.

పై ఎమీన్ల ఫలిత క్షార బలాల క్రమం క్రింది విధంగా ఉంటుంది.

2° ఎమీన్లు > 1° ఎమీన్లు > 3° ఎమీన్లు > NH3



కాబట్టి ధ్రువ ద్రావణుల్లో ఎమీన్ల క్షార స్వభావం ఆధార పడే అంశాలు:

1. + I ప్రభావం
2. ద్రావణీకరణం
3. త్రిమితీయ ప్రభావం
4. హైడ్రోజన్

ఇదే విషయాన్ని అధ్రువ ద్రావణుల్లో పరిశీలిస్తే , వాటిలో కేవలం ఎలక్ట్రానిక్ ప్రభావాన్నే లెక్కలోకి తీసుకోవాలి .

గనుక క్షార బలాల క్రమం క్రింది విధంగా ఉంటుంది.

3°ఎమీన్ > 2°ఎమీన్> 1°ఎమీన్

ప్రతిక్షేపకాల ప్రభావం

R సమూహాలు +I ప్రభావాన్ని చూపుతాయి గనుక ఎమీన్ల క్షార బలాలను పెంచుతాయి .

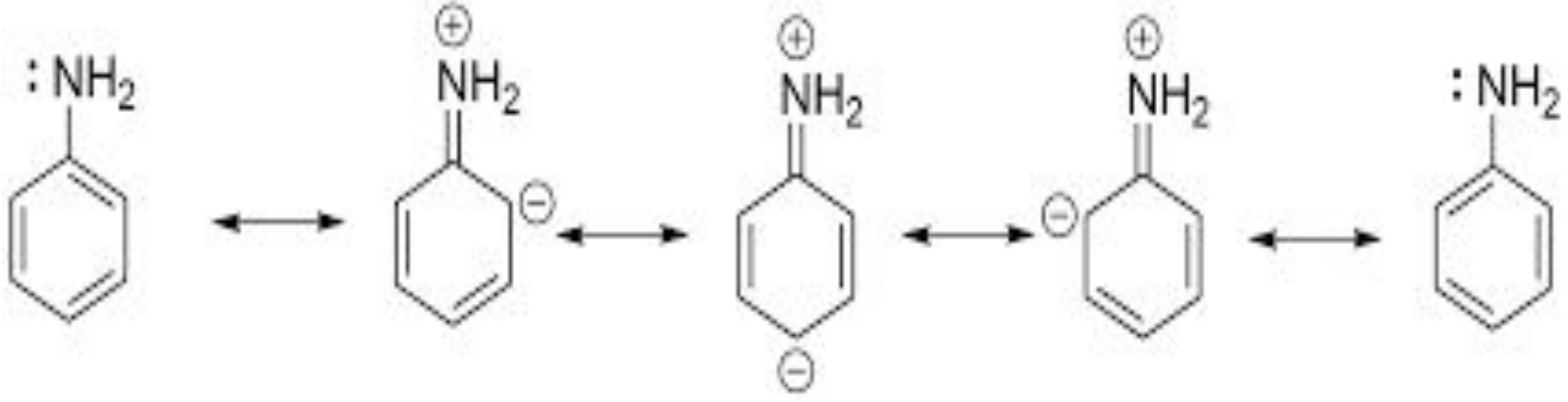
అదే - I (ఎలక్ట్రాన్ ఉపసంహారక ప్రభావం) ప్రభావం చూపే సమూహాలు ఎమీన్లపై ఉంటే N పై ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రతను తగ్గించి ఎమీన్ల క్షార బలాన్ని తగ్గిస్తాయి.

ఎనిలీన్, N- మిథైల్ ఎనిలీన్, N, N - డై మిథైల్ ఎనిలీన్ సాపేక్ష క్షార బలాలు

ఏరోమాటిక్ **1° ఎమీన్** అయిన ఎనిలీన్ క్షారత్వం , అమోనియా (NH_3) క్షారత్వం కంటే తక్కువ.

 ఎందుకంటే **ఎనిలీన్** లోని **N** పై ఉండే ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ జంట రెజోనెన్స్లో పాల్గొనడం వలన ప్రోటాన్లకు దానం చెయ్యడానికి అందుబాటులో ఉండదు.

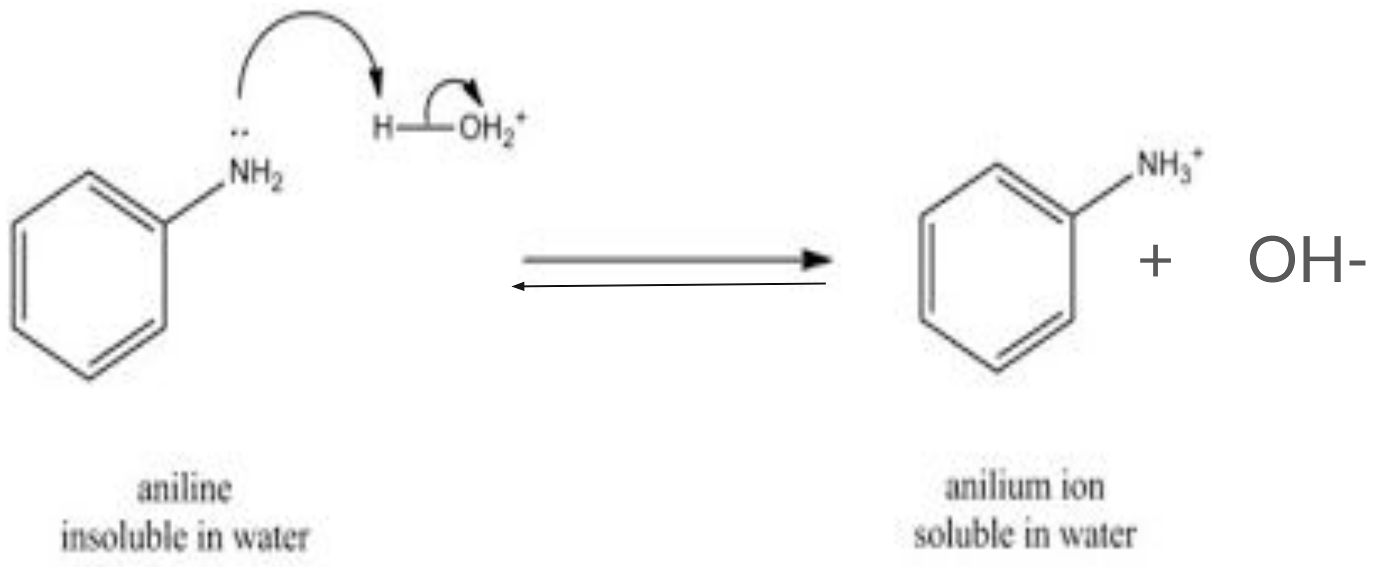
ఎనిలిన్ కెనానికల్ నిర్మాణాలు



1 2 3 4 5

N పై పాక్షిక ధనావేశం ఉంది గనుక క్షార గుణం తగ్గుతుంది.

అనగా, క్రింది సమతాస్థితిలో   సమతాస్థితి ఎడమవైపునకు ఉంటుంది.



N- మిథైల్ ఎనిలీన్, **N, N** - డై మిథైల్ ఎనిలీన్ల క్షార బలాలుఎనిలీన్ కంటే ఎక్కువ గా ఉంటాయి.

ఎందుకంటే **CH3** గ్రూపు **+I** ప్రభావాన్ని చూపి **N** పై ఉన్న ఎలక్ట్రాన్ కొరతను కొంత వరకు తీరుస్తుంది.

