रसायन विज्ञान

अध्याय-13: ऐमीन

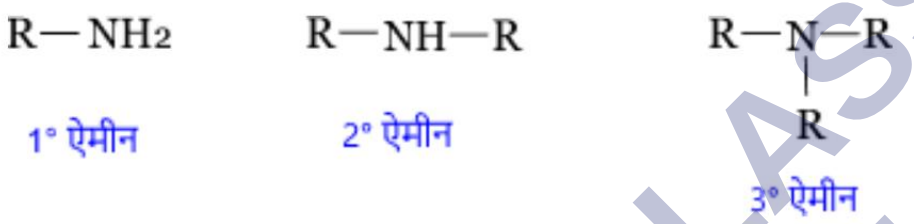
SHIVOM CLASSES 8696608541

ऐमीन

अमोनिया के एल्किल व्युत्पन्न ऐमीन कहलाते हैं। ऐमीन नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिकों के एक महत्वपूर्ण वर्ग का निर्माण करते हैं। ऐमीन प्रकृति में प्रोटीन, विटामिन तथा हार्मोंस में घटक के रूप में पाए जाते हैं।

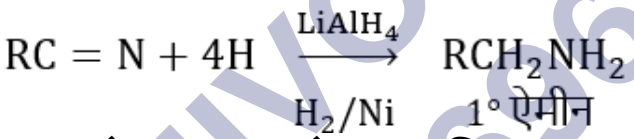
जिन कार्बनिक यौगिकों में -NH_2 क्रियात्मक समूह में उपस्थित रहता है। उन्हें प्राथमिक अथवा 1° ऐमीन कहते हैं।

तथा जिन कार्बनिक यौगिकों में >NH तथा - > N क्रियात्मक समूह उपस्थित रहता है। उन्हें क्रमशः द्वितीयक 2° तथा तृतीयक 3° ऐमीन कहते हैं।

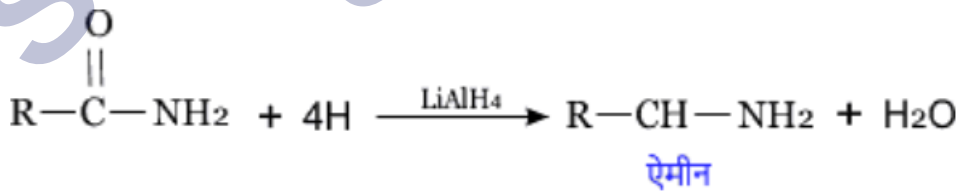


ऐमीन बनाने की विधि

1. **नाइट्राइट से :-** प्राथमिक ऐमीन को लीथियम एल्युमिनियम हाइड्राइड की उपस्थिति में नाइट्राइल के अपचयन द्वारा प्राप्त किया जाता है।



2. **एमाइड के अपचयन से :-** प्राथमिक एमाइड को लीथियम एल्युमिनियम हाइड्राइड द्वारा अपचयित करके ऐमीन प्राप्त होता है।



3. **हॉफमैन ब्रोमाइड अभिक्रिया से :-** जब किसी एमाइड को ब्रोमीन तथा NaOH/KOH के जलीय विलयन के साथ अभिक्रिया कराते हैं तो प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होता है।

$R\text{-}CONH_2 + Br_2 + KOH \longrightarrow R\text{–}NH_2 + K_2CO_3 + 2KBr + 2H_2O$

ऐमीन के भौतिक गुण

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

- एलिफैटिक ऐमीन के निम्न सदस्य गैसें हैं। तीन अथवा अधिक कार्बन परमाणु वाली ऐमीन द्रव हैं। तथा इससे उच्चतर ऐमीन ठोस हैं।
- निम्नतम एलिफैटिक ऐमीन जल में विलेय होते हैं। चूंकि यह जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन बंध बनाते हैं। एरोमैटिक ऐमीन जल में कम विलेय होते हैं।
- शुद्ध अवस्था में ऐमीन रंगहीन होती हैं। परंतु भंडारण के दौरान वायु के साथ ऑक्सीकृत होकर रंगीन हो जाती हैं।

ऐमीन के रासायनिक गुण

1. **अम्लों से क्रिया –** क्षारकीय प्रकृति होने के कारण, ऐमीन अम्लों से अभिक्रिया करके लवण बनाती हैं।

   $RNH_2 + HX \longrightarrow R{-}NH_3^+Cl^-$

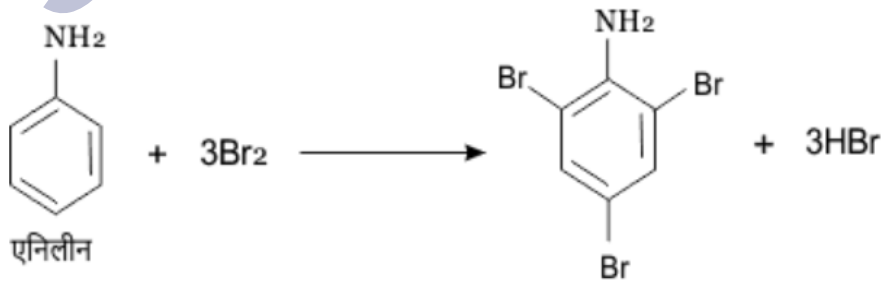
   जहां R एल्किल समूह तथा X हैलोजेन समूह को प्रदर्शित करते हैं।

   जहां R एल्किल समूह तथा X हैलोजेन समूह को प्रदर्शित करते हैं।

2. **कार्बिलऐमीन अभिक्रिया :-** एलिफैटिक तथा एरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन को क्लोरोफॉर्म तथा एल्कोहलिक पोटैशियम हाइड्रोक्साइड KOH के साथ गर्म किया जाता है। जिससे अप्रिय तीक्ष्ण गंध वाला पदार्थ आइसोसायनाइड (कार्बिलऐमीन) प्राप्त होता है।

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\Delta} RNC + 3KCl + 3H_2O$$

3. **ब्रोमीनीकरण :-** एनिलीन कमरे के ताप पर ब्रोमीन जल से अभिक्रिया करके 2, 4, 6-ट्राइब्रोमोएनिलीन का तुरंत ही सफेद अवक्षेप देती है।



एनिलीन

2,4,6 ट्राईबोमोएनिलीन

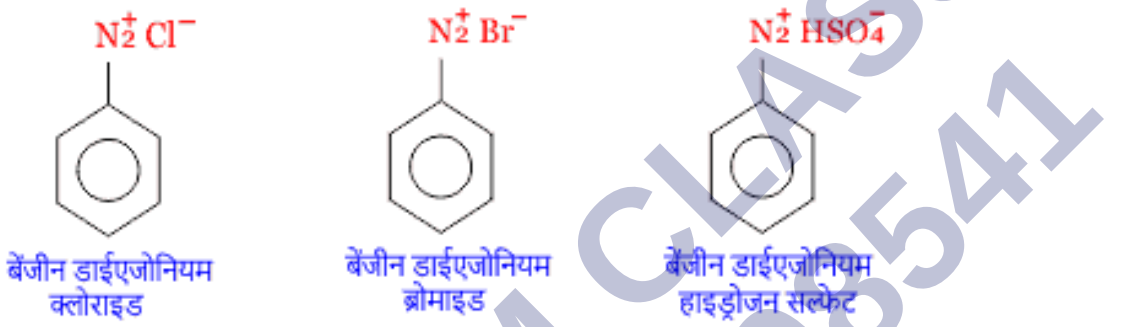
ऐमीन के उपयोग

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

- कम अणुभार वाले एलिफैटिक ऐमीन का उपयोग प्रयोगशाला में विलायक के रूप में होता है।
- एरोमैटिक ऐमीन का उपयोग रंजक तथा बहुलक आदि के उत्पादन में होता है।
- यह औषधियों के औद्योगिक उत्पादन में प्रयोग की जाती है।

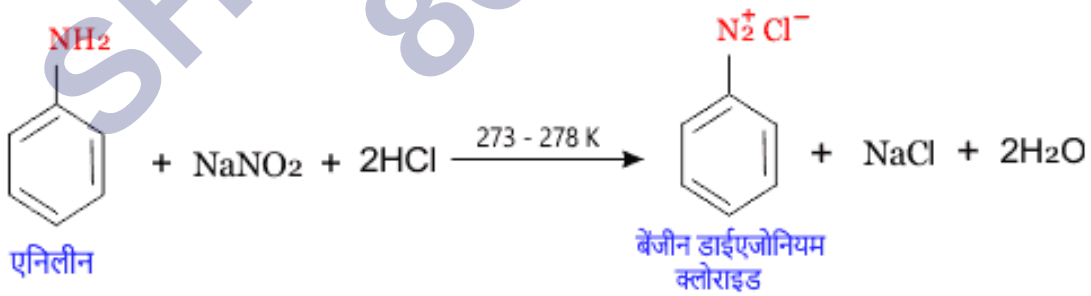
डाइ ऐजोनियम लवण

डाइ ऐजोनियम लवण का सामान्य सूत्र $ArN_2^+X^-$ होता है। जहां Ar ऐरिल समूह तथा X^- आयन (Cl^-, Br^-, HSO_4^- आदि) को प्रदर्शित करता है। N_2^+ समूह को डाइ ऐजोनियम समूह कहते हैं। जैसे –



डाइ ऐजोनियम लवण बनाने की विधि

ऐरिलऐमीन से डाइ ऐजोनियम लवण का निर्माण डाइ एजोटीकरण विधि द्वारा किया जाता है। इसमें एनिलीन को सोडियम नाइट्रेट व तनु HCl के मिश्रण के साथ 273 - 278K ताप पर अभिकृत करते हैं। जिससे बेंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड प्राप्त होता है।



डाइ ऐजोनियम लवण के भौतिक गुण

- बेंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस होता है।
- यह शुष्क अवस्था में स्थायी होते हैं। तथा गर्म किए जाने पर यह जल से अभिक्रिया करते हैं।

SHIVOM CLASSES 8696608541

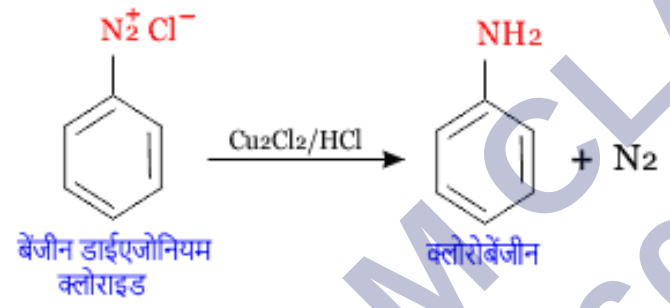
SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

- डाइ ऐजोनियम लवण जल में विलेय होते हैं तथा अल्कोहल में अल्प विलेय है। एवं ईथर में अविलेय होते हैं।
- यह ठोस अवस्था में विस्फोटक होते हैं।

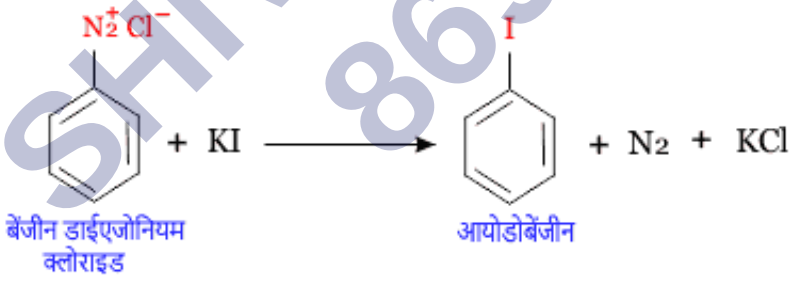
डाइ ऐजोनियम लवण के रासायनिक गुण

1. **हैलाइड द्वारा प्रतिस्थापन :-** डाइ ऐजोनियम लवण के जलीय विलयन को क्यूप्रस क्लोराइड तथा क्यूप्रस ब्रोमाइड के साथ क्रिया कराने पर डाइ ऐजोनियम समूह $-N_2^+ X^-$ का Cl या Br द्वारा प्रतिस्थापन किया जाता है इस अभिक्रिया को सैण्डमायर अभिक्रिया कहते हैं।

$$ArN_2^+X^- \xrightarrow{CU_2Cl_2/HCl} ARCl + N_2$$



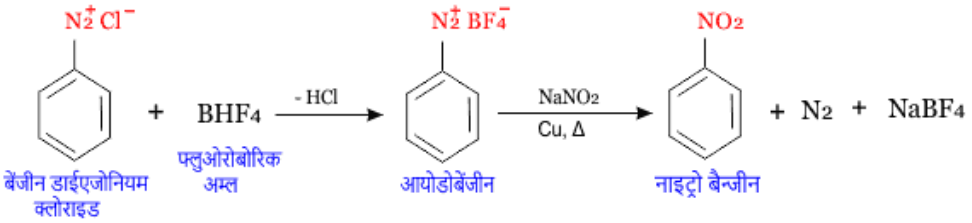
2. **आयोडाइड द्वारा प्रतिस्थापन :-** डाइ ऐजोनियम लवण के विलयन की क्रिया पोटैशियम आयोडाइड KI से कराते हैं। तो समूह $-N_2^+ X^-$ का प्रतिस्थापन किया जा सकता है।



3. **नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापन :-** कॉपर की उपस्थिति में जब डाइ ऐजोनियम फ्लोओरोबोरेट को सोडियम नाइट्राइट के जलीय विलयन के साथ गर्म किया जाता है। तो समूह $-N_2^+ X^-$ का $-NO_2$ समूह द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है।

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)



डाइ ऐजोनियम लवण के उपयोग

- डाइ ऐजोनियम लवण का उपयोग विभिन्न प्रकार के कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में किया जाता है।
- इसका उपयोग हैलोएरीन तथा प्रतिस्थापित हैलोएरीन के निर्माण में भी किया जाता है।

SHIVOM CLASSES 8696608541

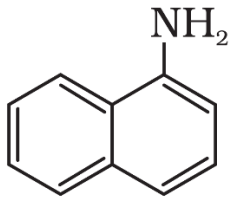
SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

NCERT SOLUTIONS

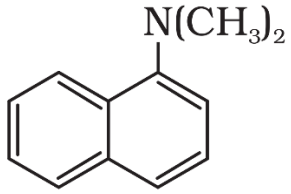
प्रश्न (पृष्ठ संख्या 408)

प्रश्न 1 निम्नलिखित ऐमीनों को प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कीजिए।

(i)



(ii)



(iii) $(C_2H_5)_2$ $CHNH_2$

(iv) $(C_2H_5)_2$ NH

उत्तर-

(i) प्राथमिक ऐमीन।
(ii) तृतीयक ऐमीन।
(iii) प्राथमिक ऐमीन।
(iv) द्वितीयक ऐमीन।

प्रश्न 2

(i) अणुसूत्र $C_4H_{11}N$ से प्राप्त विभिन्न समावयवी ऐमीनों की संरचना लिखिए।

(ii) सभी समावयवों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

(iii) विभिन्न युग्मों द्वारा कौन-से प्रकार की समावयवता प्रदर्शित होती है? या सूत्र $C_4H_{11}N$ से कितने प्राथमिक ऐमीन सम्भव हैं?

