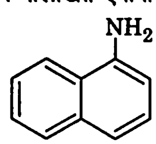
अध्याय 13

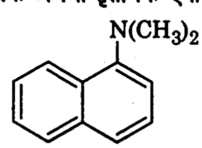
ऐमीन

Amines

पाठ्यनिहित प्रश्न

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

(i) 

(ii) 

(iii) $(C_2H_5)_2CHNH_2$

(iv) $(C_2H_5)_2NH$

हल (i) प्राथमिक ऐमीन (ii) तृतीयक ऐमीन

(iii) प्राथमिक ऐमीन (iv) द्वितीयक ऐमीन

प्रश्न 2.

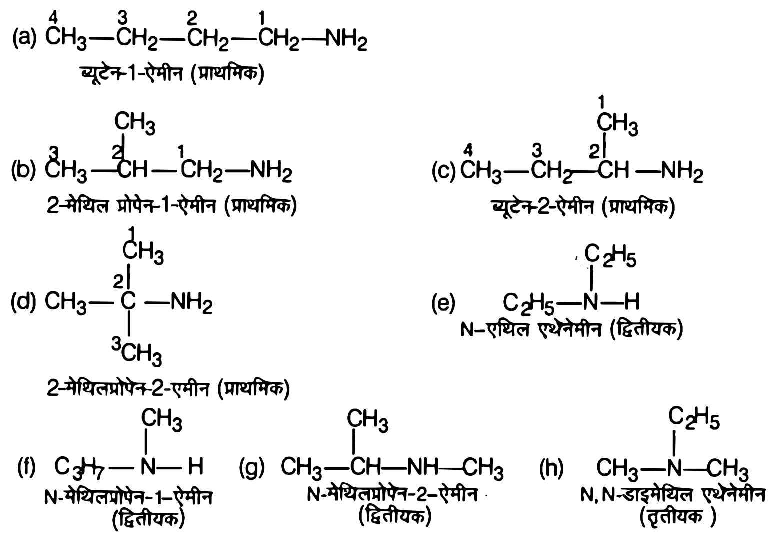
(i) अणुसूत्र $C_4H_{11}N$ से प्राप्त विभिन्न समावयवी ऐमीनों की संरचना लिखिए।

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

(iii) विभिन्न युग्मों द्वारा कौन-से प्रकार की समावयवता प्रदर्शित होती है?

हल (i) तथा (ii)

$C_4H_{11}N$ के निम्न आठ समावयवी हैं



(iii) विभिन्न ऐमीनों द्वारा निम्न समावयवता प्रदर्शित की जाती है

(a) **शृंखला समावयवी** अर्थात कार्बन शृंखला भिन्न रखते हैं।
(a) तथा (b) ; (c) तथा (d)

(b) **स्थान समावयवी** अर्थात क्रियात्मक समूह भिन्न स्थान रखते हैं।
(b) तथा (c) ; (b) तथा (d) ; (a) तथा (d)

(c) **मध्यावयवी** अर्थात समान क्रियात्मक समूह से जुड़े ऐल्किल समूह भिन्न होते हैं।
(e) तथा (f) ; (g) तथा (e)

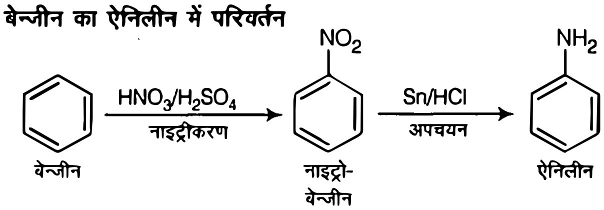
(d) **क्रियात्मक समावयवी** अर्थात क्रियात्मक समूह भिन्न रखते हैं। ऐमीन के तीनों वर्ग (1°, 2° तथा 3°) एक-दूसरे के क्रियात्मक समावयवी होते हैं।

प्रश्न 3. **आप निम्नलिखित परिवर्तन कैसे करेंगे?**

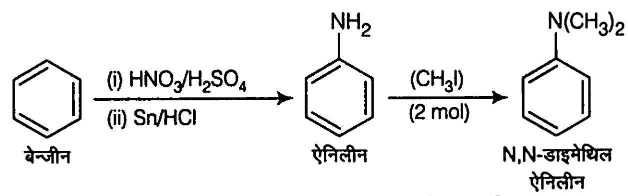
(i) बेन्जीन से ऐनिलीन **(ii) बेन्जीन से N, N-डाइमेथिलऐनिलीन**

(iii) $Cl—(CH_2)_4—Cl$ से हेक्सेन-1,6-डाइऐमीन

हल **(i) बेन्जीन का ऐनिलीन में परिवर्तन**



(ii) बेन्जीन का N, N-डाइमेथिल ऐनिलीन में परिवर्तन



(iii) $Cl—(CH_2)_4—Cl$) का हेक्सेन-1,6-डाइऐमीन में परिवर्तन

$$Cl—(CH_2)_4—Cl + 2KCN \xrightarrow[-KCl]{\text{ऐल्कोहॉल}} CN(CH_2)_4—CN$$

$$\xrightarrow[\text{या } LiAlH_4]{H_2/Pt} \underset{\text{हेक्सेन-1, 6-डाइऐमीन}}{NH_2CH_2(CH_2)_4CH_2NH_2}$$

प्रश्न 4. निम्नलिखित को उनके बढ़ते हुए क्षारकीय प्रबलता के क्रम में लिखिए

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

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

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

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

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

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

प्रश्न 5. निम्नलिखित अम्ल-क्षारक अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए तथा उत्पादों के नाम लिखिए

(i) $CH_3CH_2CH_2NH_2 + HCl \longrightarrow$

(ii) $(C_2H_5)_3N + HCl \longrightarrow$

हल (i) $\underset{n\text{-प्रोपेनेमीन}}{CH_3CH_2CH_2\ddot{N}H_2} + HCl \longrightarrow \underset{n\text{-प्रोपिल अमोनियम क्लोराइड}}{CH_3CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}}$

(ii) $\underset{\text{ट्राइएथिल ऐमीन}}{(C_2H_5)_3\ddot{N}} + HCl \longrightarrow \underset{\text{ट्राइएथिल अमोनियम क्लोराइड}}{(C_2H_5)_3\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}}$

प्रश्न 6. सोडियम कार्बोनेट विलयन की उपस्थिति में मेथिल आयोडाइड के आधिक्य द्वारा एनिलीन के ऐल्किलन में उत्पन्न होने वाले उत्पादों के लिए अभिक्रिया लिखिए।

हल **हॉफमान अमोनीअपघटन अभिक्रिया** मेथिल आयोडाइड के आधिक्य की उपस्थिति में, ऐनिलीन (प्राथमिक ऐमीन) चतुष्क अमोनियम लवण बनाता है।

$$\underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5\ddot{N}H_2} + CH_3—I \longrightarrow \underset{\text{N-मेथिल ऐनिलीनियम आयोडाइड}}{[C_6H_5\overset{+}{N}H_2CH_3]\overset{-}{I}}$$

$$2[C_6H_5\overset{+}{N}H_2CH_3]\overset{-}{I} + Na_2CO_3 \longrightarrow \underset{\text{N-मेथिल ऐनिलीन}}{2C_6H_5NHCH_3} + 2NaI + CO_2 + H_2O$$

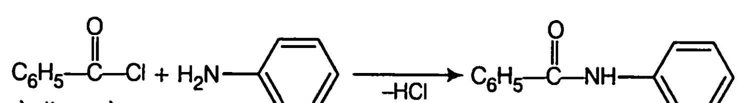
$$C_6H_5\ddot{N}HCH_3 \xrightarrow[Na_2CO_3]{CH_3I} \underset{\text{N, N-डाइमेथिल ऐनिलीन}}{C_6H_5N(CH_3)_2}$$

$$C_6H_5\ddot{N}(CH_3)_2 + CH_3—I \longrightarrow \underset{\text{N,N,N- ट्राइमेथिल ऐनिलीनियम आयोडाइड}}{[C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3\overset{-}{I}]}$$

$$[C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3]\overset{-}{I} + Na_2CO_3 \longrightarrow \underset{\text{N,N,N- ट्राइमेथिल ऐनिलीनियम कार्बोनेट}}{[C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3]_2CO_3^{2-}} + 2NaI$$