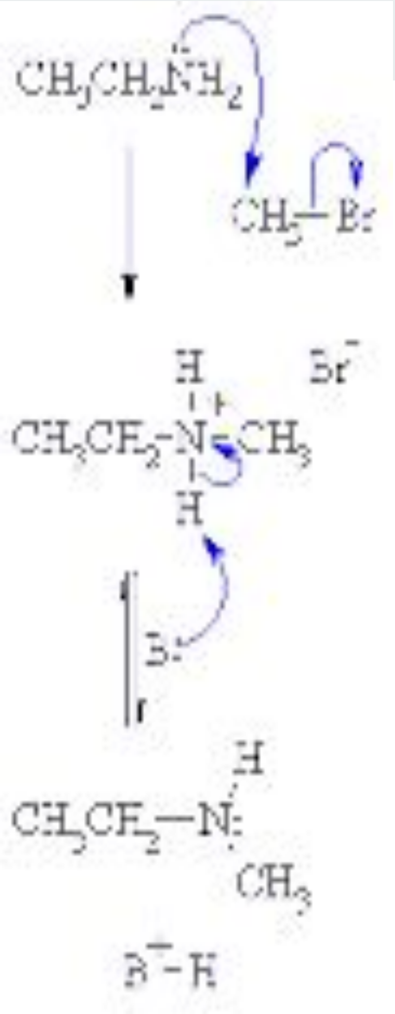
కాబట్టి **N**పై **CH3** గ్రూపులుపెరిగే కొద్దీ క్షార బలం పెరుగుతుంది.

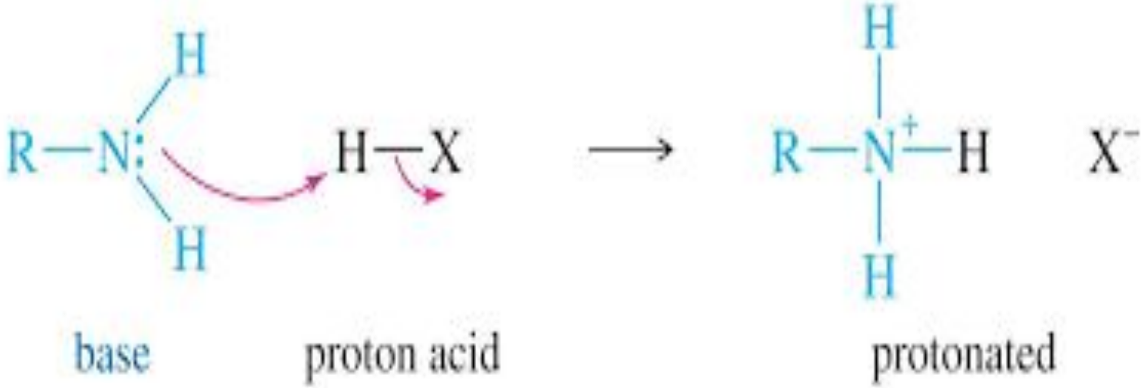
N, N - డై మిథైల్ ఎనిలీన్ > **N-** మిథైల్ ఎనిలీన్ > ఎనిలీన్

ఎమీన్ల రసాయన ధర్మాలు

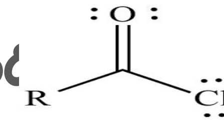
1. **ఆల్కైలేషన్: ఎమీన్లు 1° ఆల్కైల్ హాలైడ్లతో** SN2 విధానంలో చర్య జరిపి ఆల్కైలేటేడ్ అమ్మోనియం లవణాలను ఏర్పరుస్తాయి.
2. ఈ చర్యను **1° & 2°** ఎమీన్లు ఇస్తాయి.
3. **3° ఎమీన్ల** లో త్రిమితీయ విఘాతం వలన ఈ చర్యను ఇవ్వవు .