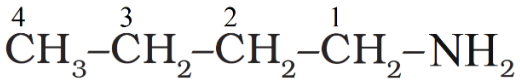
उत्तर-

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

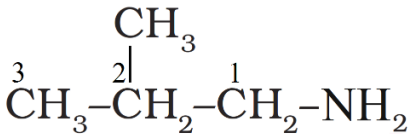
आठ समावयवी ऐल्कीन सम्भव हैं।–

(i)



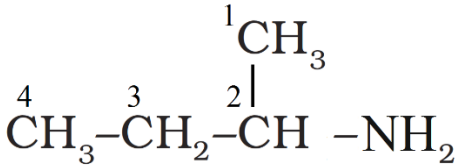
ब्यूटेन–1–ऐमीन (प्राथमिक)

(ii)



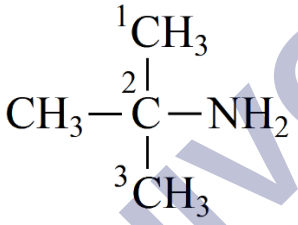
2-मेथिलप्रोपेन–1–ऐमीन (प्राथमिक)

(iii)



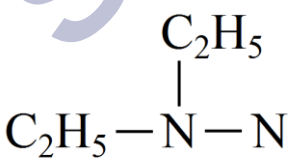
ब्यूटेन–2–ऐमीन (प्राथमिक)

(iv)



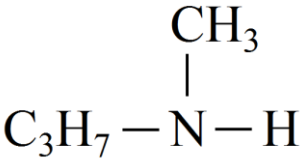
2–मेथिलप्रोपेन–2–ऐमीन (प्राथमिक)

(v)



N–एथिलएथेनेमीन (द्वितीयक)

(vi)

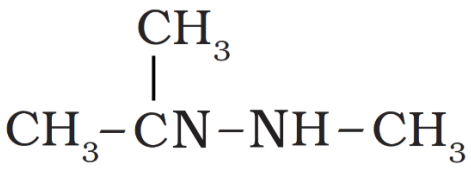


N–मेथिलप्रोपेन–1–ऐमीन (द्वितीयक)

SHIVOM CLASSES 8696608541

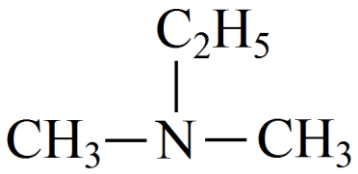
SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(vii)



N–मेथिलप्रोपेन–2–ऐमीन (द्वितीयक)

(viii)



N,N-डाइमेथिलएथेनेमीन (तृतीयक)

विभिन्न ऐमीनों द्वारा प्रदर्शित समावयवता-

- **श्रृंखला समावयवी-** (i) तथा(ii), (iii) तथा (iv), (i) तथा (iv)
- **स्थाने समावयवी-** (ii) तथा (iii), (ii) तथा (iv)
- **मध्यावयवी-** (v) तथा (vi), (vii) तथा (viii)
- **क्रियात्मक समावयवी-** तीनों प्रकार की ऐमीन एक-दूसरे की क्रियात्मक समावयवी होती हैं।

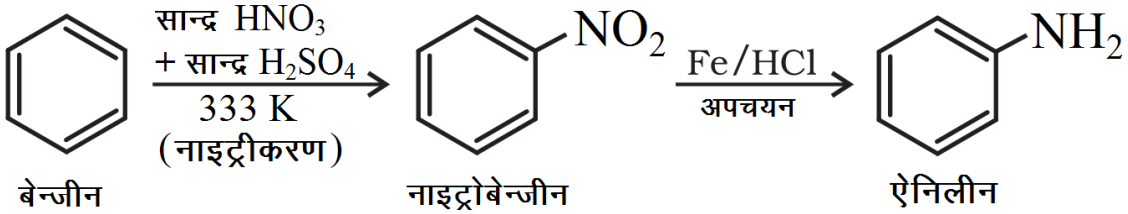
प्रश्न (पृष्ठ संख्या 411)

प्रश्न 1 आप निम्नलिखित परिवर्तन कैसे करेंगे?

(i) बेन्जीन से ऐनिलीन।
(ii) बेन्जीन से N, N-डाइमेथिल ऐनिलीन।
(iii) $Cl—(CH_2)_4—Cl$ से हेक्सेन- 1, 6 –डाइऐमीन।

उत्तर-

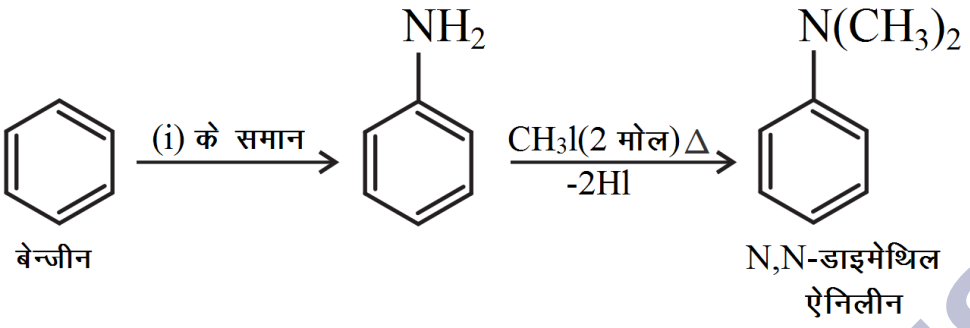
(i)



SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(ii)



बेन्जीन — N,N-डाइमेथिल ऐनिलीन

(iii)

$$Cl-(CH_2)_4-Cl \xrightarrow[-2KCl]{2KCN(alc),\Delta} NC-(CH_2)_4-CN$$

1,4-डाइक्लोरोब्यूटेन — हेक्सेन-1,6-डाइनाइट्राइल

$$NC-(CH_2)_4-CN \xrightarrow[(ii)\ H_3O^+]{(i)\ LiAlH_4/\text{ईथर}} H_2N-(CH_2)_6-NH_2$$

हेक्सेन-1,6-डाइऐमीन

प्रश्न (पृष्ठ संख्या 420)

प्रश्न 1 निम्नलिखित को उनके बढ़ते हुए क्षारकीय प्रबलता के क्रम में लिखिए।

(i) $C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NH_2$, NH_3, $C_6H_5NH_2NH_2$) तथा $(C_2H_5)_2$ NH

(ii) $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2$ NH, $(C_2H_5)_3$ N, $C_6H_5NH_2$

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

उत्तर-

(i) $C_6H_5NH_2 < NH_3 < C_6H_5CH_2NH_2 < C_2H_5NH_2, < (C_2H_5)_2$ NH

(ii) $C_6H_5NH_2 < C_2H_5NH_2 < (C_2H_5)_3N < (C_2H_5)_2$ NH

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

प्रश्न 2 निम्नलिखित अम्ल-क्षारक अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए तथा उत्पादों के नाम लिखिए।

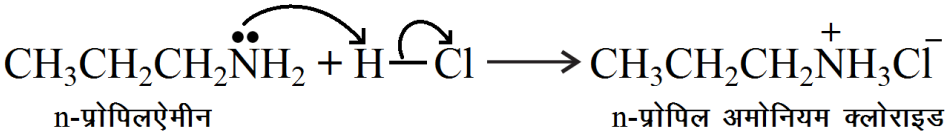
(i) $CH_3CH_2CH_2NH_2 + HCl \rightarrow$

(ii) $(C_2H_5)_2 N + HCl \rightarrow$

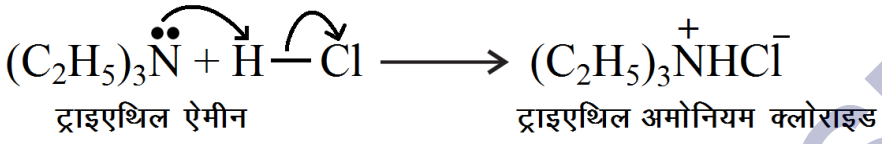
SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

उत्तर-

(i)

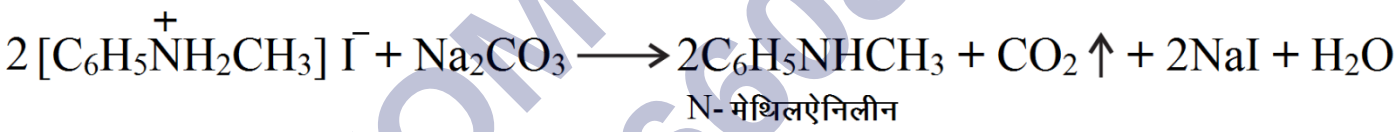


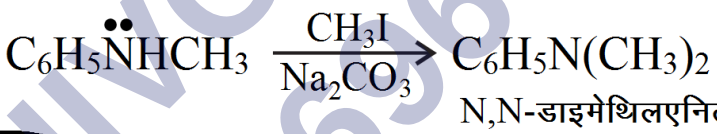
(ii)

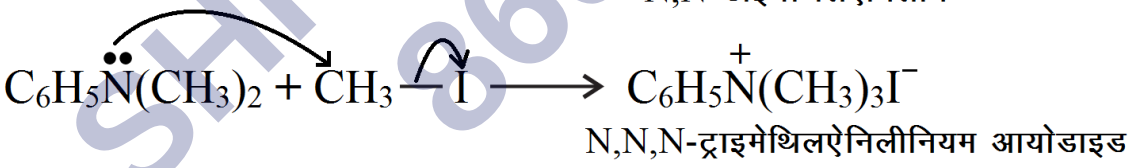


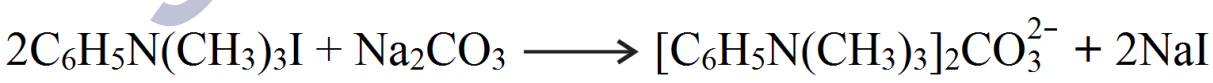
प्रश्न 3 सोडियम कार्बोनेट विलयन की उपस्थिति में मेथिल आयोडाइड के आधिक्य द्वारा ऐनिलीन के ऐल्किलन में उत्पन्न होने वाले उत्पादों के लिए अभिक्रिया लिखिए।

उत्तर-







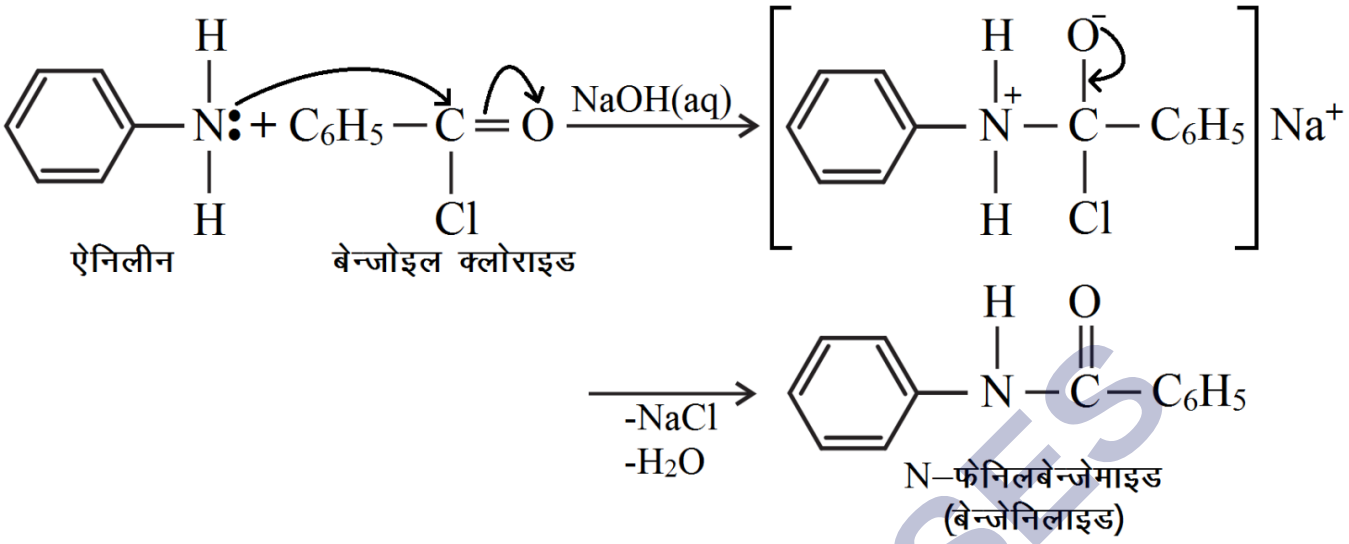


प्रश्न 4 ऐनिलीन की बेन्जोइल क्लोराइड के साथ रासायनिक अभिक्रिया द्वारा उत्पन्न उत्पादों के नाम लिखिए।