प्रश्न 7. **ऐनिलीन की बेन्ज़ॉयल क्लोराइड के साथ रासायनिक अभिक्रिया द्वारा उत्पन्न उत्पादों के नाम लिखिए।**

हल



बेन्ज़ॉयल क्लोराइड ऐनिलीन N-फेनिल बेन्ज़ैमाइड (बेन्ज़ैनिलाइड)

प्रश्न 8. **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।**

हल अणुसूत्र C_3H_9N निम्न चार समावयवियों को प्रदर्शित करता है

(a) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ प्रोपेन-1-ऐमीन (1°)

(b) $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}H}—CH_3$ प्रोपेन-2-ऐमीन (1°)

(c) $CH_3NHC_2H_5$
N-मेथिल एथेनेमीन
(2°)

(d) $CH_3N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$
N, N-डाइमेथिल मेथेनेमीन (3°)

प्राथमिक ऐमीन HNO_2 के साथ क्रिया करके N_2 गैस उत्पन्न करता है।

(a) $CH_3CH_2CH_2NH_2 + HONO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH + N_2 + H_2O$
प्रोपेन-1-ऐमीन → प्रोपेन-1-ऑल

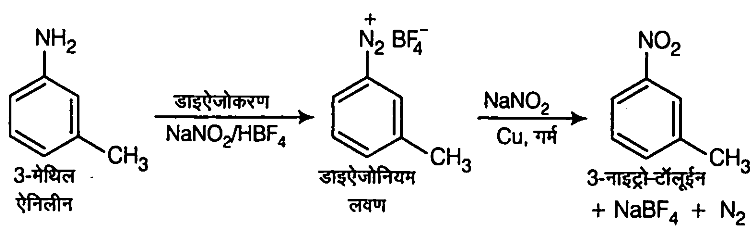
(b) $CH_3\text{—}\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCH_3 + HONO \longrightarrow CH_3\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 + N_2 + H_2O$
प्रोपेन-2-ऐमीन → प्रोपेन- 2-ऑल

प्रश्न 9. निम्नलिखित परिवर्तन कीजिए।

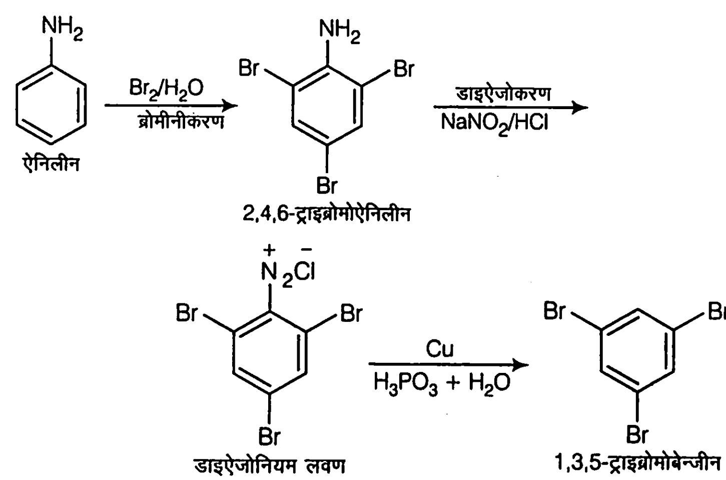
(i) **3-मेथिलऐनिलीन से 3-नाइट्रोटॉलूईन**

(ii) **ऐनिलीन से 1,3,5-ट्राइब्रोमोबेन्जीन**

हल (i) **3-मेथिल ऐनिलीन का 3-नाइट्रोऐनिलीन में परिवर्तन**



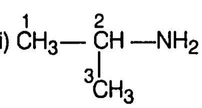
(ii) **ऐनिलीन का 1,3,5-ट्राइब्रोमोबेन्जीन में परिवर्तन**



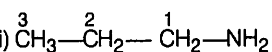
अभ्यास

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

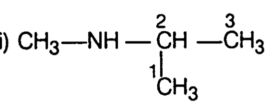
(i) $(CH_3)_2CHNH_2$
(ii) $CH_3(CH_2)_2NH_2$
(iii) $CH_3NHCH(CH_3)_2$
(iv) $(CH_3)_3CNH_2$
(v) $C_6H_5NHCH_3$
(vi) $(CH_3CH_2)_2NCH_3$
(vii) *m*- $BrC_6H_4NH_2$

हल (i) 

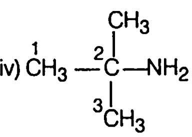
प्रोपेन-2-ऐमीन (प्राथमिक)

(ii) 

प्रोपेन-1-ऐमीन (प्राथमिक)

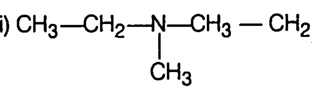
(iii) 

N-मेथिल प्रोपेन-2-ऐमीन
(द्वितीयक)

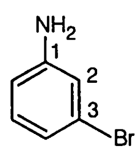
(iv) 

2-मेथिल प्रोपेन-2-ऐमीन
(प्राथमिक)

(v) $C_6H_5—NH—CH_3$
N-मेथिल बेन्जीनेमीन
(द्वितीयक)

(vi) 

N-एथिल-N-मेथिल एथेनेमीन (तृतीयक)

(vii) 

3-ब्रोमो बेन्जीनेमीन
(प्राथमिक)

प्रश्न 2. निम्नलिखित युगलों के यौगिकों में विभेद के लिए एक रासायनिक परीक्षण दीजिए–

(i) मेथिलऐमीन एवं डाइमेथिलऐमीन
(ii) द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन
(iii) एथिलऐमीन एवं ऐनिलीन
(iv) ऐनिलीन एवं बेन्जिलऐमीन
(v) ऐनिलीन एवं N–मेथिलऐनिलीन।

हल (i) **मेथिलऐमीन एवं डाइमेथिलऐमीन (आइसोसायनाइड परीक्षण) मेथिल ऐमीन (प्राथमिक) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया को देते हैं। मेथिल ऐमीन को क्लोरोफॉर्म तथा** KOH के साथ गर्म करने पर मेथिल आइसोसायनाइड की अप्रिय तीक्ष्ण गंध उत्पन्न होती है। डाइमेथिल ऐमीन (द्वितीयक) यह परीक्षण नहीं देता है।

$$\underset{\text{मेथिल ऐमीन}}{CH_3NH_2} + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\text{गर्म}} \underset{\substack{\text{मेथिल आइसोसायनाइड} \\ \text{(दुर्गन्ध युक्त गंध)}}}{CH_3—NC} + 3KCl + 3H_2O$$

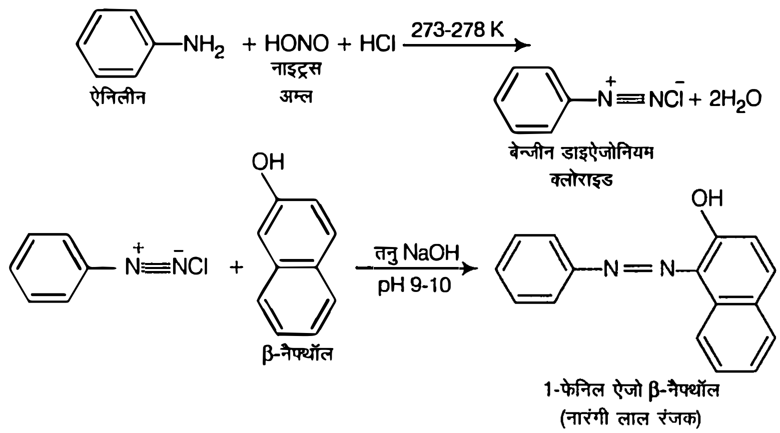
(ii) **द्वितीयक एवं तृतीयक ऐमीन (लिबरमैन नाइट्रोसो अभिक्रिया)** द्वितीयक, ऐमीन (ऐलिफैटिक एवं ऐरोमैटिक दोनों) नाइट्रस अम्ल से क्रिया करके नाइट्रोसो ऐमीन (पीला तेलीय द्रव) बनाते हैं।

$$\underset{\text{डाइएथिल ऐमीन}}{(CH_3CH_2)_2NH} + \underset{\text{नाइट्रस अम्ल}}{HONO} \longrightarrow \underset{\substack{\text{N-नाइट्रोसो डाइएथिल ऐमीन} \\ \text{(पीला तेलीय द्रव)}}}{(CH_3CH_2)_2N—N{=}O} + H_2O$$