ఎమీన్ ఆల్కైలేషన్

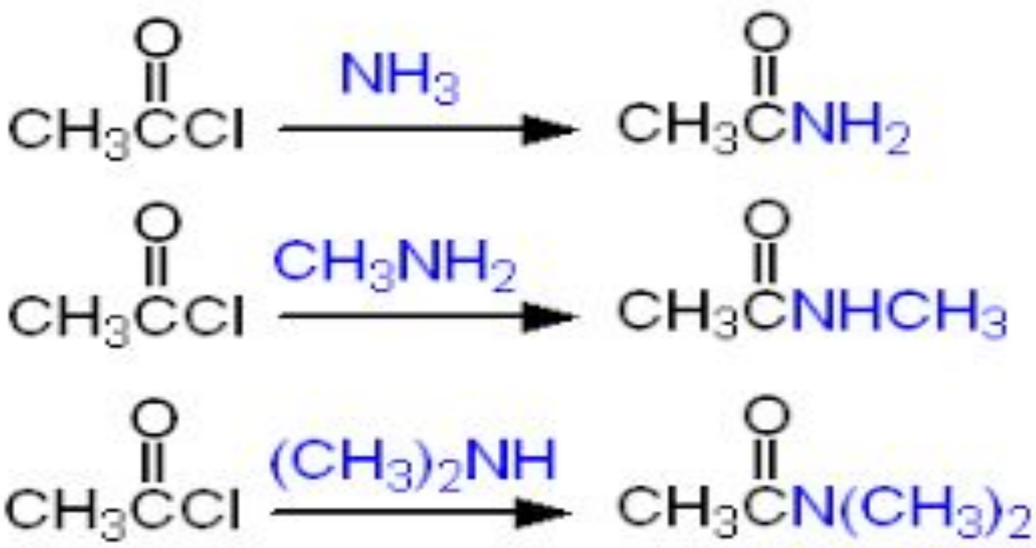


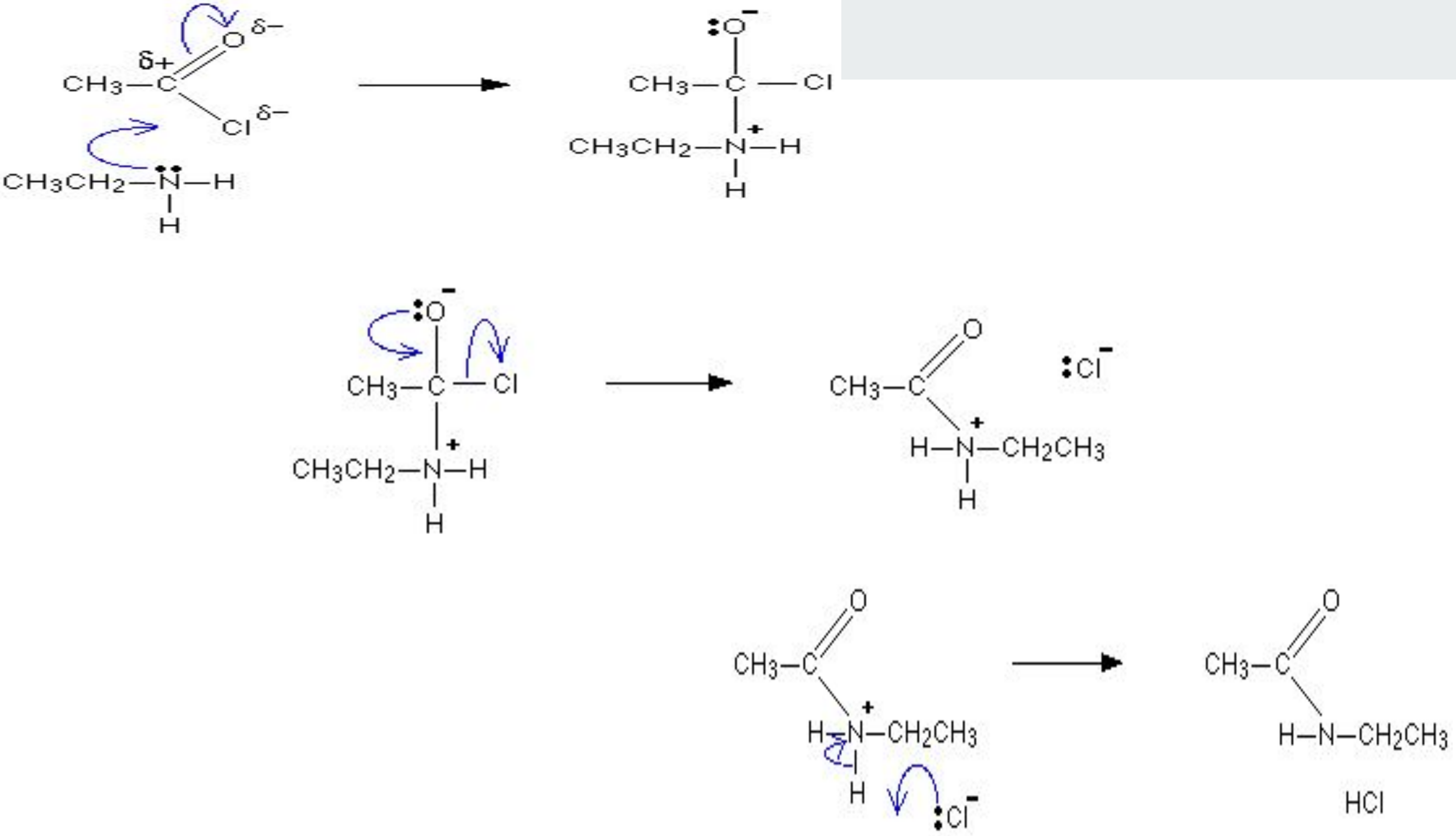


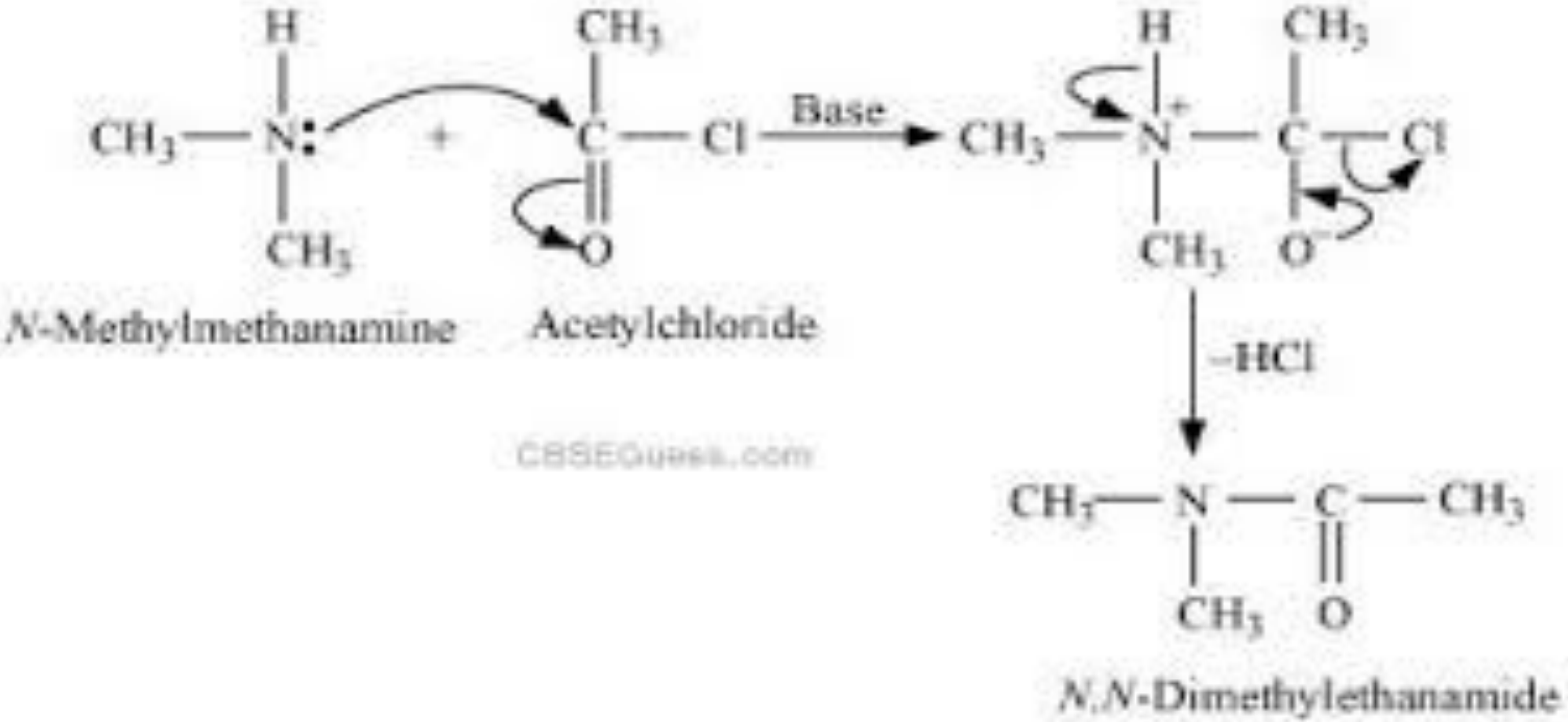
© 2013 Pearson Education, Inc.

2. ఎసైలేషన్: **1° & 2°** ఎమీన్లు ఆసిడ్ క్లోరైడ్లతో చర్య నొం

ఎమైడ్లు గా మారుతాయి.