उत्तर-

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)



प्रश्न 5 अणुसूत्र C_3H_9N से प्राप्त विभिन्न समावयवों की संरचना लिखिए। उन समावयवों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए जो नाइट्रस अम्ल के साथ नाइट्रोजन गैस मुक्त। करते हैं।

उत्तर- आण्विक सूत्र C_3H_9 N चार समावयवी ऐलिफैटिक ऐमीनों को निरूपित करता है। ये निम्नवत् है।

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2$
प्रोपेन–1–ऐमीन (1^o)

(ii) $CH_3-NH-C_2H_5$
N–मेथिलएथेनेमीन (2^o)

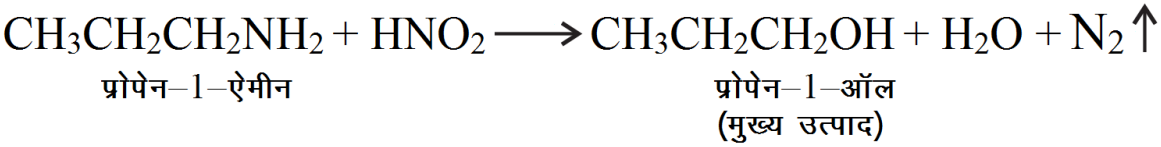
(iii) $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$
N,N–डाइमेथिलमेथेनेमीन (3^o)

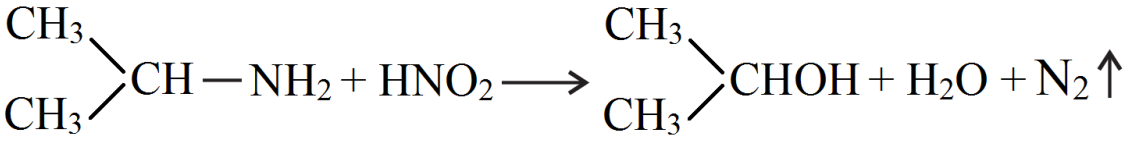
(iv) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$
प्रोपेन–2–ऐमीन (1^o)

केवल प्राथमिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल (HONO) के साथ क्रिया करके N_2 गैस मुक्त करती हैं तथा संगत प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनाती हैं।

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)





प्रश्न (पृष्ठ संख्या 423)

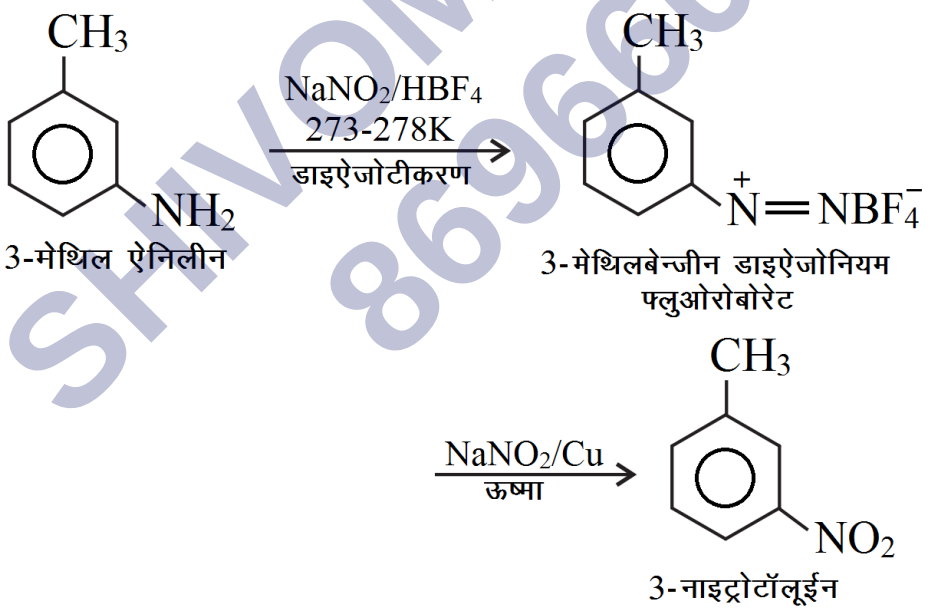
प्रश्न 1 निम्नलिखित परिवर्तन कीजिए।

(i) 3 – मेथिल ऐनिलीन से 3 – नाइट्रोटॉलूईन

(ii) ऐनिलीन से 1, 3, 5 –ट्राइब्रोमो बेन्जीन।

उत्तर-

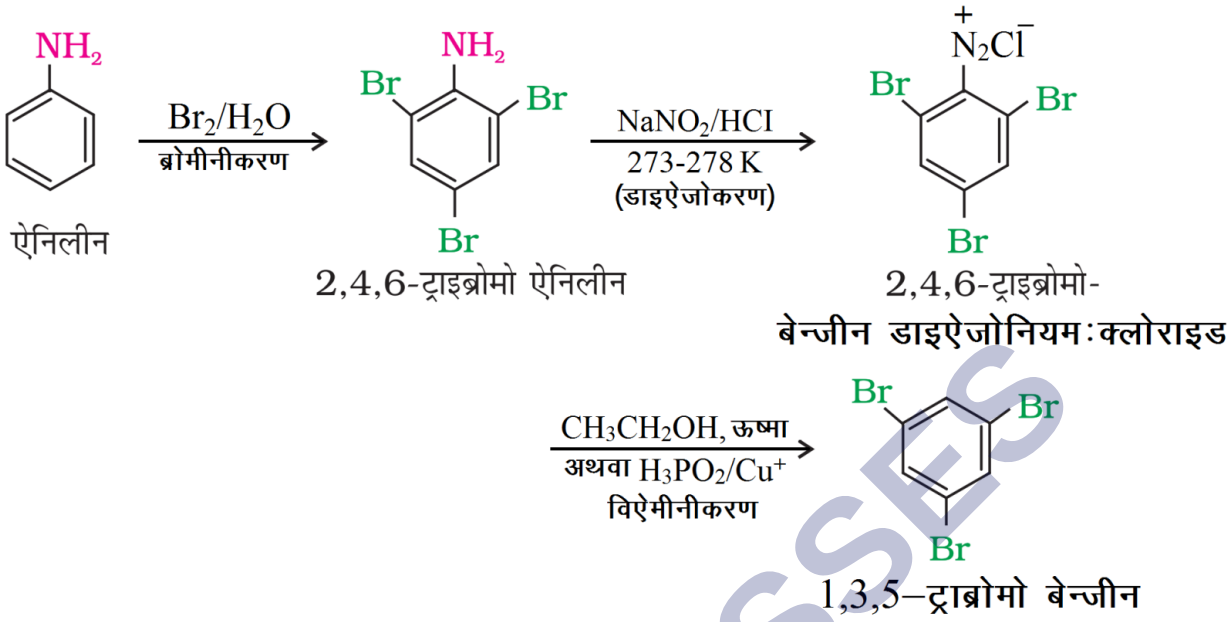
(i)



(ii)

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)



अभ्यास (पृष्ठ संख्या 424-426)

प्रश्न 1 निम्नलिखित यौगिकों को प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कीजिए तथा इनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

(i) $(CH_3)_2CHNH_2$

(ii) $CH_3(CH_2)_2CH_2NH_2$

(iii) $CH_3NHCH(CH_3)_2$

(iv) $(CH_3)_3CNH_2$

(v) $C_6H_5NHCH_3$

(vi) $(CH_3CH_2)_2NCH_3$

(vii) m-$BrC_6H_4NH_2$

उत्तर-

(i) प्रोपेन-2 -ऐमीन (1°)

(ii) प्रोपेन-1 -ऐमीन (1°)

(iii) N-मेथिल प्रोपेन-2-ऐमीन (2°)

(iv) 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऐमीन (3°)

(v) N-मेथिलबेन्जीनेमीन या N-मेथिलऐनिलीन (2°)

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(vi) N-एथिल, N-मेथिलऐथेनेमीन (3°)

(vii) 3-ब्रोमोबेन्जैनेमीन या 3-ब्रोमोऐनिलीन (1°)

प्रश्न 2 निम्नलिखित युग्म के यौगिक में विभेद के लिए एक रासायनिक परीक्षण दीजिए।

(i) मेथिल ऐमीन एवं डाइमेथिल ऐमीन।
(ii) द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन।
(iii) एथिल ऐमीन एवं ऐनिलीन।
(iv) ऐनिलीन एवं बेन्जिल ऐमीन।
(v) ऐनिलीन एवं N-मेथिल ऐनिलीन।

उत्तर-

(i) **मेथिल ऐमीन एवं डाइमेथिल ऐमीन-** इनमें कार्बिलऐमीन परीक्षण द्वारा विभेद किया जा सकता है। मेथिलऐमीन प्राथमिक ऐमीन है, इसलिए यह कार्बिलऐमीन परीक्षण देती है अर्थात् KOH के ऐल्कोहॉलिक विलयन तथा $CHCl_3$ के साथ गर्म करने पर यह मेथिल काबिलेमीन की तीव्र गन्ध देती है। इसके विपरीत, डाइमेथिलऐमीन एक द्वितीयक ऐमीन है, इसलिए यह कार्बिलऐमीन परीक्षण नहीं देती।

$$\underset{\text{मेथिल ऐमीन}}{CH_3NH_2} + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow[\text{(alc.)}]{\text{ऊष्मा}} \underset{\substack{\text{मेथिल कार्बिलऐमीन}\\ \text{(तीव्र गन्ध)}}}{CH_3NC} + 3KCl + 3H_2O$$

$$\underset{\text{डाइमेथिल ऐमीन}}{(CH_3CH_2)_2NH} \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{CHCl_3/KOH(alc.)} \text{कोई अभिक्रिया नहीं।}$$

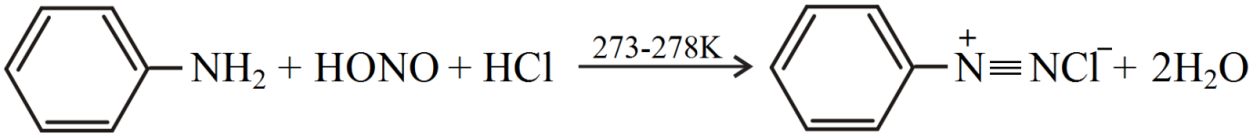
(ii) **द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन-** इनमें लिबरमैन नाइट्रोसोऐमीन परीक्षण द्वारा विभेद किया जा सकता है। द्वितीयक ऐमीन लिबरमैन नाइट्रोसोऐमीन परीक्षण देती हैं, जबकि तृतीयक ऐमीन ये परीक्षण नहीं देती।। द्वितीयक ऐमीन HNO_2, से अभिक्रिया करके पीले रंग का तैलीय N-नाइट्रोसोऐमीन देती हैं। यहाँ HNO_2, को खनिज अम्ल (HCl) तथा सोडियम नाइट्राइट की अभिक्रिया द्वारा माध्यम में (in situ) ही बनाया जाता है।

$$\underset{\text{डाइएथिल ऐमीन}}{(CH_3CH_2)_2NH} + HO-N=O \longrightarrow \underset{\substack{\text{N–नाइट्रोसोडाइएथिल ऐमीन}\\ \text{(पीला रंग)}}}{(CH_3CH_2)_2N-N=O} + H_2O$$

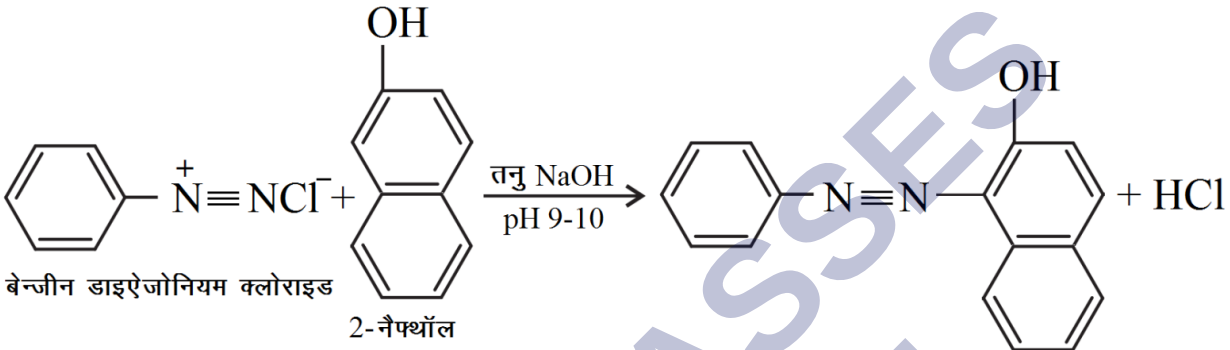
(iii) **एथिल ऐमीन एवं ऐनिलीन-** एथिलऐमीन प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन है, जबकि ऐनिलीने प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन है। इन्हें ऐजो रंजक परीक्षण द्वारा विभेदित किया जा सकता है। ऐजो रंजक परीक्षण – इसमें ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन की HNO_2, ($NaNO_2$, + तनु HCl) के साथ 273–278K पर

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

अभिक्रिया होती है तथा इसके पश्चात् 2 नैफ्थॉल (β –नैफ्थॉल) के क्षारीय विलयन के साथ अभिक्रिया से गहरे पीले, नारंगी या लाल रंग का रंजक प्राप्त होता है।