पीले रंग के तेलीय नाइट्रोसो ऐमीन को फीनॉल तथा सान्द्र H_2SO_4 की कुछ बूँदों के साथ गर्म करने पर एक हरे रंग का विलयन प्राप्त होता है, जिसे NaOH द्वारा क्षारीय करने पर इसका रंग गहरा नीला हो जाता है। इस नीले विलयन को तनु करने पर इसका रंग लाल हो जाता है। (लिबरमैन नाइट्रोसो परीक्षण) तृतीयक ऐमीन यह परीक्षण नहीं देते हैं।

(iii) **एथिल ऐमीन एवं ऐनिलीन एथिल ऐमीन** (प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन) तथा ऐनिलीन (प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन) **ऐजो रंजक परीक्षण द्वारा विभेदित किये जा सकते हैं।**

ऐनिलीन ऐजो रंजक परीक्षण देता है जबकि एथिल ऐमीन नहीं देता है।



(iv) **ऐनिलीन एवं बेन्जिलऐमीन (नाइट्रस अम्ल परीक्षण)** बेन्जिलऐमीन नाइट्रस अम्ल से क्रिया करने पर एक डाइऐजोनियम लवण बनाता है जो अस्थायी होता है। यह अत्यन्त कम ताप पर भी विघटन द्वारा N_2 गैस मुक्त करता है।

$$\underset{\text{बेन्जिल ऐमीन}}{C_6H_5CH_2NH_2} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{HNO}_2} [C_6H_5CH_2-\overset{+}{N}\equiv N\overset{-}{Cl}]$$

$$\xrightarrow[\text{विघटन}]{H_2O} \underset{\text{बेन्जिल ऐल्कोहॉल}}{C_6H_5CH_2OH} + N_2\uparrow + HCl$$

ऐनिलीन नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करने पर बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड बनाता है जो विघटन पर N_2 गैस नहीं देता है।

$$\underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5NH_2} \xrightarrow[\text{273-278 K}]{\text{HNO}_2,\ \text{HCl}} \underset{\text{बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड}}{C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N\overset{-}{Cl}}$$

(v) **ऐनिलीन एवं N-मेथिल ऐनिलीन (कार्बिलऐमीन परीक्षण)** ऐनिलीन कार्बिलऐमीन परीक्षण देता है क्योंकि यह एक प्राथमिक ऐमीन है जबकि N-मेथिल ऐनिलीन (द्वितीयक ऐमीन) यह परीक्षण नहीं देता है।

$$\underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5NH_2} + CHCl_3 + \underset{\text{ऐल्को}}{3\,KOH} \xrightarrow{\Delta} \underset{\substack{\text{फेनिल} \\ \text{आइसोसायनाइड} \\ \text{(दुर्गन्ध युक्त गंध)}}}{C_6H_5NC} + 3KCl + 3H_2O$$

प्रश्न 3. निम्नलिखित के कारण बताइए–

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

(ii) ऐथिलऐमीन जल में विलेय है जबकि ऐनिलीन नहीं है।

(iii) मेथिलऐमीन फेरिक क्लोराइड के साथ जल में अभिक्रिया करने पर जलयोजित फेरिक ऑक्साइड का अवक्षेप देता है।

(iv) यद्यपि ऐमीनों समूह इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में *आर्थो* एवं *पैरा* निर्देशक होता है फिर भी ऐनिलीन नाइट्रीकरण द्वारा यथेष्ट मात्रा में *मेटा*-नाइट्रोऐनीलीन देती है।

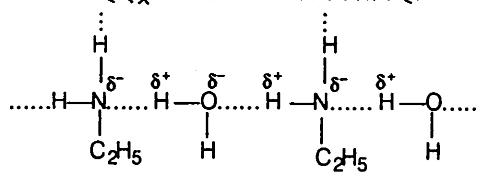
(v) ऐनिलीन फ्रीडेल क्राफ्ट् अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती है।

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

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

हल (i) ऐनिलीन में अनुनाद के कारण नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाता है तथा उस पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म प्रोटॉनीकरण के लिए कम आसानी से प्राप्त होता है। अतः ऐनिलीन का pK_b मान मेथिल ऐमीन से अधिक होता है तथा ऐनिलीन, मेथिल ऐमीन की तुलना में कम क्षारीय होता है (क्योंकि pK_b मान अधिक होने पर क्षारीयता कम होती है)।

(ii) एथिल ऐमीन जल में हाइड्रोजन आबंध के कारण विलेय है।



ऐनिलीन में बड़े हाइड्रोकार्बन भाग के कारण हाइड्रोजन बन्धन के बनने का अवसर कम होता है अतः यह जल में विलेय नहीं है।

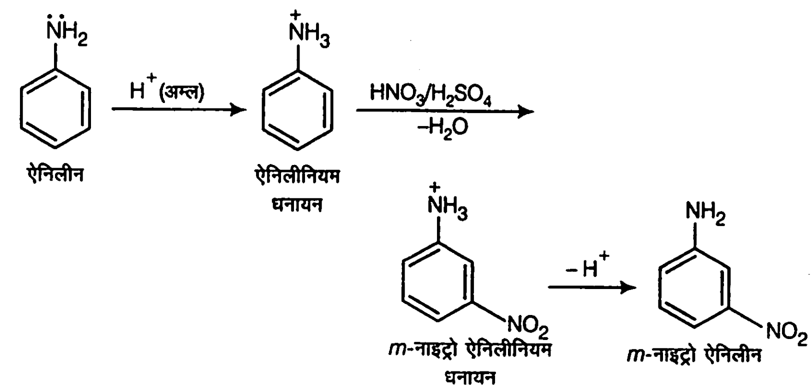
(iii) मेथिल ऐमीन, जल से अधिक क्षारीय होने के कारण, जल से प्रोटोन ग्रहण कर OH^- आयनों को मुक्त कर देता है। ये OH^- आयन Fe^{3+} आयनों से क्रिया कर जलयोजित फेरिक ऑक्साइड का अवक्षेप देते हैं।

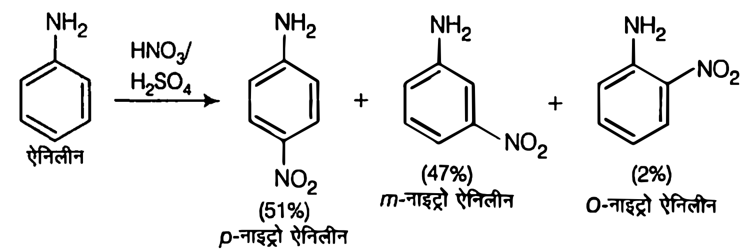
$$\underset{\text{मेथिल ऐमीन}}{CH_3\ddot{N}H_2} + H—OH \longrightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3 + \overset{-}{OH}$$

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

$$2\,Fe^{3+} + 6\,OH^- \longrightarrow 2\,Fe(OH)_3 \text{ या } \underset{\substack{\text{जलयोजित फेरिक ऑक्साइड} \\ \text{(भूरा अवक्षेप)}}}{Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O}$$