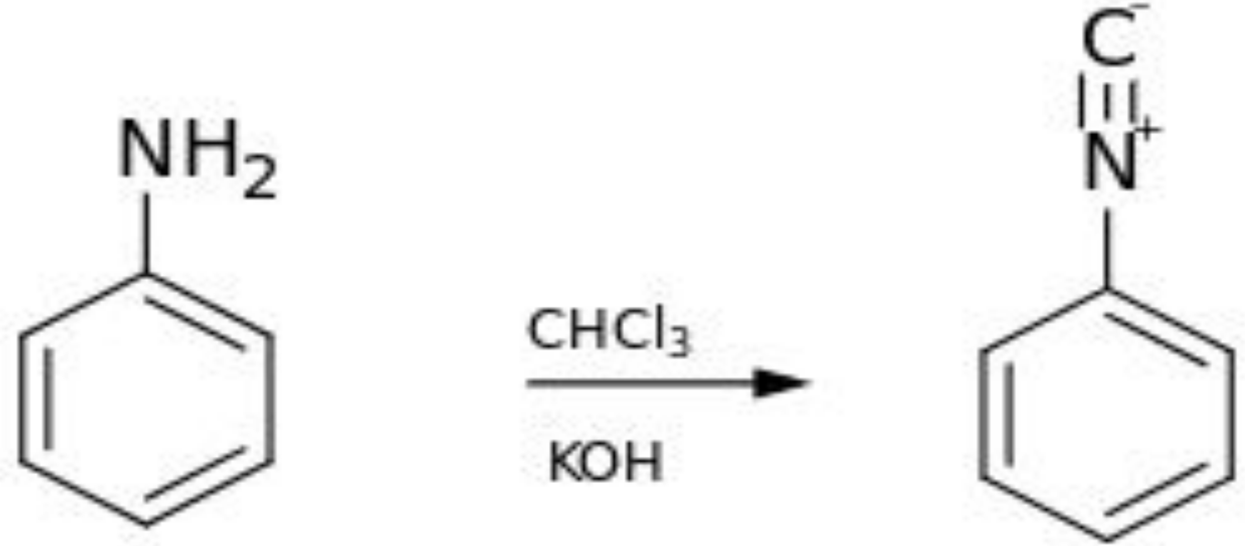



δ+
δ−
CH3—C
Cl
CH3CH2—N—H
H
CH3—C—Cl
CH3CH2—N—H
H
:O−
:Cl−
H—N—CH2CH3
HCl

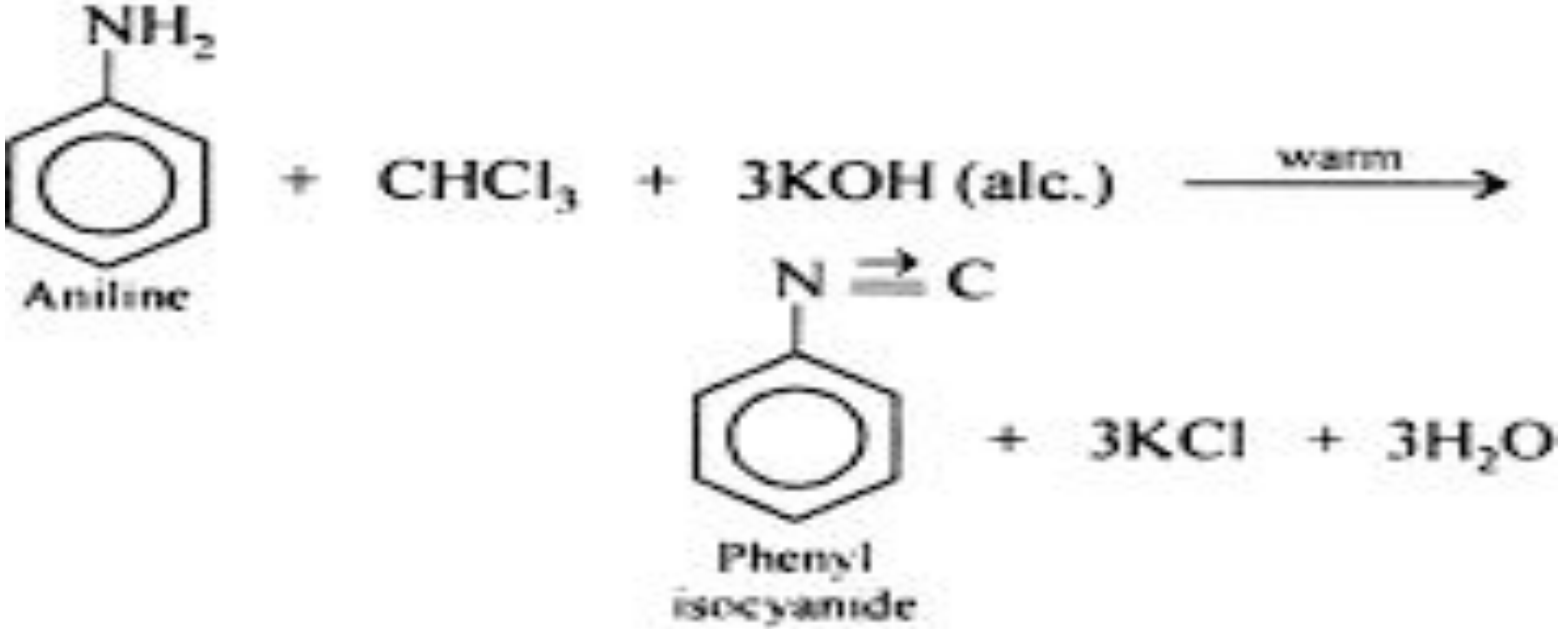


Base
–HCl
N-Methylmethanamine
Acetylchloride
N,N-Dimethylethanamide
CBSEGuess.com

కార్బైల్ ఎమీన్ చర్య: primary ఎమీన్లు ఆల్కలీ సమక్షంలో క్లోరోఫారం తో చర్య జరిపి కార్బైల్ ఎమీన్ (లేదా) ఐసో సయనైడ్లనుఇచ్చే చర్యను కార్బైల్ ఎమీన్ చర్య అంటారు.



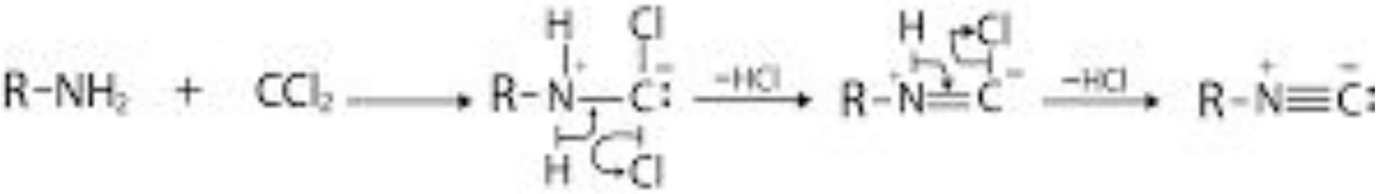
$$\underset{\text{Ethyl amine}}{CH_3CH_2NH_2} + CHCl_3 + 3KOH\ (alc) \xrightarrow{\text{Warm}} \underset{\text{Ethyl isocyanide}}{CH_3CH_2 \rightleftharpoons NC} + 3KCl + 3H_2O$$



$$R-NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow R-N\equiv C + 3KCl + H_2O$$

or

$$Ar-N\equiv C$$

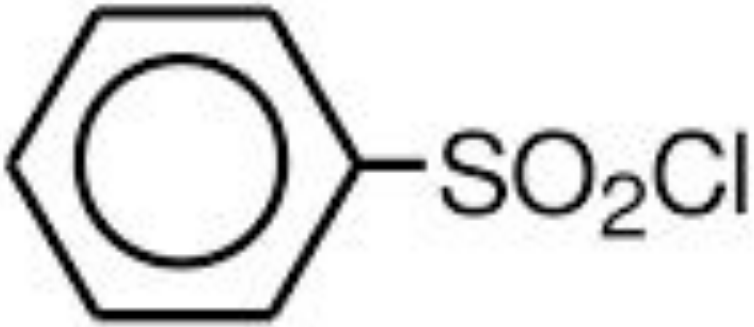


ఎమీన్లను హిన్స్బర్గ్ విధానంలో వేరు చేయుట

ఈ పరీక్షలో **బెంజీన్ సల్ఫోనైల్ క్లోరైడ్** అనే కారకాన్ని వాడుతారు .

దీనినే **హిన్స్ బర్గ్ కారకం**అంటారు.