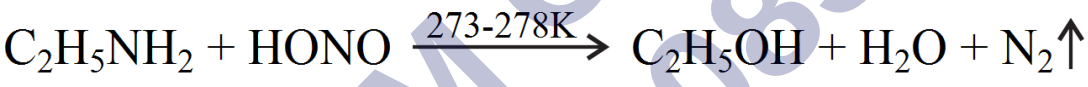


बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड



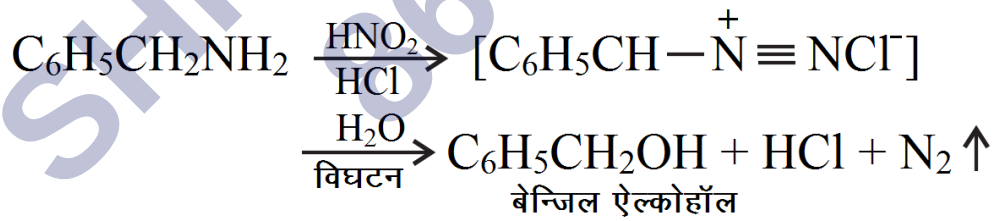
बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड 2-नैफ्थॉल 1-फेनिल–ऐजो-2-नैफ्थॉल (नारंगी रंजक)

ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन उपर्युक्त परिस्थितियों के अन्तर्गत प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के निर्माण के साथ नाइट्रोजन गैस तीव्रता से मुक्त करती हैं अर्थात् विलयन पारदर्शी ही रहता है।



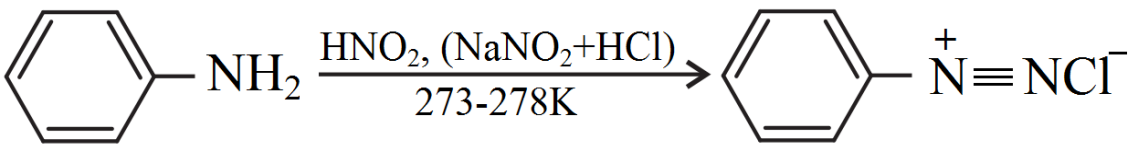
एथिल ऐमीन एथिल ऐल्कोहॉल

(iv) **ऐनिलीन एवं बेन्जिल ऐमीन-** इन्हें नाइट्रस अम्ल परीक्षण द्वारा विभेदित किया जा सकता है। नाइट्रस अम्ल परीक्षण –बेन्जिल ऐमीन नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया करके डाइऐजोनियम लवण बनाती है जो कम ताप पर भी अस्थायी होने के कारण N_2, के विमुक्तन के साथ विघटित हो जाता है।



बेन्जिल ऐल्कोहॉल

ऐनिलीन HNO_2, से अभिक्रिया करके बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड बनाती है जो 273 – 278 K पर स्थायी होता है, इसलिए विघटित होकर नाइट्रोजन गैस नहीं देता है।



ऐनिलीन बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(v) **ऐनिलीन एवं N-मेथिल ऐनिलीन-** इनमें कार्बिलऐमीन परीक्षण द्वारा विभेद किया जा सकता है। ऐनिलीन प्राथमिक ऐमीन होने के कारण कार्बिलऐमीन परीक्षण देती है अर्थात् ऐल्कोहॉलिक KOH विलयन तथा $CHCl_3$ के साथ गर्म करने पर यह फेनिल आइसोसायनाइड की हानिकारक गन्ध देती है। इसके विपरीत, N –मेथिल ऐनिलीन द्वितीयक ऐमीन होने के कारण यह परीक्षण नहीं देती।

$$\underset{\text{ऐनिलीन (प्राथमिक ऐमीन)}}{C_6H_5NH_2} + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} \underset{\text{फेनिल आइसोसायनाइड (हानिकारक दुर्गन्ध)}}{C_6H_5NC} + 3KCl + 3H_2O$$

(alc.)

$$\underset{\text{N-मेथिल ऐनिलीन (द्वितीयक ऐमीन)}}{C_6H_5-NH-CH_3} \xrightarrow{CHCl_3/KOH(alc.)} \text{कोई अभिक्रिया नहीं।}$$

प्रश्न 3 निम्नलिखित के कारण बताइए।

(i) ऐनिलीन का pK_b मेथिल ऐमीन की तुलना में अधिक होता है।

(ii) एथिल ऐमीन जल में विलेय है, जबकि ऐनिलीन नहीं।

(iii) मेथिल ऐमीन फेरिक क्लोराइड के साथ जल में अभिक्रिया करने पर जलयोजित फेरिक ऑक्साइड का अवक्षेप देती है।

(iv) यद्यपि ऐमीनो समूह इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में ऑर्थो एवं पैरा-निर्देशक होता है, फिर भी ऐनिलीन नाइट्रीकरण द्वारा यथेष्ट मात्रा में मेटा-नाइट्रोऐनिलीन देती है।

(v) ऐनिलीन फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती।

(vi) ऐरोमैटिक ऐमीनों के डाइऐजोनियम लवण ऐलिफैटिक ऐमीनों से प्राप्त लवण से अधिक स्थायी होते हैं।

(vii) प्राथमिक ऐमीन के संश्लेषण में गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण को प्राथमिकता दी जाती है।

उत्तर-

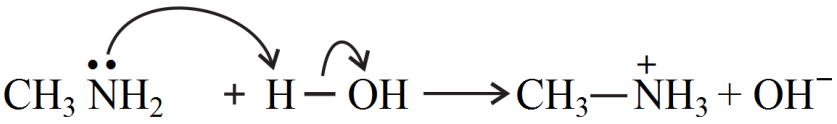
(i) ऐनिलीन, मेथिलऐमीन से अधिक दुर्बल क्षार होती है। ऐनिलीन में N – परमाणु पर एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन बेन्जीन वलय पर विस्थानीकृत हो जाता है जिसके परिणामस्वरूप नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाता है। दूसरी ओर, मेथिलऐमीन में CH_3 समूह के +I प्रभाव के कारण N-परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है। अत: ऐनिलीन मेथिलऐमीन से दुर्बल क्षार होता है, अत: इसका pK_b, मान मेथिलऐमीन से उच्च होता है।

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(ii) एथिलऐमीन जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबन्ध बनाने के कारण जल में विलेय होती है। दूसरी ओर, ऐनिलीन जल में वृहत् हाइड्रोकार्बन भाग C_6H_5 के कारण अविलेय होता है, क्योंकि यह हाइड्रोजन आबन्ध नहीं बनाता है।

(iii) मेथिलऐमीन जल से अधिक क्षारीय होने के कारण जल से प्रोटॉन ग्रहण करके OH^- आयन मुक्त करती है।



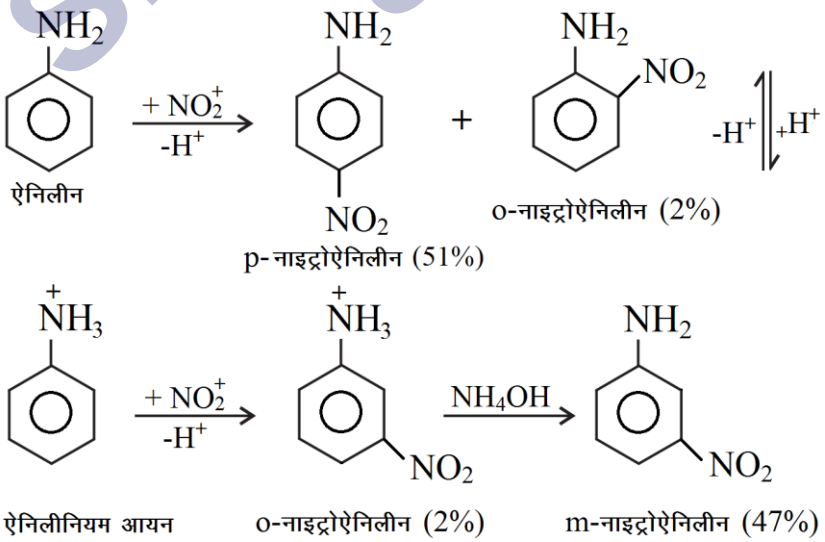
ये OH^- आयन जल में उपस्थित Fe^{3+} आयनों से संयुक्त होकर जलयोजित फेरिक ऑक्साइड का भूरा अवक्षेप देती हैं।

$$FeCl_3 \longrightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$$

$$2Fe^{3+} + 6OH^- \longrightarrow 2Fe(OH)_3 \text{ या } Fe_2O_3.3H_2O$$

जलयोजित फेरिक ऑक्साइड
(भूरा अवक्षेप)

(iv) नाइट्रीकरण की प्रक्रिया सान्द्र HNO_3 तथा सान्द्र H_2SO_4 के मिश्रण की उपस्थिति में होती है। इन अम्लों की उपस्थिति में अधिकांश ऐनिलीन प्रोटॉनीकृत होकर ऐनिलीनियम आयन बनाती है। अतः । अम्लों की उपस्थिती में अभिक्रिया मिश्रण में ऐनिलीन और ऐनिलीनियम आयन होते हैं -NH_2, समूह ऐनिलीन में ऑर्थो तथा पैरा निर्देशक होता है तथा सक्रियक (dactivating) होता है, जबकि ऐनिलीनियम आयन में $\overset{+}{N}H_3$ समूह मेटा निर्देशक तथा निष्क्रियकारक होता है। ऐनिलीन के नाइट्रीकरण से p-नाइट्रोऐनिलीन प्राप्त होती है, जबकि ऐनिलीनियम आयन मेटा नाइट्रोऐनिलीन देता है।



SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

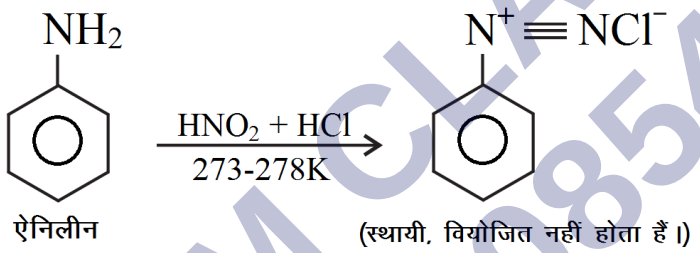
अतः ऐनिलीन का नाइट्रीकरण ऐमीनो समूह के प्रोटॉनीकरण द्वारा m –नाइट्रोऐनिलीन देता है।

(v) ऐल्किलीकरण तथा ऐसिलीकरण की तरह ऐनिलीन फ्रीडल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया नहीं देती है क्योंकि यह एलुमिनियम क्लोराइड जो कि उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होता है (लुईस अम्ल) के साथ लवण बनाती है। इस नाइट्रोजन परमाणु के कारण ऐनिलीन $-NH_2$, समूह के नाइट्रोजन परमाणु पर धनावेश आ जाता है अतः यह पुनः अभिक्रिया के लिए प्रबल निष्क्रियकारक समूह का कार्य करता है।

(vi) ऐरोमैटिक ऐमीनों के डाइऐजोनियम लवण ऐलिफैटिक ऐमीनों के लवणों से अधिक स्थायी होते हैं। क्योंकि निम्न ताप पर ऐलिफैटिक ऐमीनों के डाइऐजोनियम लवण वियोजित होकर नाइट्रोजन गैस देते हैं।

$$R-CH_2NH_2 \xrightarrow[273\text{-}278K]{HNO_3 + HCl} \underset{\text{अस्थायी यौगिक}}{[R-CH_2-\overset{+}{N}\equiv NCl^-]}$$

$$\xrightarrow{\text{वियोजन}} \xrightarrow{H_2O} R-CH_2OH + N_2\uparrow + HCl$$



ऐनिलीन (स्थायी, वियोजित नहीं होता है।)

(vii) गैब्रिएल थैलिमाइड अभिक्रिया से शुद्ध प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होती है। अतएव, इसका प्रयोग प्राथमिक ऐमीनों के संश्लेषण में किया जाता है।

प्रश्न 4 निम्नलिखित को क्रम में लिखिए।

(i) pK_b, मान के घटते क्रम में
$C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NHCH_3$, $(C_2H_5)_2$ NH एवं $C_6H_5NH_2$,

(ii) क्षारकीय प्राबल्य के घटते क्रम में

$C_6H_5NH_2$, $C_6H_5N(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2$ NH, एवं CH_3NH_2

(iii) क्षारकीय प्राबल्य के बढ़ते क्रम में
a) ऐनिलीन, पैरा-नाइट्रोऐनिलीन एवं पैरा-टॉलूडीन।
b) $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5NHCH_3$, $C_6H_5CH_2NH_2$

(iv) गैस अवस्था में घटते हुए क्षारकीय प्राबल्य के क्रम में
$C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2$ NH, $(C_2H_5)_3$ N एवं NH_3

(v) क्वथनांक के बढ़ते क्रम में

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

C_2H_5OH, $(CH_3)_2NH$, $C_6H_5NH_2$

(vi) जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में

$C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2$ NH, $C_2H_5NH_2$

उत्तर-

(i) $(C_2H_5)_2NH_2 > C_2H_5NH_2 > C_6H_5NHCH_3 > C_6H_5NH_2$

(ii) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5N(CH_3)_2 < CH_3NH_2 < (C_2H_5)_2$ NH

(iii)

a) pनाइट्रोऐनिलीन < ऐनिलीन < Pटॉलूडीन।

b) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5NHCH_3 < C_6H_5CH_2NH_2$

(iv) $(C_2H_5)_3$ N > $(C_2H_5)_2$ NH > $C_2H_5NH_2$ > NH_3

(v) $C_6H_5NH_2 < (CH_3)_2NH < C_2H_5OH$

(vi) $C_2H_5NH_2 < (C_2H_5)_2 < C_2H_5NH_2$

प्रश्न 5 इन्हें आप कैसे परिवर्तित करेंगे।

(i) एथेनोइक अम्ल को मेथेनेमीन में।
(ii) हेक्सेननाइट्राइल को 1-ऐमीनोपेन्टेन में।
(iii) मेथेनॉल को एथेनोइक अम्ल में।
(iv) एथेनेमीन को मेथेनेमीन में।
(v) एथेनोइक अम्ल को प्रोपेनोइक अम्ल में।
(vi) मेथेनेमीन को एथेनेमीन में।
(vii) नाइट्रोमेथेन को डाइमेथिल ऐमीन में।
(viii) प्रोपेनोइक अम्ल को एथेनोइक अम्ल में?