(iv) सान्द्र HNO_3 तथा सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में अधिकांश ऐनिलीन प्रोटॉनीकृत होकर ऐनिलीनियम आयन बनाती है। अब अभिक्रिया मिश्रण में ऐनिलीन तथा ऐनिलीनियम आयन दोनों उपस्थित होते हैं। ऐनिलीन में $—NH_2$ समूह *o*- तथा *p*-दैशिक है किन्तु ऐनिलीनियम आयन *m*- दैशिक है। ऐनिलीनियम आयन की अधिक मात्रा के कारण यथेष्ट मात्रा में *m*-नाइट्रो ऐनिलीन प्राप्त होती है।



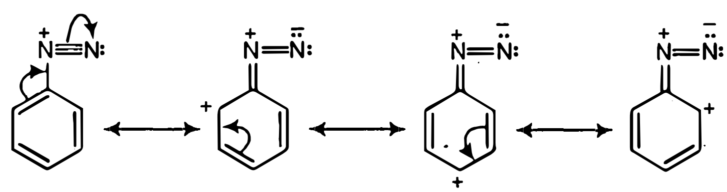


(v) ऐनिलीन एक लुईस क्षार होने के कारण $AlCl_3$ (लुईस अम्ल) के साथ एक संकर बनाता है।

$$\underset{\text{ऐनिलीन (लुईस क्षार)}}{C_6H_5\ddot{N}H_2} + \underset{\text{लुईस अम्ल}}{AlCl_3} \longrightarrow \underset{\text{संकर}}{[C_6H_5NH_2]^+[AlCl_3]^-}$$

इसके परिणामस्वरूप ऐनिलीन का नाइट्रोजन धनात्मक आवेशित हो जाता है तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के प्रति एक प्रबल विसक्रियक समूह के रूप में कार्य करता है। इस कारण ऐनिलीन फ्रीडेल क्राफ्ट अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती है।

(vi) ऐरोमैटिक ऐमीनों के डाइऐजोनियम लवण, ऐलिफैटिक ऐमीनों से प्राप्त लवण से अधिक स्थायी होते हैं क्योंकि ये अनुनाद स्थायित्व है जबकि ऐलिफैटिक ऐमीनों के डाइऐजोनियम लवणों में इस प्रकार का अनुनाद स्थायित्व सम्भव नहीं है



(vii) गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण से प्राप्त प्राथमिक ऐमीन शुद्ध होते हैं और उनमें द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीनों के अंश नहीं पाये जाते हैं। अतः इस विधि को प्राथमिक ऐमीनों के संश्लेषण के लिए पसन्द किया जाता है।

प्रश्न 4. निम्नलिखित को क्रम में लिखिए

(i) pK_b मान के घटते क्रम में

$C_2H_5NH_2, C_6H_5NHCH_3, (C_2H_5)_2NH$ एवं $C_6H_5NH_2$

(ii) क्षारकीय प्राबल्य के घटते क्रम में

$C_6H_5NH_2, C_6H_5N(CH_3)_2, (C_2H_5)_2NH$ 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

$C_2H_5NH_2, (C_2H_5)_2NH, (C_2H_5)_3N$ एवं NH_3

(v) क्वथनांक के बढ़ते क्रम में

$C_2H_5OH, (CH_3)_2NH, C_2H_5NH_2$

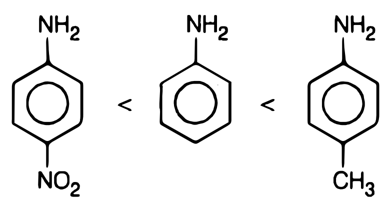
(vi) जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में

$C_6H_5NH_2, (C_2H_5)_2NH, C_2H_5NH_2$

हल (i) $C_6H_5NH_2 > C_6H_5NHCH_3 > C_2H_5NH_2 > (C_2H_5)_2NH$

(ii) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5N(CH_3)_2 < CH_3NH_2 < (C_2H_5)_2NH$

(iii) (a) *p*-नाइट्रो ऐनिलीन < ऐनिलीन < *p*-टॉलूडीन



(b) $C_6H_5NH_2 < C_6H_5NHCH_3 < C_6H_5CH_2NH_2$

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

(v) $(CH_3)_2NH < C_2H_5NH_2 < C_2H_5OH$

(vi) $C_6H_5NH_2 < (C_2H_5)_2NH < C_2H_5NH_2$

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 ऐथेनेमीन में

(vii) नाइट्रोमेथेन को डाइमेथिलऐमीन में

(viii) प्रोपेनोइक अम्ल को ऐथेनोइक अम्ल में

हल (i) **एथेनोइक अम्ल का मेथेनेमीन में परिवर्तन**

$$\underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{CH_3COOH} \xrightarrow{SOCl_2} \underset{\text{एथेनोइल क्लोराइड}}{CH_3COCl} \xrightarrow{NH_3\text{(आधिक्य)}} \underset{\text{एथेनेमाइड}}{CH_3CONH_2}$$

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

(ii) **हेक्सेननाइट्राइल का 1-ऐमीनोपेन्टेन में परिवर्तन**

$$\underset{\text{हेक्सेननाइट्राई}}{CH_3(CH_2)_4CN} \xrightarrow[\text{जल-अपघटन}]{H_3O^+ \text{ आंशिक}} \underset{\text{हेक्सेनेमाइड}}{CH_3(CH_2)_4CONH_2}$$

$$\xrightarrow{Br_2/KOH} \underset{\text{1-ऐमीनोपेन्टेन}}{CH_3(CH_2)_4NH_2}$$

(iii) **मेथेनॉल का एथेनोइक अम्ल में परिवर्तन**

$$\underset{\text{मेथेनॉल}}{CH_3OH} \xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{क्लोरो मेथेन}}{CH_3Cl} \xrightarrow{KCN\text{(ऐल्को)}} \underset{\text{ऐथेन नाइट्राइल}}{CH_3CN} \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

(iv) **एथेनेमीन का मेथेनेमीन में परिवर्तन**

$$\underset{\text{एथेनेमीन}}{CH_3CH_2NH_2} \xrightarrow{HONO} \underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3CH_2OH}$$

$$\xrightarrow[K_2Cr_2O_7/H_2SO_4]{[O]} CH_3CHO \xrightarrow[K_2Cr_2O_7/H_2SO_4]{[O]}$$

$$CH_3COOH \xrightarrow[\text{गर्म}]{NH_3} \underset{\text{एथेनेमाइड}}{CH_3CONH_2} \xrightarrow{Br_2/KOH} \underset{\text{मेथेनेमीन}}{CH_3NH_2}$$

(v) **एथेनोइक अम्ल का प्रोपेनोइक अम्ल में परिवर्तन**

$$\underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{CH_3COOH} \xrightarrow[[H]]{LiAlH_4} \underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{P/I_2} \underset{\text{आयोडो मेथेन}}{CH_3CH_2I}$$

$$\xrightarrow{KCN\text{(ऐल्को)}} \underset{\text{प्रोपेन नाइट्राइल}}{CH_3CH_2CN}$$

$$\xrightarrow{H_2O/H^+} \underset{\text{प्रोपेनोइक अम्ल}}{CH_3CH_2COOH}$$

(vi) **मेथेनेमीन का एथेनेमीन में परिवर्तन**

$$\underset{\text{मेथेनेमीन}}{CH_3NH_2} \xrightarrow[-N_2,\ -H_2O]{HONO} \underset{\text{मेथेनॉल}}{CH_3OH} \xrightarrow{P/I_2} \underset{\text{मेथिल आयोडाइड}}{CH_3I} \xrightarrow{KCN(\text{ऐल्को})}$$

$$\underset{\text{मेथिल नाइट्राइल}}{CH_3CN} \xrightarrow[4[H]]{Na/C_2H_5OH/\text{अपचयन}} \underset{\text{एथेनेमीन}}{CH_3CH_2NH_2}$$