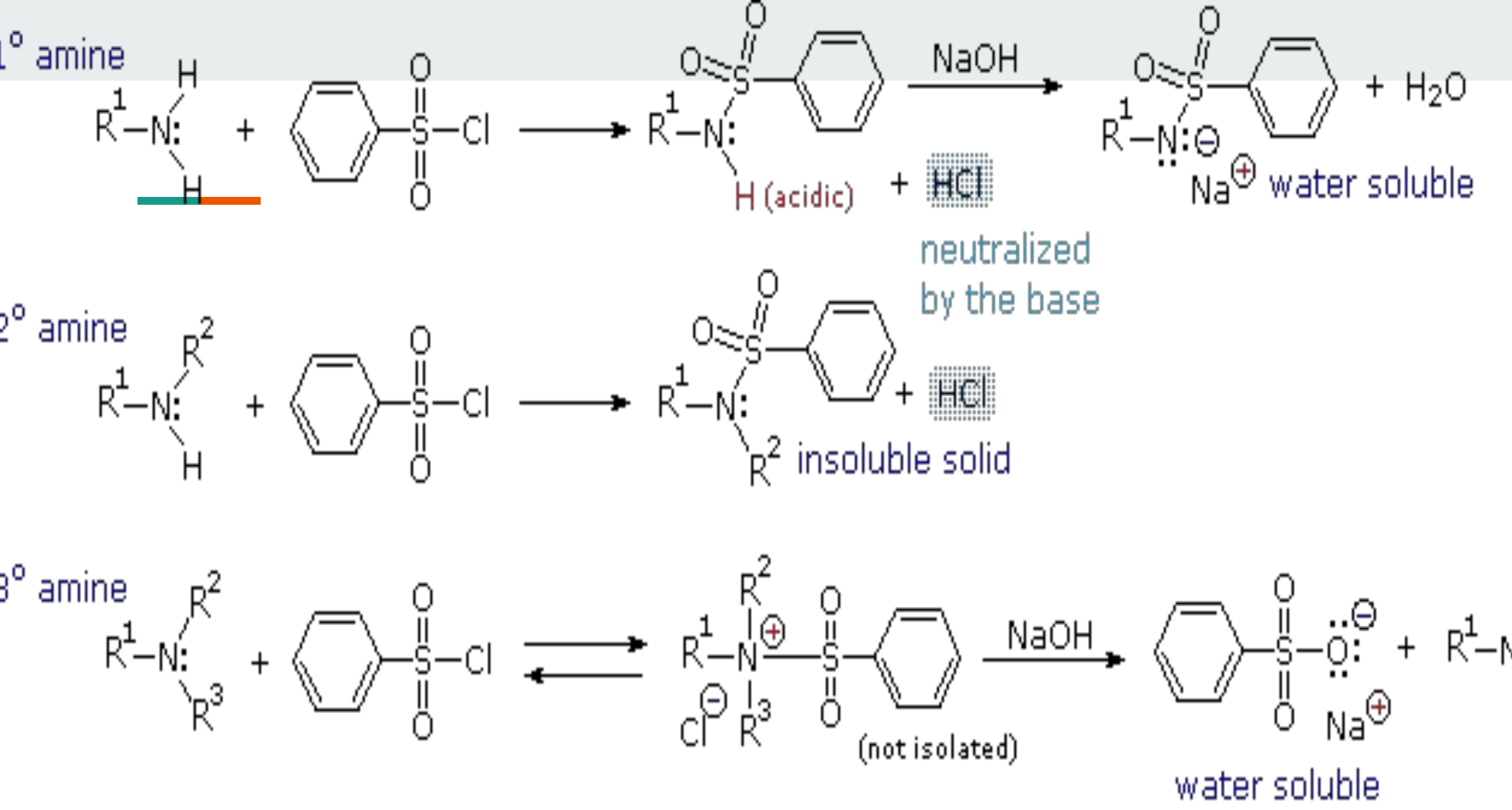
Hinsberg Test for Amines



Benzenesulfonyl Chloride

1° , 2 ° 3° ఎమీన్ల మిశ్రమానికి ఈథర్ ను కలిసినపుడు 1° , 2 ° ఎమీన్లు ఈథర్ ద్రావణంలో బెంజీన్ సల్ఫోనైల్ క్లోరైడ్ తో చర్య జరిపి 1° & 2 ° ఎమీన్ల సల్ఫోనమైడ్లను ఏర్పరుస్తాయి.

3° ఎమీన్ లో N పై H లు లేనందున ఈచర్యను ఇవ్వవు.


1° amine
NaOH
H (acidic)
HCl
water soluble
neutralized
by the base
2° amine
HCl
insoluble solid
3° amine
NaOH
(not isolated)
water soluble

పై మిశ్రమానికి చల్లటి HCl ద్రావణాన్ని కలిపి గిలకరిస్తే రెండు ప్రావస్థలు ఏర్పడతాయి.

1. ఆమ్ల ప్రావస్థ 2. ఈథర్ ప్రావస్థ

ఆమ్ల ప్రావస్థలో 3° ఎమీన్ కు చెందినహైడ్రోక్లోరైడ్ ఏర్పడుతుంది.

దీనికి అధిక NaOH కలిపి గిలకరిస్తే 3° ఎమీన్ ఏర్పడుతుంది

.

ఈథర్ ప్రావస్థలో ఉన్న 1° , 2° ఎమీన్ సల్ఫోనమైడ్లను NaOH జలద్రావణము తో కలిపి గిలకరిస్తే మళ్ళీ రెండు ప్రావస్థలు ఏర్పడుతాయి.

అవి 1. జల ప్రావస్థ 2. ఈథర్ ప్రావస్థ

జల ప్రావస్థ లో N - ఆల్కైల్ బెంజీన్ సల్ఫోనమైడ్ సోడియం లవణం ఉంటుంది .

దీనిని ఆమ్ల జల విశ్లేషణ చేస్తే 1° ఎమీన్ హైడ్రో క్లోరైడ్ ఏర్పడుతుంది.

దీనికి అధిక NaOH ద్రావణాన్ని కలిపితే 1° ఎమీన్ ఏర్పడుతుంది.

ఈథర్ ప్రావస్థ ను తీసుకుని **స్వేదనం** చేస్తే ఈథర్ తొలగిపోయి **2° ఎమీన్ సల్ఫోనమైడ్** ఏర్పడుతుంది.

దీనిని **ఆమ్ల జల విశ్లేషణం** చేస్తే **2° ఎమీన్ హైడ్రోక్లోరైడ్** ఏర్పడుతుంది.

దీనికి **అధిక NaOH** కలిపితే స్వేచ్ఛ **2° ఎమీన్** ఏర్పడుతుంది.

ఈవిధంగా 1°, 2° & 3° ఎమీన్లను వేరు చేస్తారు.

నైట్రస్ ఆమ్లంతో చర్య

1° , 2 ° 3° ఎలీఫాటిక్ ఎమీన్లు HNO2 తో చర్య జరుపుతాయి .

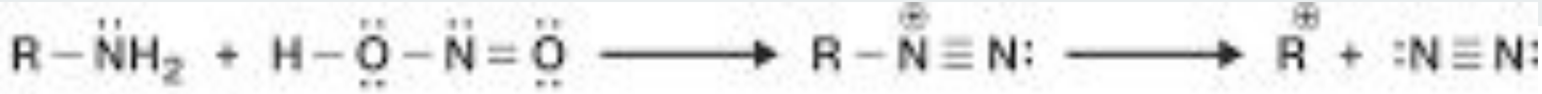
1 ఎలీఫాటిక్ ఎమీన్

$$R{-}NH_2 + HNO_2 \xrightarrow{NaNO_2 + HCl} [R{-}\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl}] \xrightarrow{H_2O} ROH + N_2 + HCl$$

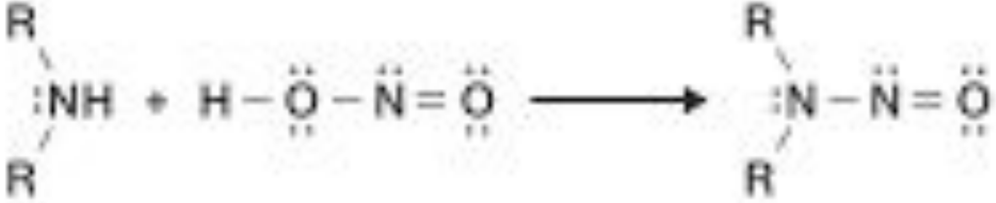
$$(CH_3)_2\ddot{N}H + HCl + NaNO_2 \xrightarrow[H_2O]{(HONO)} (CH_3)_2\ddot{N} - \ddot{N} = O$$

Dimethylamine

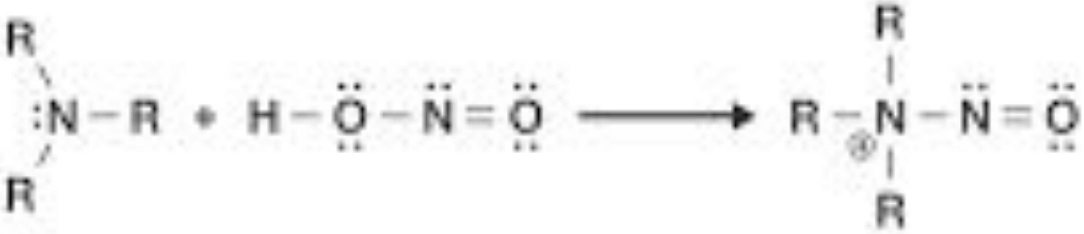
N-nitrosodimethylamine
(a yellow oil)



Primary amine



Secondary amine



Tertiary amine

REACTION OF AMINES

- Reaction of nitrous acid with aliphatic amines in cold acidic solution can be used to distinguish between primary, secondary and tertiary amines.

$RNH_2 + HNO_2 \rightarrow N_2$ gas evolution from a clear solution.