उत्तर-

(i)

$$CH_3COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3COCl \xrightarrow{NH_3\ (\text{आधिक्य})} CH_3CONH_2$$

$$\xrightarrow[\substack{\text{हॉफमान ब्रोमेमाइड}\\ \text{अभिक्रिया}}]{Br_2/KOH} \underset{\text{मेथेनेमीन}}{CH_3NH_2}$$

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(ii)

$$\underset{\text{हेक्सेननाइट्राइल}}{CH_3(CH_2)_4CN} \xrightarrow[\text{जल–अपघटन}]{H_3O^+} \underset{\text{हेक्सेनोइक अम्ल}}{CH_3(CH_2)_4COOH} \xrightarrow{SOCl_2} \underset{\text{हेक्सेनोइल क्लोराइड}}{CH_3(CH_2)_4COCl}$$

$$\xrightarrow{NH_3\text{ (आधिक्य)}} \underset{\text{हेक्सेनेमाइड}}{CH_3(CH_2)_4CONH_2} \xrightarrow[\text{अभिक्रिया}]{\text{हॉफमान ब्रोमेमाइड}} \underset{\text{1–ऐमीनोपेन्टेन}}{CH_3(CH_2)_4NH_2}$$

(iii)

$$\underset{\text{मेथेनॉल}}{CH_3OH} \xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{क्लोरोमेथेन}}{CH_3Cl} \xrightarrow{KCN\text{ (alc.)}} \underset{\text{मेथिलसायनाइड}}{CH_3CN} \xrightarrow[\text{(जल–अपघटन)}]{H_3O^+} \underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

(iv)

$$\underset{\text{एथेनेमीन}}{CH_3CH_2NH_2} \xrightarrow[-N_2,\ -H_2O]{HONO} \underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[\text{(ऑक्सीकरण)}]{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} \underset{\text{एथेनल}}{CH_3CHO}$$

$$\xrightarrow[\text{ऑक्सीकरण}]{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} \underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{CH_3COOH} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{अमोनियम ऐसीटेट}}{CH_3COONH_4} \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} \underset{\text{ऐसीटेमाइड}}{CH_3CONH_2}$$

$$\xrightarrow[\text{हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया}]{Br_2/KOH} \underset{\text{मेथेनेमीन}}{CH_3NH_2}$$

(v)

$$\underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{CH_3COOH} \xrightarrow[\text{अपचयन}]{LiAlH_4} \underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[\text{या } PI_3]{P/I_2} \underset{\text{आयोडोएथेन}}{CH_3CH_2I} \xrightarrow[-KI]{KCN}$$

$$\underset{\substack{\text{प्रोपेननाइट्राइल}\\\text{(एथिल सायनाइड)}}}{CH_3CH_2CN} \xrightarrow[\text{जल–अपघटन}]{H^+/H_2} \underset{\text{प्रोपेनोइक अम्ल}}{CH_3CH_2COOH}$$

(vi)

$$\underset{\text{मेथेनेमीन}}{CH_3NH_2} \xrightarrow[-N_2,\ -H_2O]{HONO} \underset{\text{मेथेनॉल}}{CH_3OH} \xrightarrow[\text{या } PI_3]{P/I_2} \underset{\text{आयोडोमेथेन}}{CH_3I} \xrightarrow[-KI]{KCN} \underset{\text{मेथिल सायनाइड}}{CH_3CN}$$

$$\xrightarrow[\text{अपचयन}]{Na/C_2H_5OH} \underset{\text{मेथेनेमीन}}{CH_3CH_2NH_2}$$

(vii)

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

$$CH_3NO_2 \xrightarrow[\text{(अपचयन)}]{Sn/HCl} CH_3NH_2 \xrightarrow[\text{अभिक्रिया}]{\text{कार्बिल ऐमीन}} CH_3NC \xrightarrow[\text{अभिक्रिया}]{Na/C_2H_5OH} CH_3NHCH_3$$

नाइट्रोमेथेन — मेथिलऐमीन — मेथिल — आइसोसाइनाइड — डाइमेथिलऐमीन

(viii)

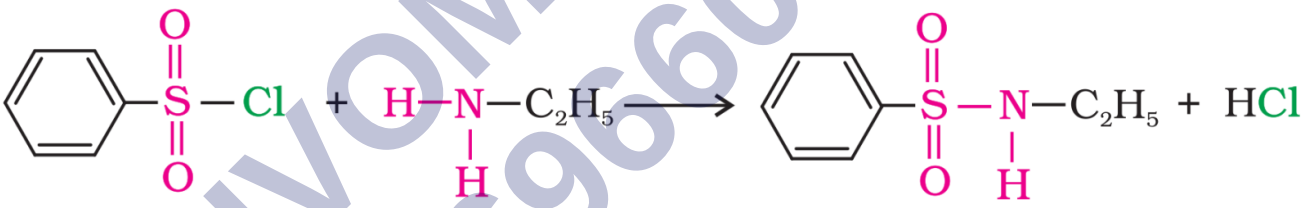
$$CH_3CH_2COOH \xrightarrow{NH_3} CH_3CH_2COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{\text{ऊष्मा}} \underset{\text{प्रोपियोनेमाइड}}{CH_3CH_2CONH_2}$$

$$\xrightarrow[\substack{\text{हॉफमान ब्रोमेमाइड}\\\text{अभिक्रिया}}]{Br_2/KOH} \underset{\text{एथेनेमीन}}{CH_3CH_2NH_2} \xrightarrow[-N_2,\ -H_2O]{HONO} \underset{\text{एथनॉल}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[\text{ऑक्सीकरण}]{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} \underset{\text{एथेनल}}{CH_3CHO} \xrightarrow[\text{ऑक्सीकरण}]{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} \underset{\substack{\text{एथेनोइक अम्ल}}}{CH_3COOH}$$

प्रश्न 6 प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों की पहचान की विधि का वर्णन कीजिए। इन अभिक्रियाओं के रासायनिक समीकरण भी लिखिए।

उत्तर- बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड ($C_6H_5SO_4Cl$), जिसे हिन्सबर्ग अभिकर्मक भी कहा जाता है, प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीनों से अभिक्रिया करके सल्फोनेमाइड बनाता है।

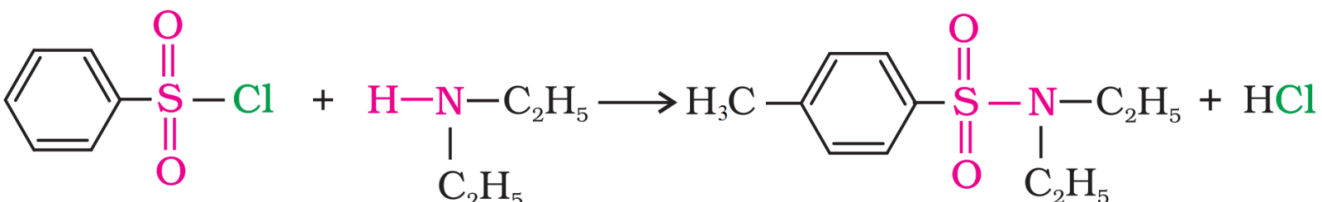
(i) बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड और प्राथमिक ऐमीन की अभिक्रिया से N-एथिलबेन्जीन सल्फोनेमाइड प्राप्त होता है।



N-एथिलबेन्जीनसल्फोनैमाइड
(क्षार में विलेय)

सल्फोनेमाइड की नाइट्रोजन से जुड़ी हाइड्रोजन प्रबल इलेक्ट्रॉन खींचने वाले सल्फोनिल समूह की उपस्थिति के कारण प्रबल अम्लीय होती है, अत: यह क्षार में विलेय होता है।

(ii) द्वितीयक ऐमीन की अभिक्रिया से N,N-डाइएथिलबेन्जीनसल्फोनेमाइड बनता है।



N,N-डाइऐथिलबेन्जीनसल्फोनैमाइड

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

N, N -डाइएथिलबेन्जीन सल्फोनेमाइड N, N -डाइएथिलबेन्जीन सल्फोनेमाइड में कोई भी हाइड्रोजन परमाणु नाइट्रोजन परमाणु से नहीं जुड़ा है। अत: यह अम्लीय नहीं होता तथा क्षार में अविलेय होता है।

(iii) तृतीयक ऐमीन बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया नहीं करती। विभिन्न वर्गों के ऐमीनों का यह गुण जिसमें वे बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड से भिन्न-भिन्न प्रकार से अभिक्रिया करती हैं, प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीनों में विभेद करने एवं इन्हें मिश्रण से पृथक् करने में प्रयुक्त होता है। यद्यपि आजकल बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड के स्थान पर p -टॉलूईन सल्फोनिल क्लोराइड का प्रयोग होता है।

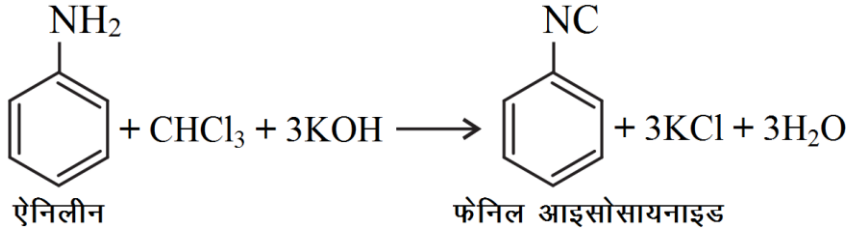
प्रश्न 7 निम्नलिखित पर लघु टिप्पणी लिखिए।

(i) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया।
(ii) डाइऐजोकरण।
(iii) हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया।
(iv) युग्मन अभिक्रिया।
(v) अमोनीअपघटन।
(vi) ऐसीटिलन।
(vii) गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण।

उत्तर-

(i) **काबिलऐमीन अभिक्रिया (Carbylamine Reaction)-** जब ऐलिफैटिक या ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन (जैसे- ऐनिलीन, एथिल या मेथिल ऐमीन) को ऐल्कोहॉलीय KOH की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म की कुछ बूंदों के साथ गर्म किया जाता है तो तीव्र दुर्गन्धयुक्त आइसोसायनाइड प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को कार्बिलऐमीन अभिक्रिया कहते हैं। इसका उपयोग प्राथमिक ऐमीन समूह की उपस्थिति ज्ञात करने में होता है।

उदाहरण-



ऐनिलीन — फेनिल आइसोसायनाइड

$$CH_3NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow CH_3NC + 3KCl + 3H_2O$$

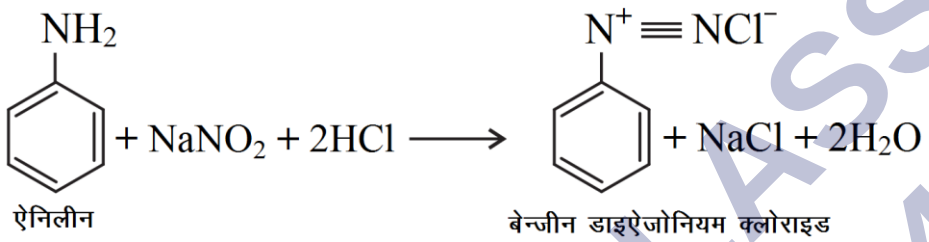
मेथिल एमीन — क्लोरोफॉर्म — मेथिल आइसोसायनाइड

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(ii) **डाइऐजोकरण अभिक्रिया (Diazotisation Reaction)-** वह क्रिया जिसमें ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन सोडियम नाइट्राइट व तनु HCl के मिश्रण (तनु खनिज अम्ल) के साथ 273 से 278 K ताप पर अभिक्रिया द्वारा ऐमीनो समूह को डाइऐजो समूह में परिवर्तित करते हों, डाइऐजोकरण अभिक्रिया कहलाती है।

$$-NH_2 \xrightarrow[273 \text{ से } 278 \text{ K}]{NaNO_2 + \text{तनु } HCl} -N=N-Cl$$

उदाहरण- ऐनिलीन को सोडियम नाइट्राइट व तनु HCl के मिश्रण के साथ 273 से 278 K ताप पर अभिकृत करने पर बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड बनता है।



ऐनिलीन — बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड

(iii) **हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया (Hofmann's Bromamide Reaction)-** वह अभिक्रिया जिसमें ऐलिफैटिक या ऐरोमैटिक ऐसिड ऐमाइड द्रव ब्रोमीन के साथ कास्टिक पोटाश के जलीय विलयन की उपस्थिति में अभिक्रिया करके प्राथमिक ऐमीन (1C कम का) बनाते हैं, तो यह अभिक्रिया हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया कहलाती है। इस अभिक्रिया की सहायता से - $CONH_2$, समूह को $-NH_2$, समूह में परिवर्तित किया जाता है।

$$\underset{\text{ऐमाइड}}{-CONH_2} \xrightarrow{Br_2 + KOH} \underset{\text{ऐमीन}}{-NH_2}$$

इस अभिक्रिया में ऐसीटेमाइड, प्रोपिल ऐमाइड तथा बेन्जेमाइड को क्रमशः मेथिल ऐमीन, एथिल ऐमीन। तथा ऐनिलीन में परिवर्तित किया जा सकता है। यह अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में होती है।

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(a) $CH_3CONH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3CONHBr + HBr$

ऐसीटेमाइड — ऐसीटोब्रोमेमाइड

$HBr + KOH \longrightarrow KBr + H_2O$

(b) $CH_3CONHBr + KOH \longrightarrow CH_3NCO + KBr + H_2O$

मेथिल आइसोसायनेट

(c) $CH_3NCO + 2KOH \longrightarrow CH_3NH_2 + K_2CO_3$

मेथिल ऐमीन

$CH_3CONH_2 + Br_2 + 4KOH \longrightarrow CH_3NH_2 + K_2CO_3 + 2KBr + 2H_2O$

ऐसीटेमाइड — मेथिल ऐमीन

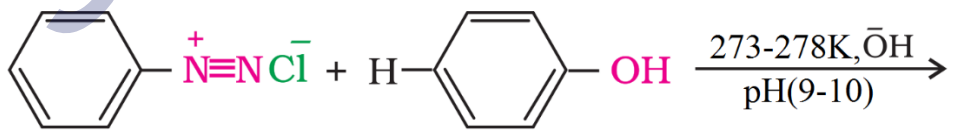
इसी प्रकार

$C_6H_5CONH_2 + Br_2 + 4KOH \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2KBr + K_2CO_3 + 2H_2O$