(vii) **नाइट्रोमेथेन का डाइमेथिल ऐमीन में परिवर्तन**

$$\underset{\text{नाइट्राइल मेथेन}}{CH_3NO_2} \xrightarrow[[H]]{Sn/HCl} \underset{\text{ऐमीनो मेथेन}}{CH_3NH_2} \xrightarrow{CHCl_3/KOH} \underset{\text{मेथिल आइसोसायनाइड}}{CH_3NC}$$

$$\xrightarrow[[H]]{Na/C_2H_5OH} \underset{\text{डाइमेथिलऐमीन}}{CH_3NHCH_3}$$

(viii) **प्रोपेनोइक अम्ल का एथेनोइक अम्ल में परिवर्तन**

$$\underset{\text{प्रोपेनोइक अम्ल}}{CH_3CH_2COOH} \xrightarrow{NH_3/\text{गर्म}} \underset{\text{प्रोपेनेमाइड}}{CH_3CH_2CONH_2} \xrightarrow{Br_2/KOH} \underset{\text{एथिल ऐमीन}}{CH_3CH_2NH_2}$$

$$\xrightarrow[-N_2,\ -H_2O]{HONO} \underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3CH_2OH}$$

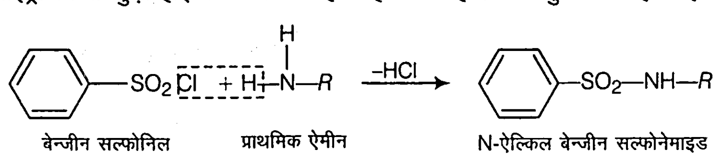
$$\xrightarrow[[O]]{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} \underset{\text{एथेनल}}{CH_3CHO}$$

$$\xrightarrow[[O]]{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} \underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

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

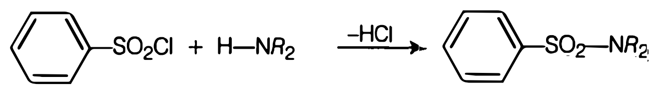
हल हिन्सबर्ग अभिकर्मक (बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड $C_6H_5SO_2Cl$) प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के साथ अलग-अलग प्रकार से अभिक्रिया देता है। अतः यह तीनों प्रकार की ऐमीनों के विभेदीकरण के लिए उपयोग किया जाता है।

(i) **प्राथमिक ऐमीन** बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड की प्राथमिक ऐमीन के साथ अभिक्रिया कराने से N-ऐल्किल बेन्जीन सल्फोनेमाइड प्राप्त होता है। उत्पाद में नाइट्रोजन से जुड़ा हाइडोजन अम्लीय होता है अतः यह क्षार में घुलनशील होता है।



बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड — प्राथमिक ऐमीन — N-ऐल्किल बेन्जीन सल्फोनेमाइड (क्षार में घुलनशील)

(ii) **द्वितीयक ऐमीन** हिन्सबर्ग अभिकर्मक के साथ क्रिया करके N,N-डाइऐल्किल बेन्जीन सल्फोनेमाइड बनाती है जो क्षार में अघुलनशील है।



बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड   द्वितीयक ऐमीन   N-N-डाइऐल्किल बेन्जीन सल्फोनेमाइड (क्षार में अघुलनशील)

(iii) **तृतीयक ऐमीन** बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया नहीं करती है।

प्रश्न 7. निम्न पर लघु टिप्पणी लिखिए।

(i) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया
(ii) डाइऐजोकरण
(iii) हॉफमान ब्रोमामाइड अभिक्रिया
(iv) युग्मन अभिक्रिया
(v) अमोनीअपघटन
(vi) ऐसीटिलीकरण
(vii) गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण

हल (i) **कार्बिलऐमीन अभिक्रिया** जब ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन को क्लोरोफॉर्म तथा ऐल्कोहॉलीय KOH के साथ गर्म किया जाता है, तो एक अत्यन्त अप्रिय तीक्ष्ण गंधयुक्त यौगिक आइसो सायनाइड अथवा कार्बिलऐमीन प्राप्त होता है। द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीन यह अभिक्रिया नहीं देते हैं। यह अभिक्रिया प्राथमिक ऐमीनों की पहचान में उपयोग होती है।

$$R—NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\text{गर्म}} R—NC + 3KCl + 3H_2O$$

(ii) **डाइऐजोकरण** ऐरोमैटिक ऐमीन कम ताप (273 - 278 K) पर नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करके डाइऐजोनियम लवण बनाते हैं। यह अभिक्रिया डाइऐजोकरण अभिक्रिया कहलाती है।

$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HONO + NaCl$$

$$\underset{\substack{\text{ऐनिलीन} \\ \text{(प्राथमिक ऐरोमैअिक} \\ \text{ऐमीन)}}}{C_6H_5NH_2} + HONO + HCl \xrightarrow{273\text{-}278K} \underset{\substack{\text{बेन्जीन} \\ \text{डाइऐजोनियम} \\ \text{क्लोराइड}}}{C_6H_5N_2Cl} + NaCl + 2H_2O$$

नोट *जब ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करती है तो अस्थायी डाइऐजोनियम लवण बनते हैं जो नाइट्रोजन गैस तथा ऐल्कोहॉल मुक्त करते हैं।*

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

(iii) **हॉफमान ब्रोमामाइड अभिक्रिया** यह विधि प्राथमिक ऐमाइड को प्राथमिक ऐमीन में परिवर्तित करने के लिए उपयोग की जाती है। इस अभिक्रिया में एक प्राथमिक ऐमाइड की क्रिया जलीय अथवा ऐल्कोहॉलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के विलयन में ब्रोमीन के साथ करते हैं। अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राथमिक ऐमीन बनता है जिसमें ऐमाइड की तुलना में एक कार्बन परमाणु कम होता है।

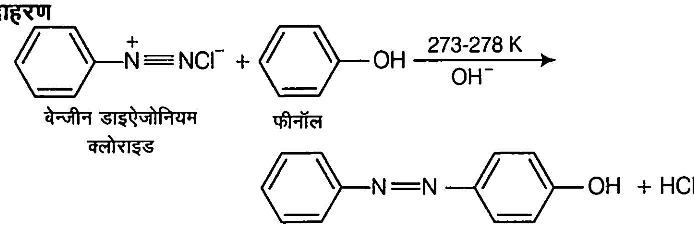
$$\underset{\text{ऐमाइड}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2} + Br_2 + 4\,NaOH \longrightarrow \underset{\text{ऐमीन}}{R-NH_2} + Na_2CO_3 + 2\,NaBr + 2\,H_2O$$

उदाहरण $CH_3CONH_2 + Br_2 + 4NaOH \longrightarrow CH_3NH_2 + 2\,NaBr + Na_2CO_3 + 2\,H_2O$

(iv) **युग्मन अभिक्रिया** जब डाइऐजोनियम लवणों की अभिक्रिया फीनॉल अथवा प्राथमिक ऐमीनों से करते हैं, तो ये Ar—N = = N—Ar सूत्र के ऐजो यौगिकों को बनाते हैं। यह अभिक्रिया युग्मन अभिक्रिया कहलाती है। अभिक्रिया क्षारीय माध्यम (pH 9 से 10) में कराई जाती है।

उदाहरण

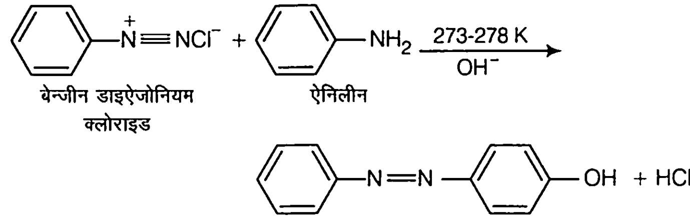
(a)



बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड; फीनॉल

p-हाइड्रॉक्सी ऐजो बेन्जीन (नारंगी रंजक)

(b)



बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड; ऐनिलीन

p-ऐमीनो ऐजो बेन्जीन (पीला रंजक)