(1° amines)

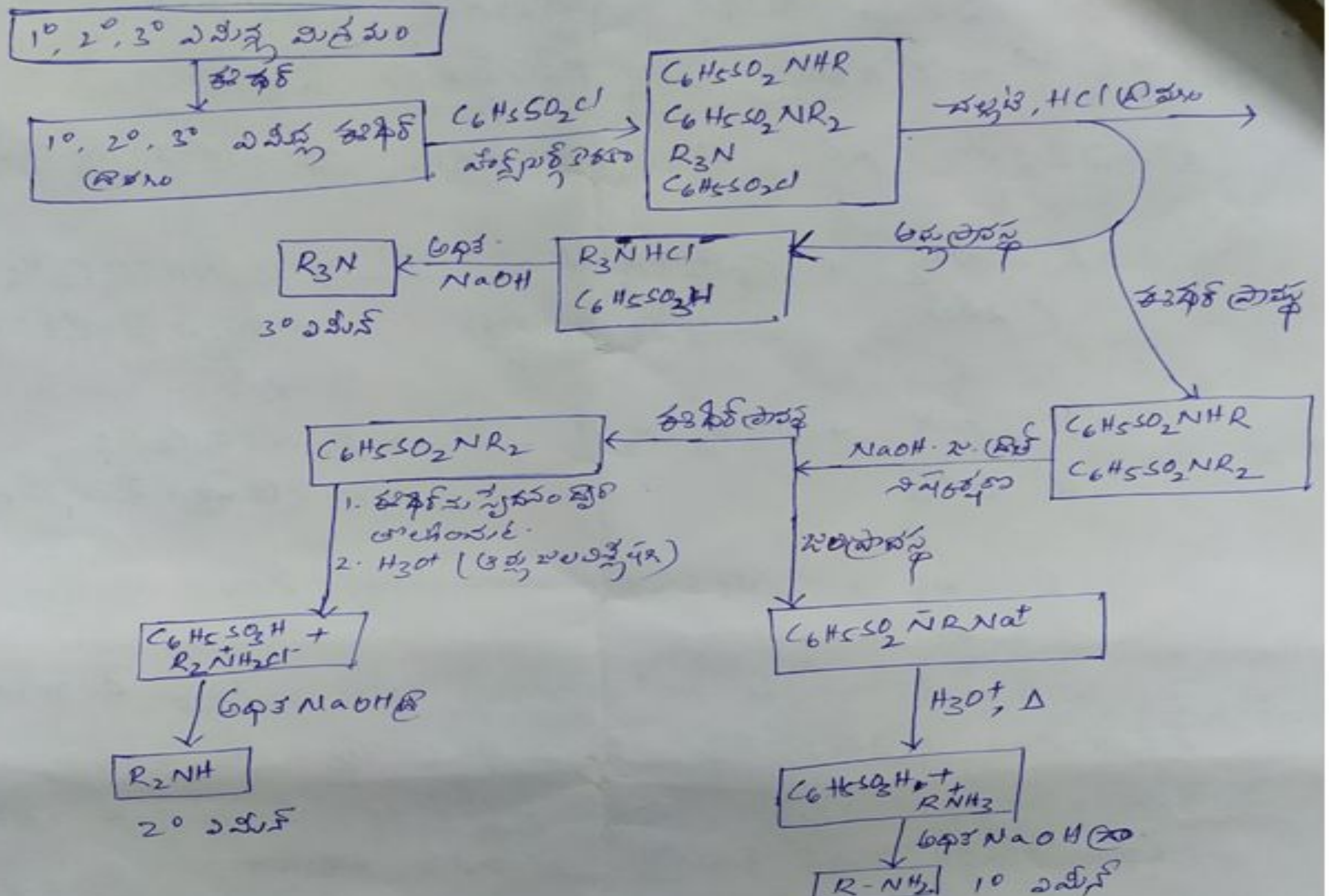
$R_2NH + HNO_2 \rightarrow$ An insoluble yellow oil formed (N-nitrosoamine)

(2° amines)

$R_3N + HNO_2 \rightarrow$ A clear solution (ammonium salt formation)

(3° amines)

వీటిని ప్రయోగాత్మకంగా (క్రింది విధంగా తెలియజేస్తారు.



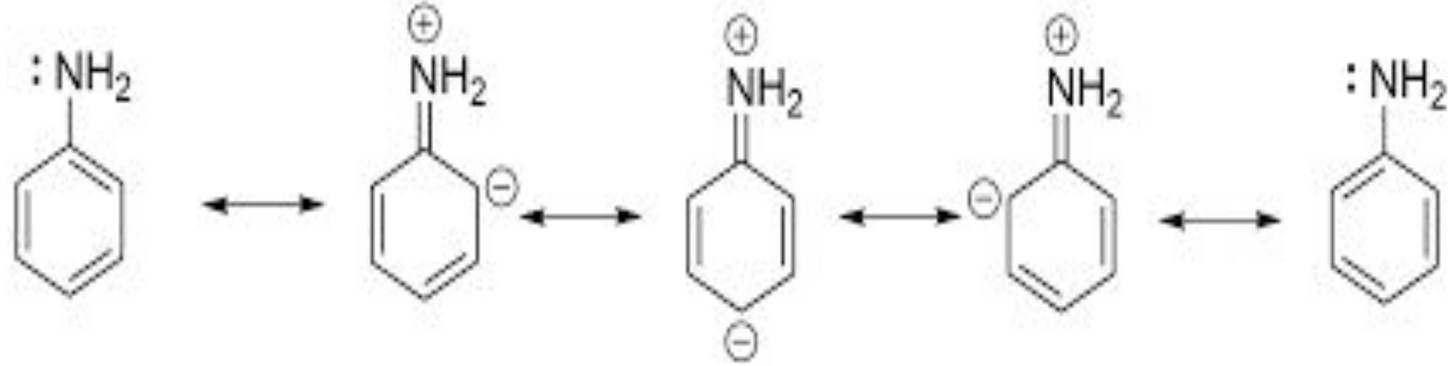
NH2
NaNO2 / HCl or HNO2
0-5⁰C
N≡NCl
benzene diazonium chloride

ఇవి కప్లింగ్ కారకాలతో కలిసి రంజిత పదార్థాలను ఏర్పరుస్తాయి. వీటిని ఎజో రంజనాలంటారు

ఏరోమాటిక్ ఎమీన్ల ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్య

ఏరోమాటిక్ ఎమీన్లలో N పై ఉండే ఎలక్ట్రాన్ ల జంట రెజొనెన్స్ లో పాల్గొంటుంది. NH2 ఒక +M సమూహం.