बेन्जेमाइड — ऐनिलीन

(iv) **युग्मन अभिक्रिया (Coupling Reaction)-** डाइऐजोनियम लवणों की फीनॉलों तथा ऐरोमैटिक ऐमीनों के साथ अभिक्रिया जिससे सामान्य सूत्र, Ar - N = N - Ar के ऐजो यौगिक बनते हैं। युग्मन अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। इस अभिक्रिया में डाइऐजो समूह का नाइट्रोजन परमाणु उत्पाद में भी उपस्थित रहता है। फीनॉलों के साथ युग्मन अल्प क्षारीय माध्यम में होता है, जबकि ऐमीनों के साथ यह पर्याप्त अम्लीय माध्यम में होता है।

उदाहरणार्थ- बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड फीनॉल से अभिक्रिया करके इसके पैरा स्थान पर युग्मित होकर पैरा हाइड्रॉक्सीऐजोबेन्जीन बनाता है। इसी प्रकार की अभिक्रिया को युग्मन अभिक्रिया कहते हैं। इसी प्रकार से डाइऐजोनियम लवण की ऐनिलीन से अभिक्रिया द्वारा पैरा-ऐमीनोऐजोबेन्जीन बनती है। यह एक इलेक्ट्रॉनरागी अभिक्रिया का उदाहरण है।

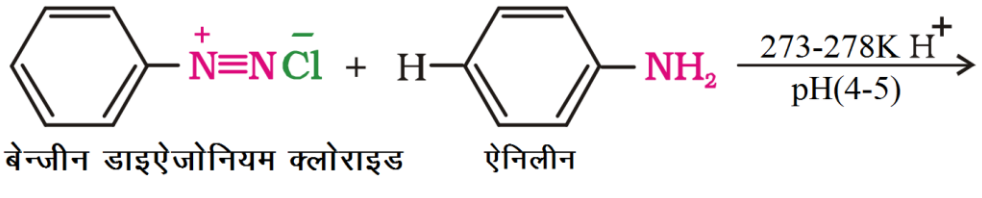


बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड — फीनॉल

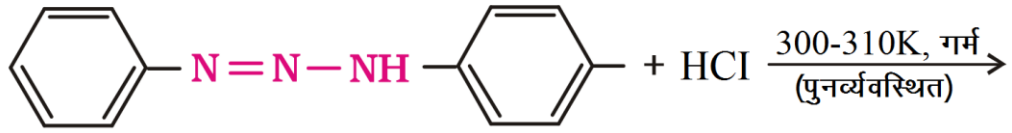
p-हाइड्रोक्सीऐज़ोबेन्जीन (नारंगी रंजक)

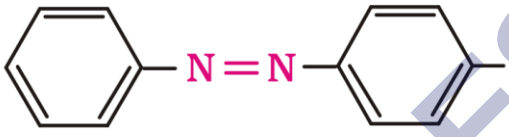
SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)



बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड ऐनिलीन



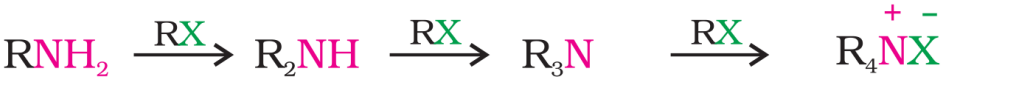


p-ऐमीनोऐज़ोबेन्जीन (पीला रंजक)

युग्मन सामान्यतया पैरा स्थिति [हाइड्रॉक्सिल अथवा ऐमीनो समूह के सापेक्ष (यदि मुक्त है)] पर होता है, अन्यथा यह ऑर्थो स्थिति पर होता है।

(v) **अमोनीअपघटन (Ammonolysis)-** ऐल्किल अथवा बेन्जिल हैलाइडों में कार्बन-हैलोजेन आबन्ध नाभिकरागी द्वारा सरलता से विदलित हो जाता है, इसलिए ऐल्किल अथवा बेन्जिल हैलाइड अमोनिया के एथेनॉलिक विलयन से नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया करते हैं जिसमें हैलोजेन परमाणु ऐमीनो (NH_2) समूह से प्रतिस्थापित हो जाता है। अमोनिया अणु द्वारा C-X आबन्ध के विदलन की प्रक्रिया को अमोनीअपघटन (ammonolysis) कहते हैं। यह अभिक्रिया 373K ताप पर सील बन्द नलिका में कराते हैं। इस प्रकार से प्राप्त प्राथमिक ऐमीन नाभिकरागी की तरह व्यवहार करती है और पुनः ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया करके द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन तथा अन्ततः चतुष्क अमोनियम लवण बना सकती है।

नाभिकरागी प्रतिस्थापित अमोनियम लवण



(1°) (2°) (3°) चतुष्क अमोनियम लवण

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

इस अभिक्रिया में हैलाइडों की ऐमीनों से अभिक्रियाशीलता का क्रम RI > RBr > RCl होता है। अमोनियम लवण से मुक्त ऐमीन प्रबल क्षार द्वारा अभिक्रिया से प्राप्त की जा सकती है।

$$R\text{–}\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X} + NaOH \longrightarrow R\text{–}NH_2 + H_2O + \overset{+}{N}a\overset{-}{X}$$

अमोनीअपघटन में यह असुविधा है कि इससे प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन तथा चतुष्क अमोनियम लवण का मिश्रण प्राप्त होता है। यद्यपि अमोनिया आधिक्य में लेने पर प्राप्त मुख्य उत्पाद प्राथमिक ऐमीन हो सकता है।

(vi) ऐसीटिलन या ऐसीटिलीकरण (Acetylation)-

किसी -OH या -NH, समूह के हाइड्रोजन परमाणु का ऐसीटिल (CH_3CO) समूह द्वारा विस्थापन ऐसीटिलन या ऐसीटिलीकरण कहलाता है। यह प्रक्रम ऐसीटिल क्लोराइड (CH_3COCl), ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड या ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल द्वारा किया जाता है।

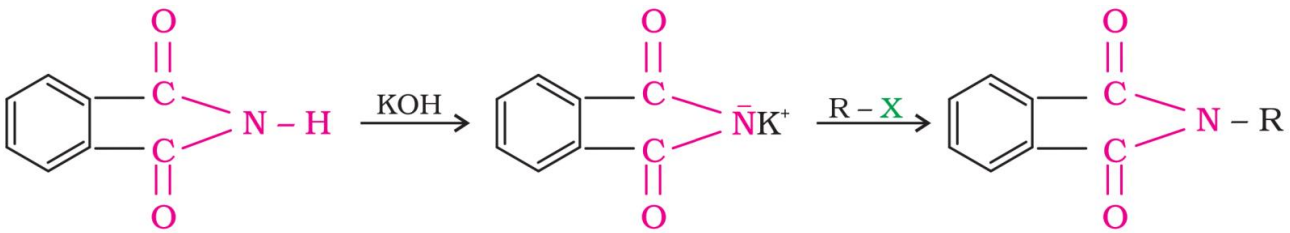
उदाहरण-

$$\underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{R\,O\,\boxed{H + Cl}\,COCH_3} \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिल व्युत्पन्न}}{ROCOCH_3} + HCl$$

$$\underset{\text{ऐमीन}}{R\,NH\,\boxed{H + Cl}\,COCH_3} \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिल व्युत्पन्न (ऐमाइड)}}{RNH.COCH_3} + HCl$$

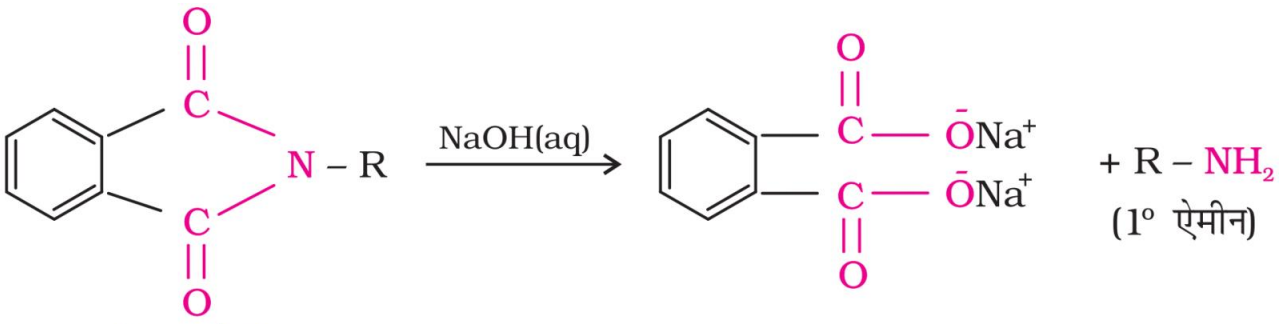
इस प्रक्रम का उपयोग ऐमीनो तथा हाइड्रॉक्सी समूहों की संख्या ज्ञात करने में होता है।

(vii) **गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण (Gabriel Phthalimide Synthesis)-** गैब्रिएल संश्लेषण का प्रयोग प्राथमिक ऐमीनों के विरचन के लिए किया जाता है। थैलिमाइड एथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड से अभिक्रिया द्वारा थैलिमाइड का पोटैशियम लवण बनाता है जो ऐल्किल हैलाइड के साथ गर्म करने के पश्चात् क्षारीय जल-अपघटन द्वारा संगत प्राथमिक ऐमीन उत्पन्न करता है।



थैलिमाइड N-ऐल्किलथैलिमाइड

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)



N–ऐल्किलथैलीमाइड

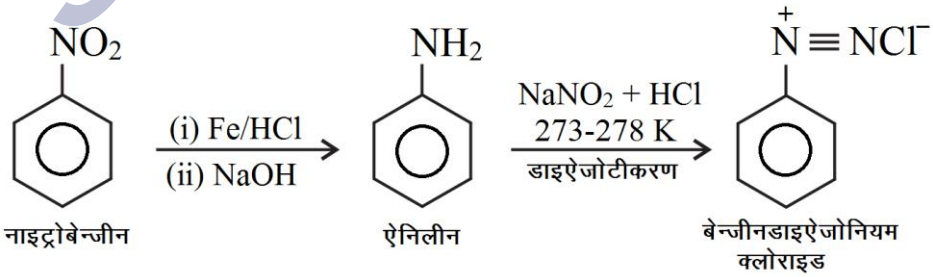
ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन इस विधि से नहीं बनाई जा सकती क्योंकि ऐरिल हैलाइड थैलिमाइड से प्राप्त ऋणायन के साथ नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया नहीं कर सकते।

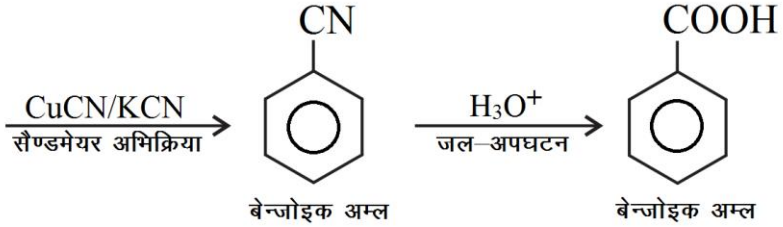
प्रश्न 8 निम्नलिखित परिवर्तन निष्पादित कीजिए।

(i) नाइट्रोबेन्जीन से बेन्जोइक अम्ल।
(ii) बेन्जीन से m-ब्रोमोफीनॉल।
(iii) बेन्जोइक अम्ल से ऐनिलीन।
(iv) ऐनिलीन से 2, 4, 6 -ट्राइब्रोमोफ्लुओरोबेन्जीन।
(v) बेन्जिल क्लोराइड से 2 –फेनिलएथेनेमीन।
(vi) क्लोरोबेन्जीन से p – क्लोरोऐनिलीन।
(vii) ऐनिलीन से p –ब्रोमोऐनिलीन।
(viii) बेन्जेमाइड से टॉलूईन।
(ix) ऐनिलीन से बेन्जिल ऐल्कोहॉल।

उत्तर-

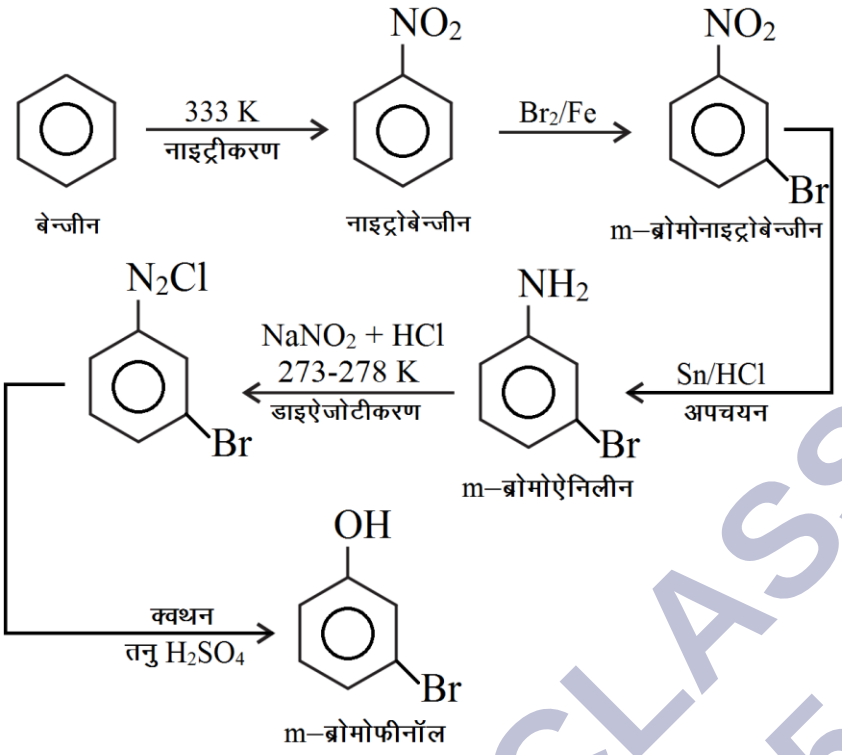
(i)