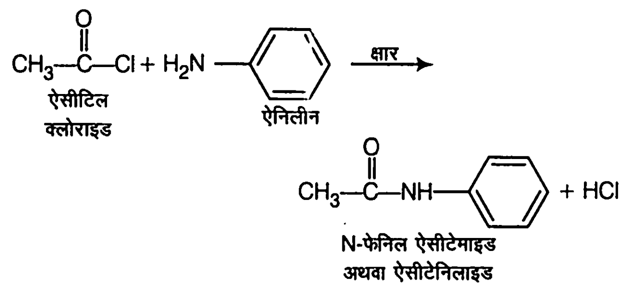
(v) **अमोनीअपघटन** अमोनिया अणु के द्वारा C—*X* बन्ध का विदलन क्रम अमोनीअपघटन कहलाता है।

$$\underset{\text{नाभिकस्नेही}}{\ddot{N}H_3} + R-X \longrightarrow \underset{\text{प्रतिस्थापी अमोनियम लवण}}{R-\overset{+}{N}H_3X^-}$$

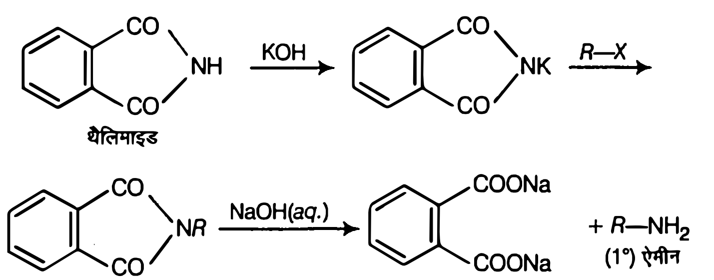
$$R\text{—}NH_2 \xrightarrow{+R\text{—}X} R_2NH \xrightarrow{+R\text{—}X} R_3N \longrightarrow R_4N^+X^-$$

(1°) (2°) (3°) चतुष्क अमोनियम लवण

(vi) **ऐसीटिलीकरण** वह प्रक्रम जिसमें एक अणु में ऐसीटिल (CH_3CO—) समूह का प्रवेश कराया जाता है, ऐसीटिलीकरण कहलाता है। इसके लिए ऐसीटिल क्लोराइड अथवा ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड अभिकर्मकों का उपयोग किया जाता है।



(vii) **गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण** यह विधि ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीनों को बनाने के लिए उपयोग की जाती है। थैलिमाइड एथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ क्रिया करने पर थैलिमाइड का पोटैशियम लवण बनाता है। यह पोटैशियम लवण ऐल्किल हैलाइड के साथ क्रिया, तथा फिर क्षारीय जल-अपघटन द्वारा प्राथमिक ऐमीन उत्पन्न करता है।

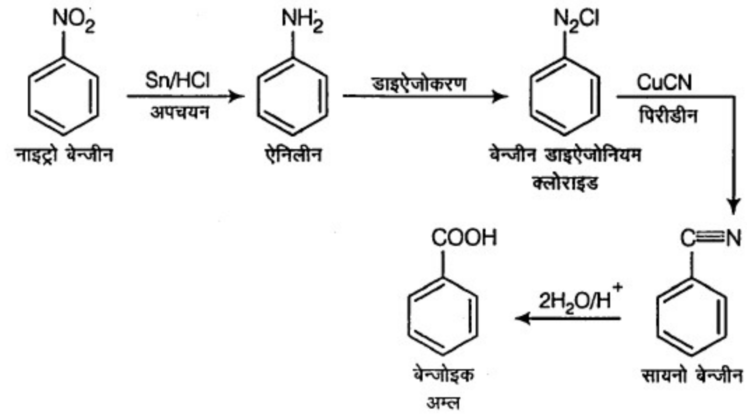


प्रश्न 8. निम्न परिवर्तन निष्पादित कीजिए

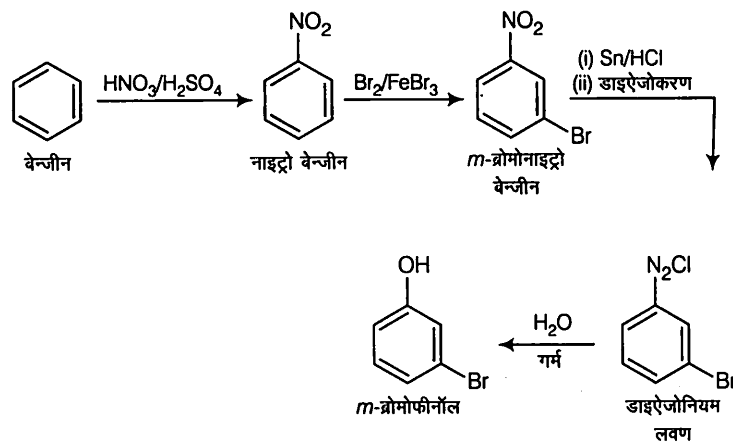
(i) नाइट्रोबेन्जीन से बेन्जोइक अम्ल
(ii) बेन्जीन से m-ब्रोमोफीनॉल
(iii) बेन्जोइक अम्ल से ऐनिलीन
(iv) ऐनिलीन से 2, 4, 6-ट्राइब्रोमोफ्लुओरोबेन्जीन
(v) बेन्जिल क्लोराइड से 2-फेनिलएथेनेमीन
(vi) क्लोरोबेन्जीन से p-क्लोरोऐनिलीन

(vii) ऐनिलीन से *p*–ब्रोमोऐनिलीन
(viii) बेन्जेएमाइड से टॉलूईन
(ix) ऐनिलीन से बेन्जाइल ऐल्कोहॉल

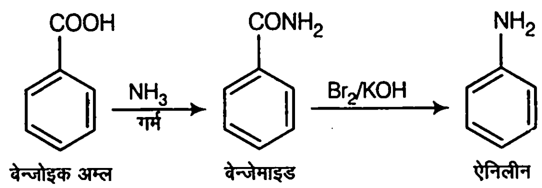
हल (i) नाइट्रोबेन्जीन का बेन्जोइक अम्ल में परिवर्तन



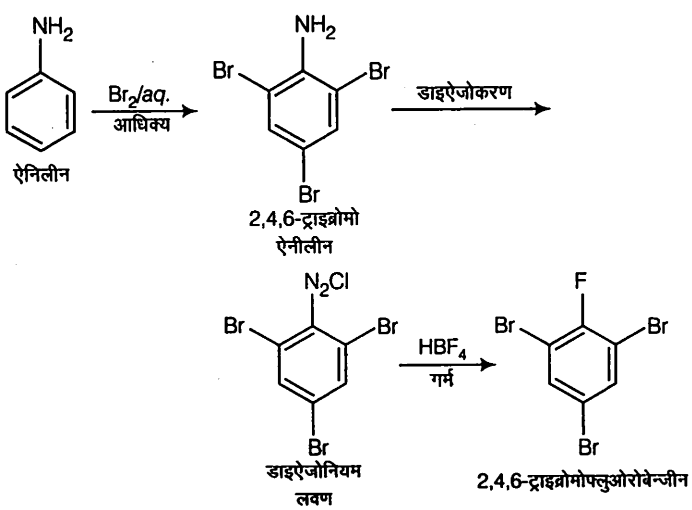
(ii) वेन्जीन का *m*-ब्रोमोफीनॉल में परिवर्तन



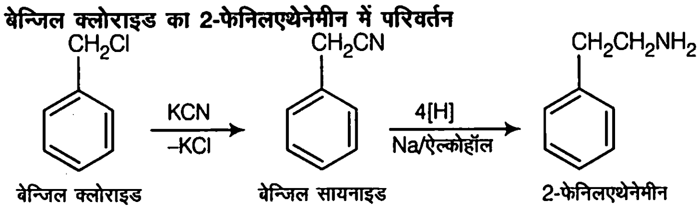
(iii) वेन्जोइक अम्ल का ऐनिलीन में परिवर्तन