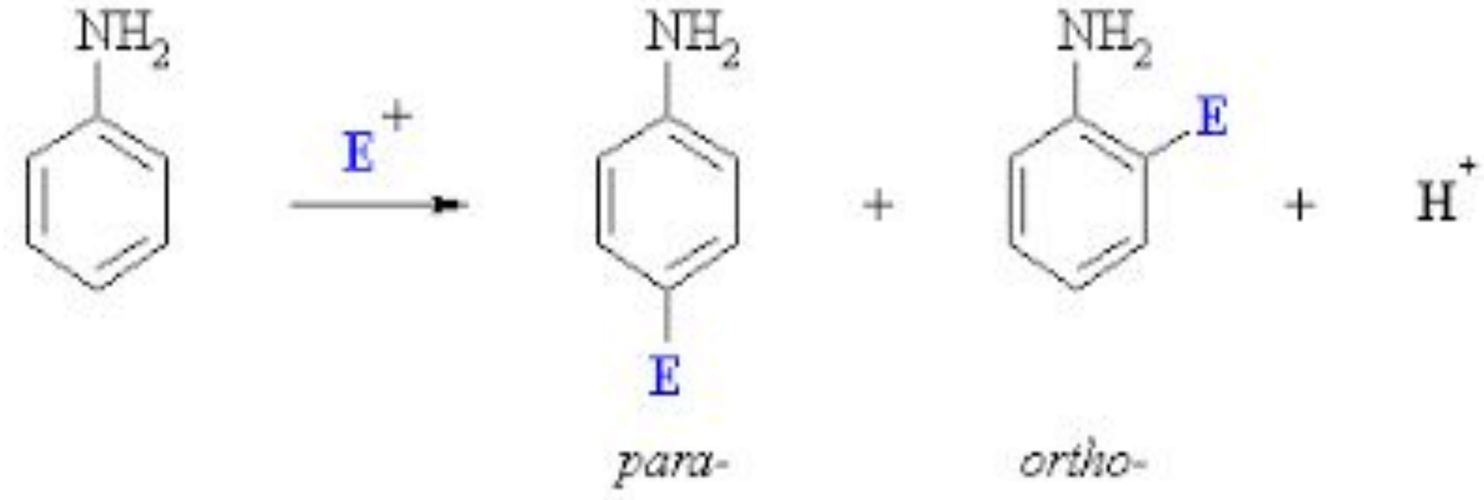
ఎనిలిన్ కెనానికల్ నిర్మాణాలు



1 2 3 4 5

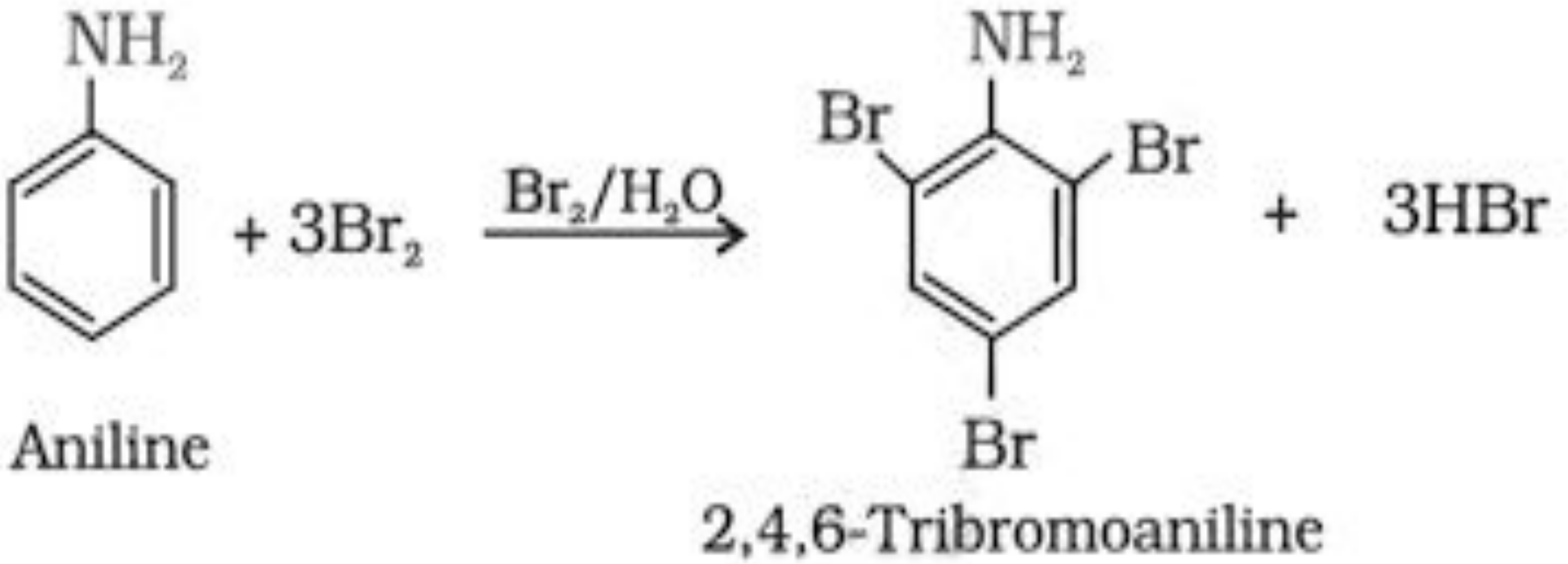
ఈ కెనానికల్ నిర్మాణాలలో O, P స్థానాల్లో అధిక సాంద్రత ఉంది. కాబట్టి ఏరోమాటిక్ ఎమీన్లు ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల్లో పాల్గొని O, P ఉత్పన్నాలనేర్పరుస్తాయి.

చర్యా విధానం.



1. బ్రోమినేషన్ :

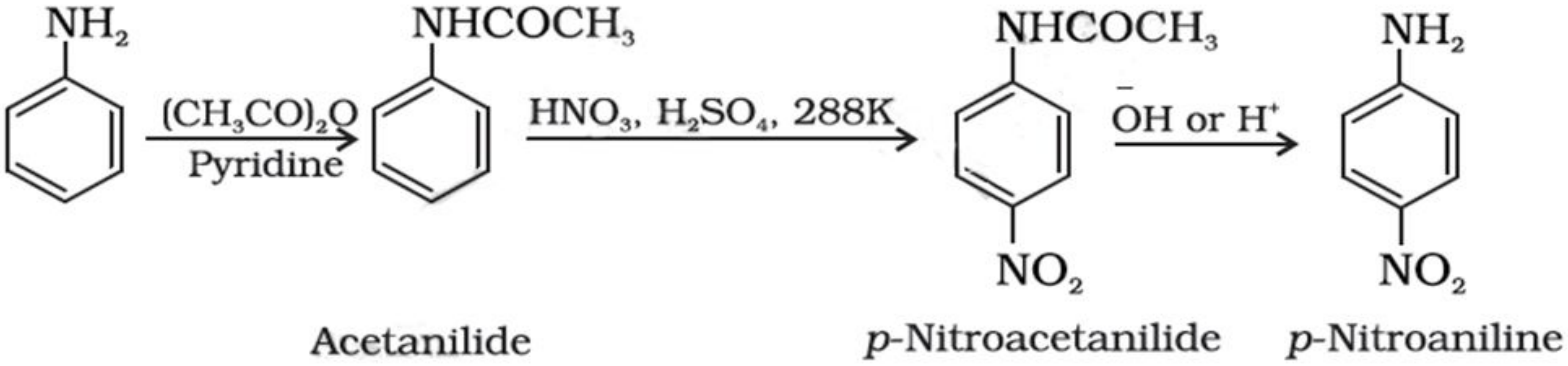
ఎనిలిన్ బ్రోమిన్ జలం తో చర్య జరిపి త్రి ప్రతిక్షిప్త ఉత్పన్నాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఎందుకంటే NH2 బలమైన అనుత్తేజక సమూహం.



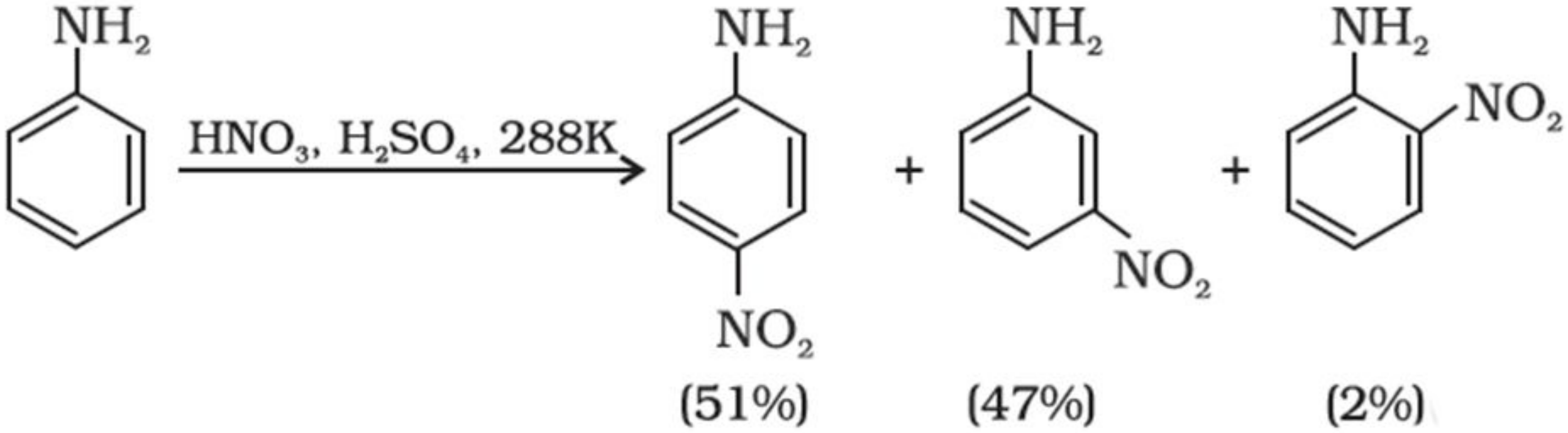
2. నైట్రేషన్

ఆమ్ల సమక్షంలో - NH2 గ్రూపు ఎమినీకరణం చెంది - NH3+ సమూహం గా మారుతుంది .

- NH3+ బలమైన ఉత్తేజక సమూహం . కనుక ఈ చర్యలో NH2 ను NHCOCH3 గా మార్చి పరిరక్షించాలి.కాబట్టి బలమైన ఆమ్ల కారకాలు ఎనిలీన్ ప్రతిక్షేపణ చర్యకు పనికిరావు.