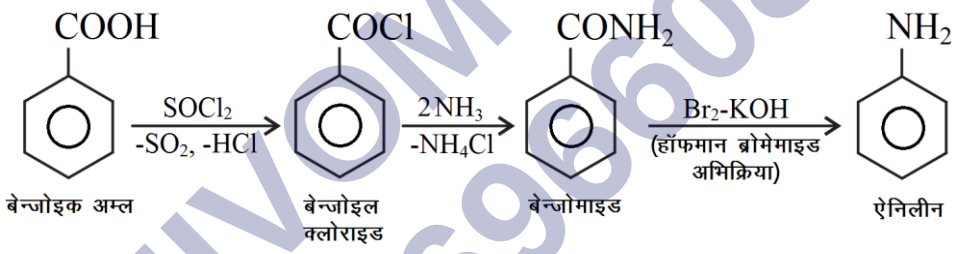


SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

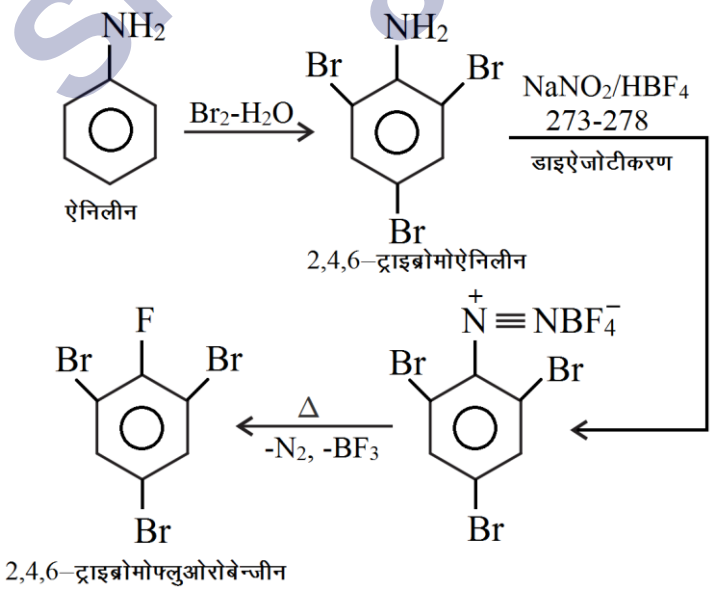
(ii)



(iii)



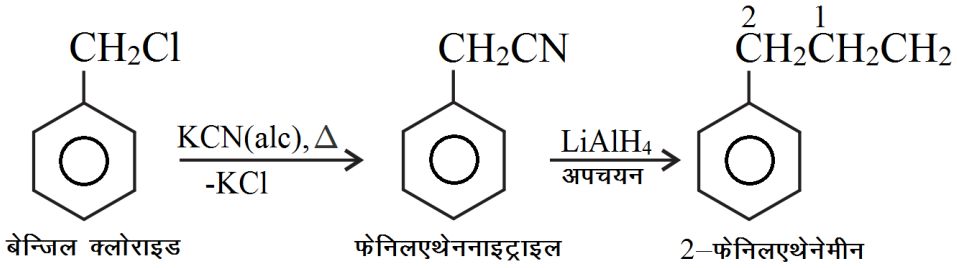
(iv)



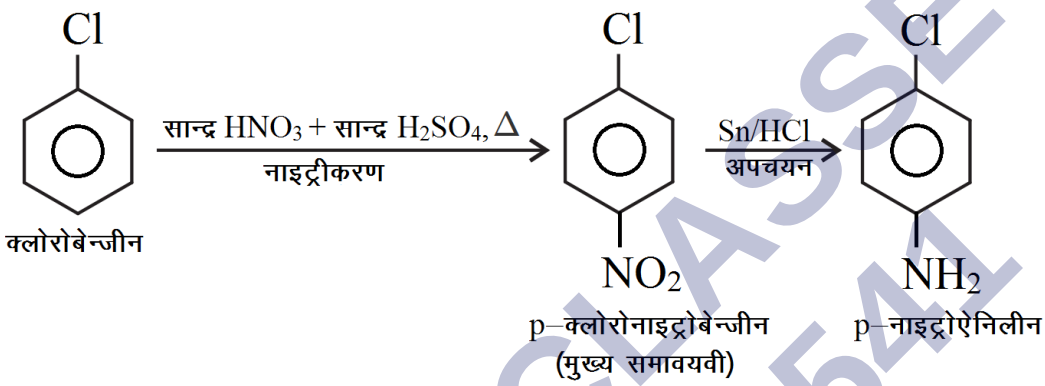
SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

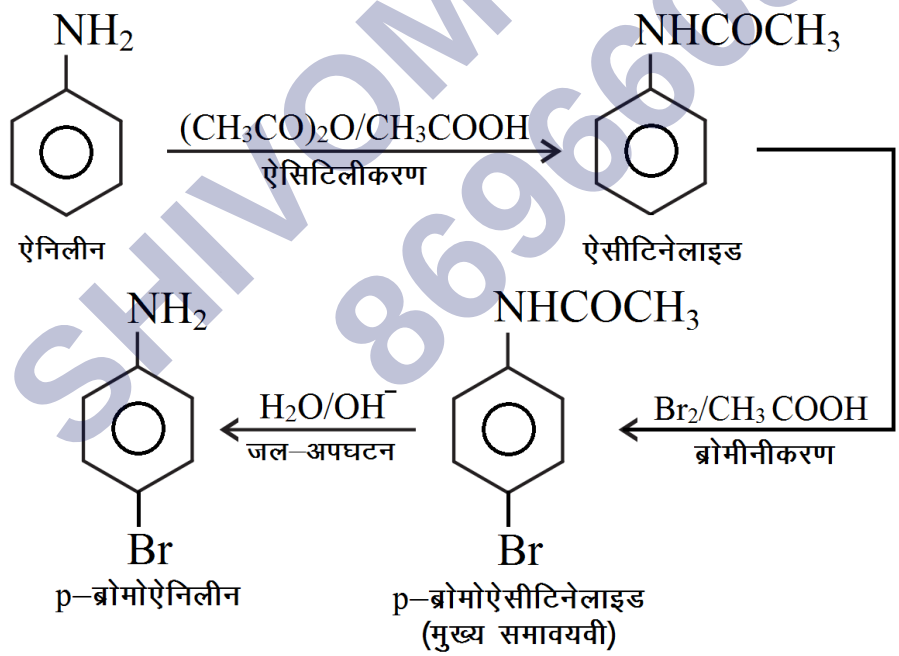
(v)



(vi)



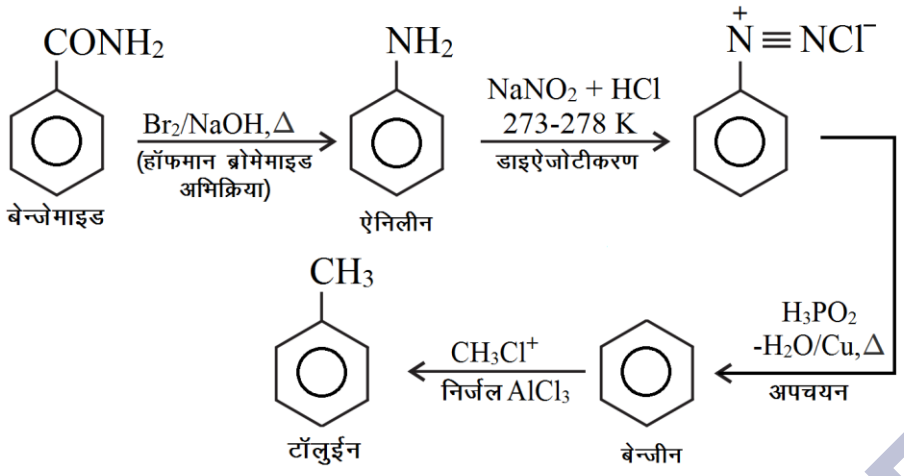
(vii)



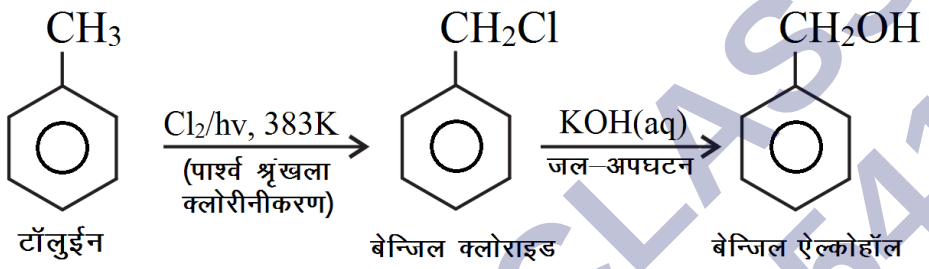
(viii)

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)



(ix)



प्रश्न 9 निम्नलिखित अभिक्रिया में A, B तथा C की संरचना दीजिए।

(i)

$$CH_3CH_2I \xrightarrow{NaCN} A \xrightarrow[\text{आंशिक जलयोजन}]{OH^-} B \xrightarrow{NaOH+Br_2} C$$

(ii)

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{CuCN} A \xrightarrow{H_2O/H} B \xrightarrow[\Delta]{NH_3} C$$

(iii)

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow{KCHN} A \xrightarrow{LiAlH_4} B \xrightarrow[0^\circ C]{HNO_2} C$$

(iv)

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} A \xrightarrow[273\ K]{NaNO_2+HCl} B \xrightarrow[\Delta]{H_2O/H^+} C$$

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(v)

$$CH_3COOH \xrightarrow[\Delta]{NH_3} A \xrightarrow{NaOBr} B \xrightarrow{NaNO_2+HCl} C$$

(vi)

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

उत्तर-

(i)

$$\underset{\text{आयेडोएथेन}}{CH_3CH_2I} \xrightarrow{NaCN} \underset{\text{प्रोपेननाइट्राइल (A)}}{CH_3CH_2CN} \xrightarrow[\text{आंशिक जल-अपघटन}]{OH^-}$$

$$\underset{\text{एथेनेमाइड (B)}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2} \xrightarrow{B_2r/NaOH} \underset{\text{एथेनेमीन (C)}}{CH_3-NH_2}$$

(ii)

$$\underset{\text{बेन्जीनडाइऐजोनियम क्लोराइड}}{C_6H_5N_2Cl} \xrightarrow{CuCN} \underset{\text{सायनोबेन्जीन (A)}}{C_6H_5CN} \xrightarrow{H_2O/H^+} \underset{\text{बेन्जोइक अम्ल (B)}}{C_6H_5COOH}$$

$$\xrightarrow[\text{गर्म}]{NH_3} \underset{\text{बेन्जेमाइड (C)}}{C_6H_5CONH_2}$$

(iii)

$$\underset{\text{एथिल ब्रोमाइड}}{CH_3CH_2Br} \xrightarrow{KCN} \underset{\text{एथिल सायनाइड (A)}}{CH_2NH_2CN} \xrightarrow{LiAlH_4}$$

$$\underset{\text{n-प्रोपिलऐमीन (B)}}{CH_3CH_2CH_2NH_2} \xrightarrow[(0^oC)]{HNO_2} \underset{\text{n-प्रोपिल ऐल्कोहॉल (C)}}{CH_3CH_2CH_2OH}$$

(iv)

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} C_6H_5NH_2 \xrightarrow[273\ K]{NaNO_2 + HCl}$$

नाइट्रोबेन्जीन — ऐनिलीन (A)

$$C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N Cl^- \xrightarrow[\text{गर्म}]{H_2O/H^+} C_6H_5OH$$

डाइऐजोनियम लवण (B) — फीनॉल (C)

(v)

$$CH_3COOH \xrightarrow[\text{गर्म}]{NH_3} CH_3CONH_2 \xrightarrow{NaOBr} CH_3NH_2 \xrightarrow{NaNO_2/HCl} CH_3OH$$

ऐसीटिक ऐसिड — ऐसीटेमाइड (A) — मेथिलऐमीन (B) — मेथिल ऐल्कोहॉल (C)

(vi)

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} C_6H_5NH_2 \xrightarrow[273\ K]{HNO_2} C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N Cl^-$$

नाइट्रोबेन्जीन — ऐनिलीन (A) — बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड (A)

$$C_6H_5-N\equiv N-C_6H_4-OH \xleftarrow{C_6H_5OH}$$

(युग्मन अभिक्रिया)

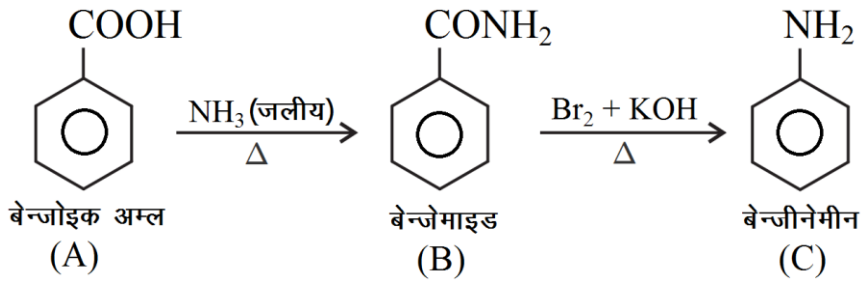
p–हाइड्रॉक्सीऐजोबेन्जीन (C)