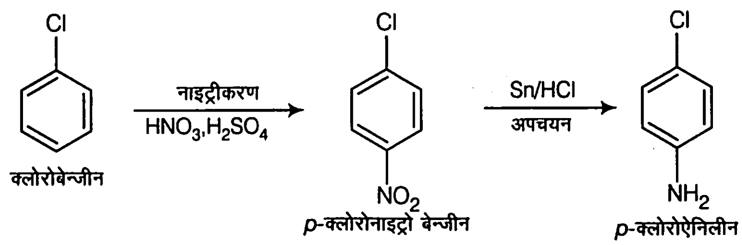
(iv) ऐनिलीन का 2, 4, 6-ट्राइब्रोमोफ्लुओरोवेन्जीन में परिवर्तन



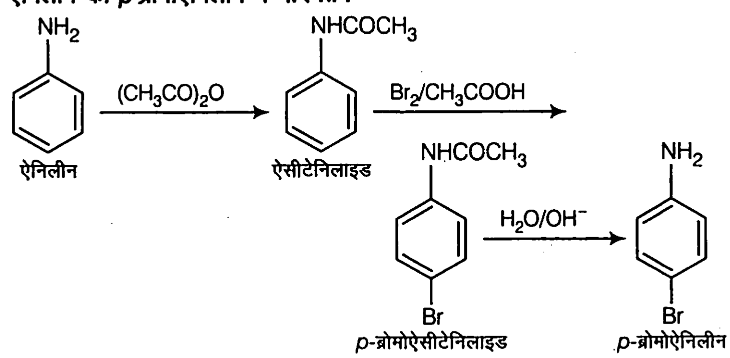
(v) **बेन्जिल क्लोराइड का 2-फेनिलएथेनेमीन में परिवर्तन**



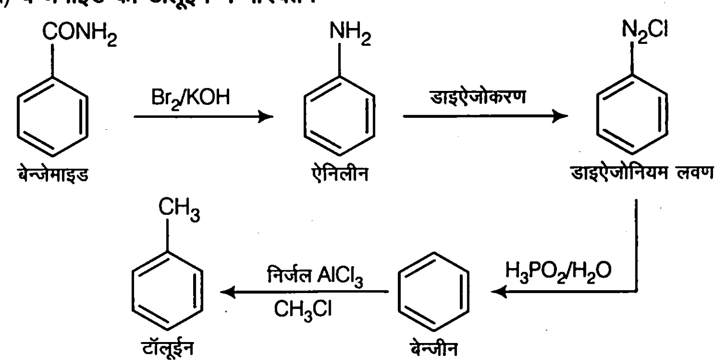
(vi) **क्लोरोबेन्जीन का *p*-क्लोरोऐनिलीन में परिवर्तन**



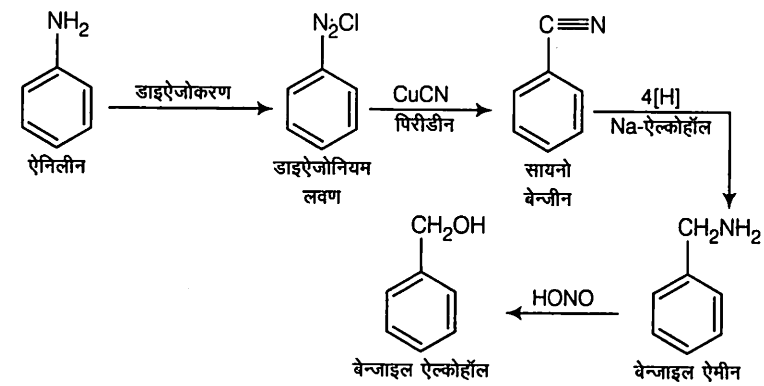
(vii) **ऐनिलीन का *p*-ब्रोमोऐनिलीन में परिवर्तन**



(viii) **बेन्जेमाइड का टॉलूईन में परिवर्तन**



(ix) ऐनिलीन का बेन्जिल ऐल्कोहॉल में परिवर्तन



प्रश्न 9. निम्न अभिक्रियाओं 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) $CH_3CH_2Br \xrightarrow{KCN} A \xrightarrow{LiAlH_4} B \xrightarrow[0°C]{HNO_2} C$

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

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

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

हल (i)

$$\underset{\text{एथिल आयोडाइड}}{CH_3CH_2I} \xrightarrow{NaCN} \underset{\substack{\text{एथिल सायनाइड} \\ [A]}}{CH_3CH_2CN} \xrightarrow[\text{आंशिक जल-अपघटन}]{OH^-} \underset{\substack{\text{प्रोपिओनेमाइड} \\ [B]}}{CH_3CH_2CONH_2}$$

$$\xrightarrow{NaOH + Br_2} \underset{\substack{\text{एथिल ऐमीन} \\ [C]}}{CH_3CH_2NH_2}$$

(ii) $C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{CuCN} C_6H_5CN \xrightarrow{H_2O/H^+} C_6H_5COOH$

बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड → सायनो बेन्जीन [*A*] → बेन्जोइक अम्ल [*B*]

$\xrightarrow[\Delta]{NH_3,\ \text{गर्म}} C_6H_5CONH_2$

बेन्जेमाइड [*C*]

(iii) $CH_3CH_2Br \xrightarrow{KCN} CH_3CH_2CN \xrightarrow{LiAlH_4}$

एथिल ब्रोमाइड → एथिल सायनाइड [*A*]

$CH_3CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow[0°C]{HNO_2} CH_3CH_2CH_2OH$

n–प्रोपिल ऐमीन [*B*] → *n*–प्रोपिल ऐल्कोहॉल

(iv) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} C_6H_5NH_2 \xrightarrow[273K]{NaNO_2/HCl} C_6H_5N_2Cl$

नाइट्रोबेन्जीन → ऐनिलीन [*A*] → डाइऐजोनियम लवण [*B*]

$\xrightarrow[\text{गर्म}]{H_2O/H^+} C_6H_5OH$

फीनॉल [*C*]

(v) $CH_3COOH \xrightarrow[\text{गर्म}]{NH_3} CH_3CONH_2 \xrightarrow{NaOBr} CH_3NH_2$

ऐसीटिक अम्ल → ऐसीटेमाइड [*A*] → मेथिल ऐमीन [*B*]

$\xrightarrow{NaNO_2/HCl} CH_3OH$

मेथेनॉल [*C*]

(vi) $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Fe/HCl} C_6H_5NH_2 \xrightarrow[273K]{HNO_2}$

नाइट्रोबेन्जीन → ऐनिलीन [*A*]

$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{C_6H_5OH} C_6H_5N{=}NC_6H_4(OH)(p)$

डाइऐजोनियम लवण [*B*] → *p*–हाइड्रॉक्सी ऐजोबेन्जीन [*C*]

प्रश्न 10. **एक ऐरोमैटिक यौगिक '*A*' जलीय अमोनिया के साथ गर्म करने पर यौगिक '*B*' बनाता है जो Br_2 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 आइ.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।**

हल (i) ***B* तथा *C* की संरचनाएँ ज्ञात करना**

यौगिक '*B*' Br_2 तथा KOH के साथ गर्म करने पर यौगिक 'C' बनाता है। अतः '*B*' ऐमाइड है तथा 'C' ऐमीन है। 'C' का अणुसूत्र C_6H_7N बताता है कि यह ऐनिलीन ($C_6H_5NH_2$) है।

$$\underset{\substack{\text{बेन्जेमाइड} \\ [B]}}{C_6H_5CONH_2} \xrightarrow{Br_2/KOH} \underset{\substack{\text{ऐनिलीन} \\ [C] \\ C_6H_7N}}{C_6H_5NH_2}$$

(ii) ***A* की संरचना ज्ञात करना**

यौगिक '*A*' की जलीय अमोनिया के साथ क्रिया कराने पर '*B*' बनता है, अतः '*A*' बेन्जोइक अम्ल है।

$$\underset{\substack{\text{बेन्जोइक अम्ल} \\ [A]}}{C_6H_5COOH} \xrightarrow[\text{गर्म}]{\text{जलीय } NH_3} \underset{\substack{\text{बेन्जेमाइड} \\ [B]}}{C_6H_5CONH_2}$$