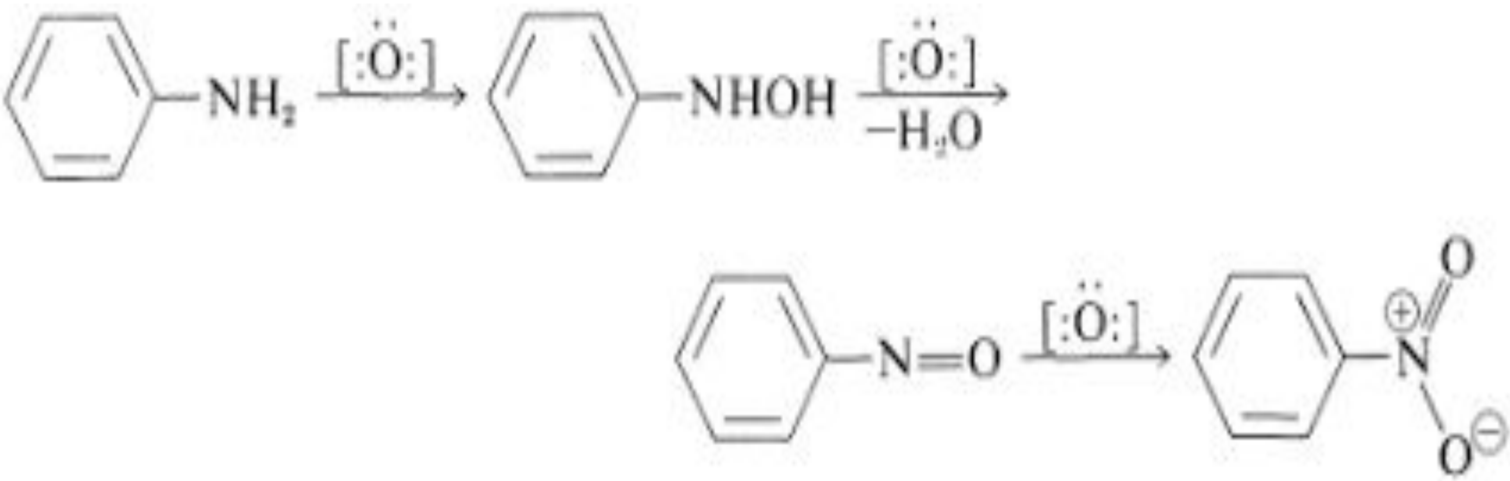


ఆక్సీకరణ కారకాలయిన HNO3, H2SO4 లు **NH2 ను ఆక్సీకరిస్తాయి. ఈ పదార్థాలకు విస్ఫోటన లక్షణం ఉంటుంది.**



ఎరైల్ & 3 ° ఎమీన్ల ఆక్సీకరణం

3 ° ఎమీన్లు H2O2 తో చర్య పొంది N - ఆక్సైడ్ లను ఇస్తాయి.



N, O ల మధ్య సమన్వయ సమయోజనీయ బంధం ఉంటుంది. N మీద ధనావేశ ము , O మీద రుణావేశము ఉంటాయి.

$R_3N + H_2O_2$ ----------> $R_3N^+O^-$ + H_2O

వీటికి అధిక అధిక ద్రవీభవన స్థానాలు ఉంటాయి.

ఈథర్ లో కరుగుతాయి .

వీటికి న్యూక్లియోఫిలిక్ లేదా క్షార లక్షణం ఉంటుంది.

$R_3N^+O^-$ + R'-X ------------> (R_3N^+- OR')X^-

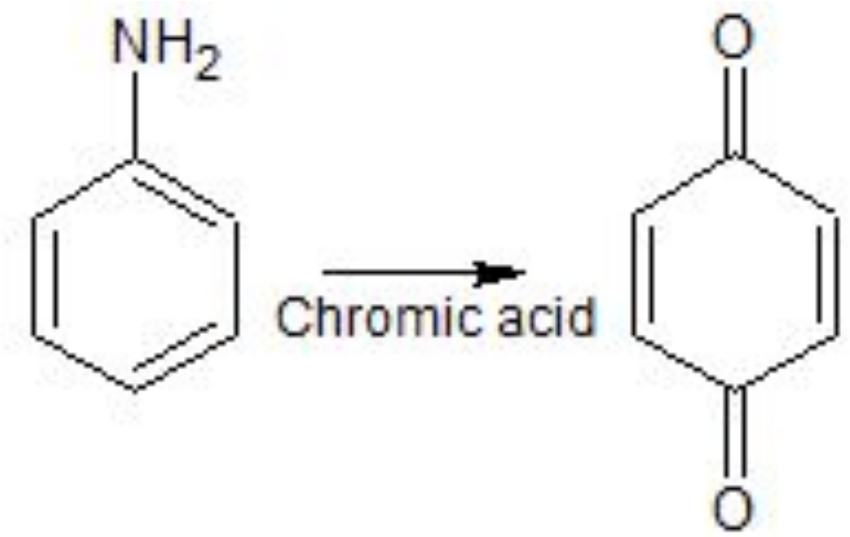
(tri alkyl alkoxyammonium halide) లవణం

ఏరోమాటిక్ ఎమీన్లు త్వరగా ఆక్సీకరణం చెంది క్వినోన్ లను ఇస్తాయి.

ఎనిలిన్ గాలిలో పాక్షిక ఆక్సీకరణం చెందుతుంది.

ఎనిలీన్ రంగు లేని ద్రవం కానీ మూ త బిగిస్తే గాలిలోని O2 తో ఆక్సీకరణం చెంది ఎరుపు రంగుకు మారుతుంది.

ఎనిలీన్ క్రోమిక్ ఆమ్లం లాంటి ఆక్సీకరణ కారకాలతో కలిసి   p- బెంజో క్వినోన్ ఏర్పరుస్తుంది.



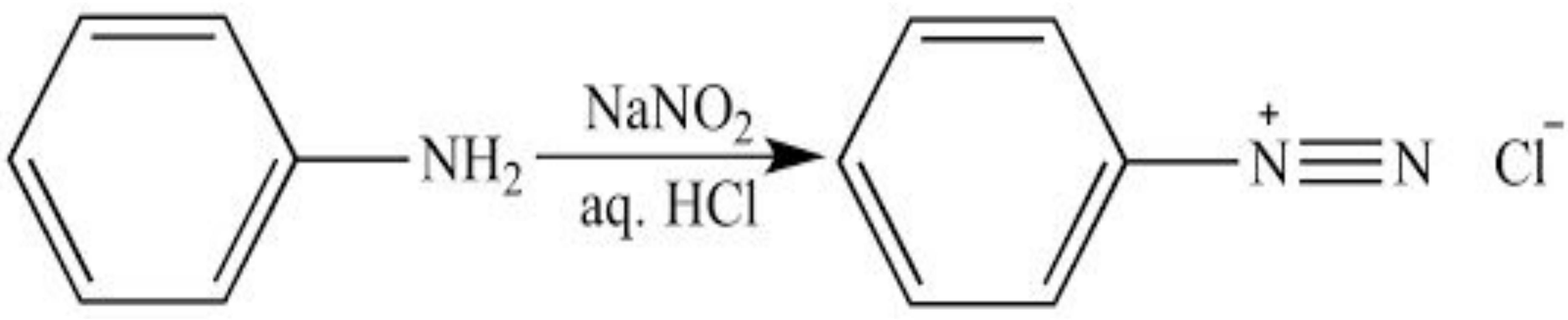
డయజోటీకరణం

1 ° ఎమీన్లు నైట్రస్ ఆమ్లం తో చర్య నొంది డయజోనియం లవణాలను ఏర్పరుస్తాయి .

1 ° ఎమీన్ ను గాఢ HCl లో కరిగించి 5 - 10 ° ల వద్ద చల్లరుస్తారు.

ఇంకో పరికరంలో NaNO2 సంతృప్త జల ద్రావణాన్ని తయారు చేసి దానికి పై ద్రావణాన్ని కలుపుతారు. అప్పుడు డయజోనియం క్లోరైడ్ లవణం ఏర్పడుతుంది.

డయజోటీకరణం



Mechanism: Formation of Diazonium Ions From Aromatic Amines