प्रश्न 10 एक ऐरोमैटिक यौगिक 'A' जलीय अमोनिया के साथ गर्म करने पर यौगिक 'B' बनाता है जो Br_2, (ब्रोमीन) एवं KOH के साथ गर्म करने पर अणुसूत्र C_6H_7N वाला यौगिक 'C' बनाता है। A, B एवं C यौगिकों की संरचना एवं इनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम। लिखिए।

उत्तर- चूंकि यह ऐरोमैटिक यौगिक है अत: इसमें बेन्जीन वलय होगी। B, Brतथा KOH के साथ गर्म करने पर (हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया) यौगिक 'C' (अणुसूत्र C_6H_7N) बनाता है। केवल उच्च ऐमाइड हॉफमैन ब्रोमेमाइड अभिक्रिया [Br_2 +KOH] द्वारा निम्न ऐमीन देते हैं। अतएव B, $C_6H_5CONH_2$, तथा C, $C_6H_5NH_2$, हैं। चूंकि यौगिक $C_6H_5CONH_2$, A से प्राप्त होता है, अत: A, C_6H_5COOH (कार्बोक्सिलिक अम्ल) होगा, अभिक्रियाओं का अनुक्रम और A, B तथा C की संरचनाएँ अग्रवत् होंगी।

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)



प्रश्न 11 निम्नलिखित अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए।

(i)

$$C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + (\text{ऐल्कोहॉली})\ KOH \rightarrow$$

(ii)

$$C_6H_5N_2Cl + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow$$

(iii)

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4\ (\text{सांद्र}) \rightarrow$$

(iv)

$$C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow$$

(v)

$$C_6H_5NH_2 + Br_2(aq) \longrightarrow$$

(vi)

$$C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow$$

(vii)

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

उत्तर-

(i)

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

$$C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KOH\ (alc.) \xrightarrow[\text{कार्बिलऐमीन अभिक्रिया}]{\Delta}$$

ऐनिलीन

$$C_6H_5N \rightleftharpoons C + 3KCl + 3H_2O$$

फेनिल आइसोसायनाइड

(ii)

$$C_6H_5N_2Cl + H_3PO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{अपचयन}]{Cu^+} C_6H_6 + N_2 + H_3PO_3 + HCl$$

बेन्जीनडाइऐजोनियम क्लोराइड — बेन्जीन

(iii)

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4(conc.) \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3 + HSO_4^-$$

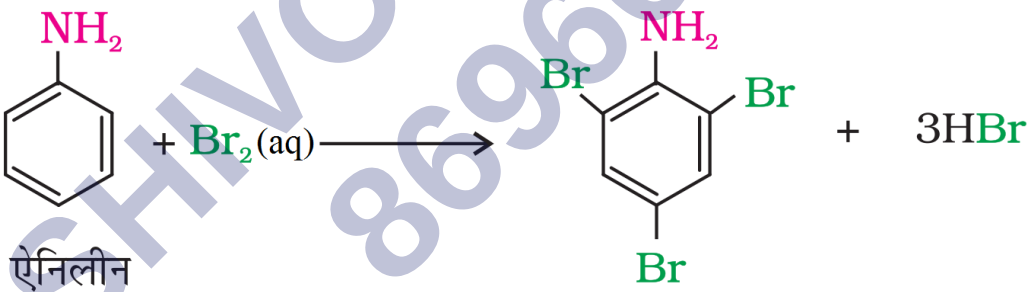
ऐनिलीन — ऐनिलीनियम हाइड्रोजन सल्फेट

(iv)

$$C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_6 + CH_3CHO + N_2 + HCl$$

बेन्जीनडाइऐजोनियम क्लोराइड — बेन्जीन — एथेनल

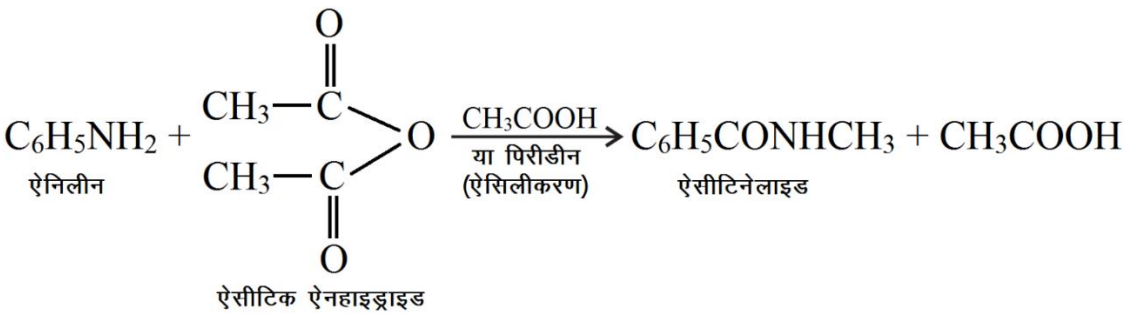
(v)



ऐनिलीन

2,4,6-ट्राइब्रोमोऐनिलीन

(vi)



ऐनिलीन — ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड — ऐसीटिनेलाइड

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

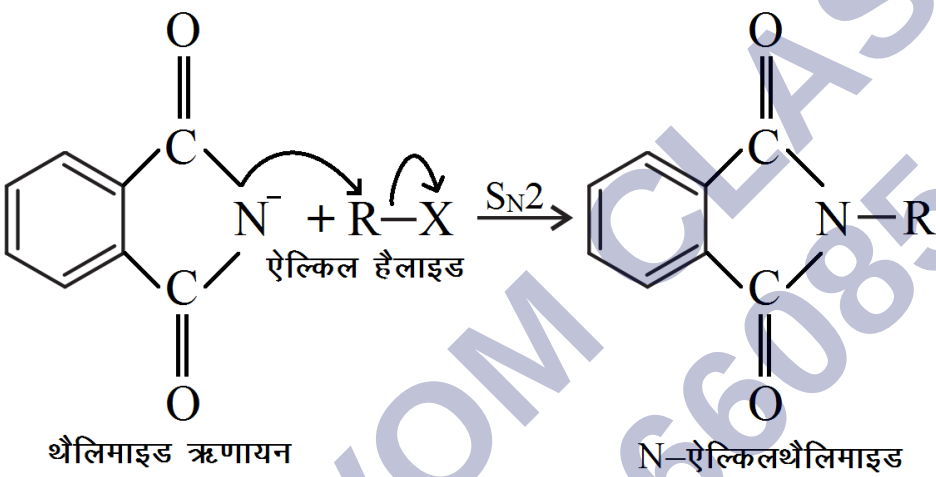
(vii)

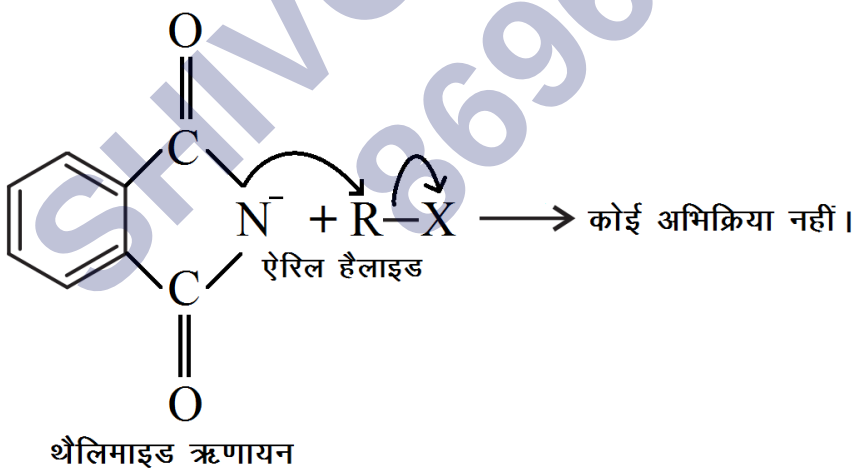
$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{HBF_4} C_6H_5\overset{+}{N}_2\,BF_4^- \xrightarrow{NaNO_2/Cu} C_6H_5NO_2 + BF_3 + NaF$$

बेन्जीनडाइऐजोनियम क्लोराइड — बेन्जीनडाइऐजोनियम फ्लुओरोबोरेट — नाइट्रोबेन्जीन

प्रश्न 12 ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन को गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण से क्यों नहीं बनाया जा सकता?

उत्तर- ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण द्वारा नहीं बनाई जा सकती क्योंकि ऐरिल हैलाइड थैलिमाइड द्वारा निर्मित ऋणीयन के साथ नाभिकस्नेही प्रतिस्थापने अभिक्रियाएँ नहीं देते हैं।





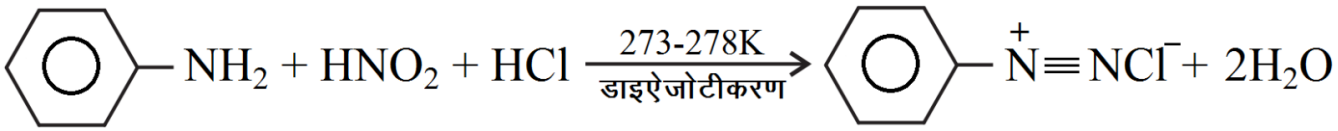
प्रश्न 13 ऐलिपैटिक एवं ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनों की नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया लिखिए।

उत्तर-

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

(i) ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन HCl की उपस्थिचिभमें माइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया करके ऐरोमैटिक डाइऐजोनियम लवण बनाती हैं।



(ii) ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया करके प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा नाइट्रोजन गैस देती हैं।

$$R-CH_2NH_2 + HNO_2 \longrightarrow \underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{R-CH_2OH} + HCl + N_2\uparrow$$

प्रश्न 14 निम्नलिखित में प्रत्येक का सम्भावित कारण बताइए।

(i) समतुल्य अणु द्रव्यमान वाले ऐमीनों की अम्लता ऐल्कोहॉलों से कम होती है।
(ii) प्राथमिक ऐमीनों का क्वथनांक तृतीयक ऐमीनों से अधिक होता है।
(iii) ऐरोमैटिक ऐमीनों की तुलना में ऐलिफैटिक ऐमीन प्रबल क्षारक होते हैं।

उत्तर-

(i) किसी ऐमीन से एक प्रोटॉन निकलने पर ऐमाइड आयन प्राप्त होता है, जबकि ऐल्कोहॉल से एक प्रोटॉन निकलने पर ऐल्कॉक्साइड आयन प्राप्त होता है जैसा कि निम्नवत् दर्शाया गया है।

$$\underset{\text{ऐमीन}}{R-NH_2} \qquad \underset{\text{ऐमाइड आयन}}{R-NH^{\ominus}} + H^+$$

$$R-O-H \qquad R-O^{\ominus} + H^+$$

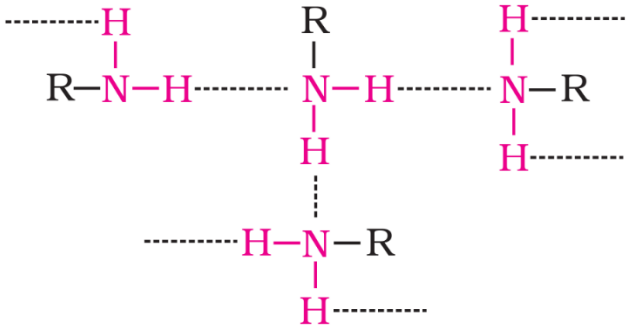
चूँकि N की तुलना में 0 अधिक विद्युतऋणात्मक है, इसलिए $RO^{-\circ}$ पर ऋणावेश $RNH^{-\circ}$ की तुलना में अधिक सरलता से रह सकता है। दूसरे शब्दों में, ऐमीन ऐल्कोहॉल से कम अम्लीय होती हैं।

(ii) प्राथमिक ऐमीनों के N-परमाणुओं पर दो हाइड्रोजन परमाणुओं की उपस्थिति के कारण ये विस्तीर्ण अन्तराअणुक हाइड्रोजन आबन्ध दर्शाती हैं, जबकि तृतीयक ऐमीन में नाइट्रोजन पर हाइड्रोजन अणुओं के अभाव के कारण अन्तराआण्विक संघटन नहीं होता। इसलिए प्राथमिक ऐमीनों का क्वथनांक तृतीयक ऐमीनों से अधिक होता है।

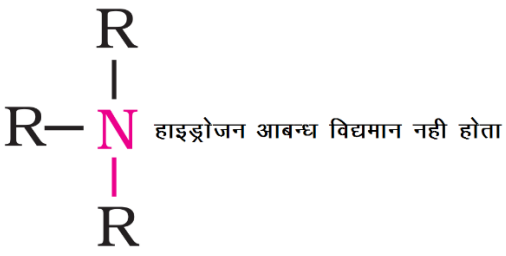
SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)

उदाहरणार्थ- n-ब्यूटिलऐमीन का क्वथनांक (351K) तृतीयक ब्यूटिलऐमीन (क्वथनांक 319K) से अधिक होता है।



प्राथमिक ऐमीन में अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन



तृतीयक ऐमीन

(iii) ऐरोमैटिक ऐमीनों की तुलना में ऐलिफेटिक ऐमीन प्रबल क्षारक होते हैं क्योंकि

a) ऐरोमैटिक ऐमीनों में अनुनाद के कारण नाइट्रोजन परमाणु का एकाकी इलेक्ट्रॉन-युग्म बेन्जीन वलय पर विस्थानीकृत हो जाता है, इसलिए यह प्रोटॉनीकरण के लिए सरलतापूर्वक उपलब्ध हो जाता है।

b) ऐरिल ऐमीन आयनों को स्थायित्व संगत ऐरिल ऐमीनों की तुलना में कम होता है अर्थात् ऐरोमैटिक ऐमीनों का प्रोटॉनीकरण उपयुक्त नहीं होता है।

SHIVOM CLASSES 8696608541

SHIVOM CLASSES - WhatsApp for Notes (8696608541)