प्रश्न 11. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए

(i) $C_6H_5NH_2 + CHCl_3 +$ (ऐल्कोहॉली) $KOH \longrightarrow$

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

(iii) $C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$(सान्द्र)$\longrightarrow$

(iv) $C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow$

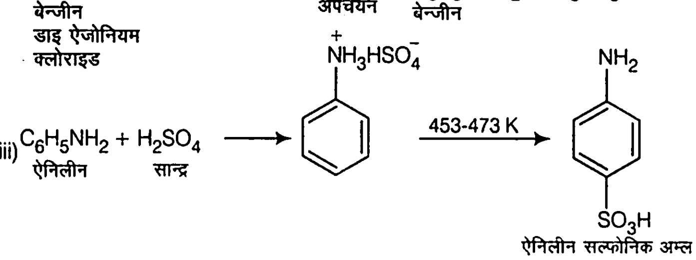
(v) $C_6H_5NH_2 + Br_2$(जलीय)$\longrightarrow$

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

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

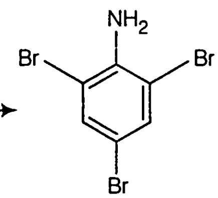
हल (i) $$\underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5NH_2} + CHCl_3 + KOH \xrightarrow[\substack{\text{कार्बिलऐमीन} \\ \text{अभिक्रिया}}]{\text{गर्म}} \underset{\substack{\text{फेनिल आइसो} \\ \text{सायनाइड} \\ \text{(दुर्गन्ध युक्त गन्ध)}}}{C_6H_5N \equiv C} + 3KCl + 3H_2O$$

(ii) $$\underset{\substack{\text{बेन्जीन} \\ \text{डाइ ऐजोनियम} \\ \text{क्लोराइड}}}{C_6H_5N_2Cl} + H_3PO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{अपचयन}]{Cu^+} \underset{\text{बेन्जीन}}{C_6H_6} + N_2 + H_3PO_3 + HCl$$

(iii) 

(iv) $C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_6 + CH_3CHO + N_2 + HCl$

बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड; बेन्ज़ीन; एथेनल

(v) $C_6H_5NH_2 + Br_2$ (जलीय) $\longrightarrow$  $+ 3HBr$

ऐनिलीन; 2,4,6-ट्राइब्रोमाऐनिलीन

(vi) $C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow H_5C_6NHCOCH_3 + CH_3COOH$

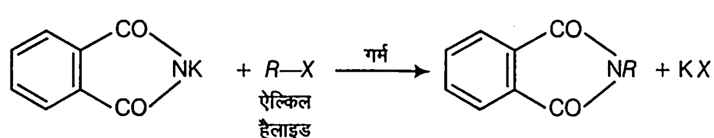
ऐनिलीन; एथेनोइक ऐनहाइड्राइड; N–फेनिल एथेनेमाइड अथवा ऐसीटैनिलाइड; एसिटिक अम्ल

(vii) $C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[\text{(ii)}NaNO_2/Cu,\ \text{गर्म}]{\text{(i)}HBF_4} C_6H_5NO_2 + NaBF_4 + N_2$

बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड; नाइट्रोबेन्ज़ीन

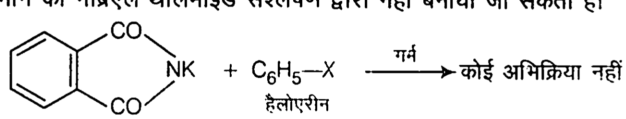
प्रश्न 12. ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन को गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण द्वारा क्यों नहीं बनाया जा सकता है?

हल गैब्रिएल थैलिमाइड अभिक्रिया में थैलिमाइड का पोटैशियम लवण बनता है। यह ऐल्किल हैलाइड से आसानी से क्रिया करता है तथा सम्बन्धित ऐल्किल व्युत्पन्न बनाता है।



पोटैशियम थैलिमाइड; N-ऐल्किल थैलिमाइड

किन्तु ऐरिल हैलाइड पोटैशियम थैलिमाइड के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं क्योंकि हैलोऐरीन (ऐरिल हैलाइड) में आंशिक द्विबन्ध लक्षण के कारण C—X बन्ध का टूटना कठिन है। अत: ऐरोमैटिक ऐमीन को गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण द्वारा नहीं बनाया जा सकता है।



पोटैशियम थैलिमाइड

प्रश्न 13. ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनों की नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया लिखिए।

हल (i) **ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन कम ताप** (273 – 278 K) पर नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करके डाइऐजोनियम लवण बनाते हैं।

$$\underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5—NH_2} \xrightarrow[273\text{-}278\ K]{NaNO_2\ +\ HCl} \underset{\text{बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड}}{C_6H_5—\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}} + NaCl + 2H_2O$$

(ii) **ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन** नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करके ऐलिफैटिक डाइऐजोनियम लवण (अस्थायी) बनाते हैं, जो विघटन के बाद नाइट्रोजन गैस तथा ऐल्कोहॉल उत्पन्न करते हैं।

$$\underset{\text{ऐल्किल ऐमीन}}{R—NH_2} + HNO_2 \xrightarrow{NaNO_2\ +\ HCl} [R—\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{ROH} + N_2 + HCl$$

प्रश्न 14. **निम्नलिखित में प्रत्येक का संभावित कारण बताइए**

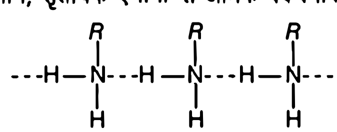
(i) समतुल्य अणु द्रव्यमान वाले ऐमीनों की अम्लता ऐल्कोहॉलों से कम होती है।

(ii) प्राथमिक ऐमीनों का क्वथनांक तृतीयक एमीनों से अधिक होता है।

(iii) ऐरोमैटिक ऐमीनों की तुलना में ऐलीफैटिक एमीन प्रबल क्षारक होते हैं।

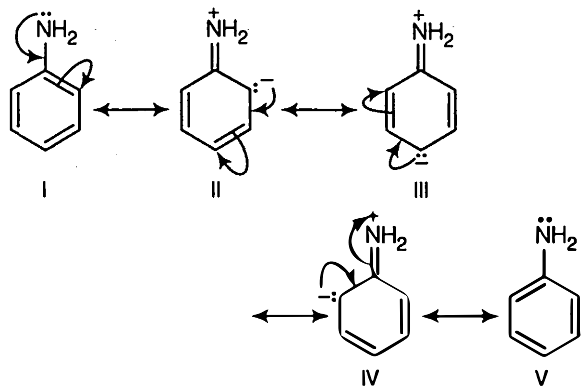
हल (i) समतुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले ऐमीनों की अम्लता ऐल्कोहॉलों से कम होती है क्योंकि N—H बन्ध O—H बन्ध से कम ध्रुवीय है। अतः ऐमीनों में H^+ आयन, ऐल्कोहॉल की तुलना में अधिक कठिनाई से मुक्त होते हैं।

(ii) अंतराण्विक हाइड्रोजन बन्ध प्राथमिक ऐमीनों में उपस्थित होता है किन्तु तृतीयक ऐमीनों में H-परमाणु की अनुपस्थिति के कारण H आबंध भी अनुपस्थिति होता है। अतः, प्राथमिक ऐमीन, तृतीयक ऐमीनों से अधिक क्वथनांक रखते हैं।

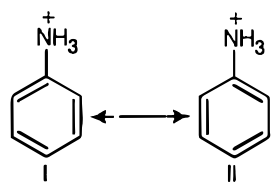


(iii) ऐलिफैटिक ऐमीन निम्नलिखित कारणों से ऐरोमैटिक ऐमीनों की अपेक्षा प्रबल क्षारक होते हैं।

(a) ऐरोमैटिक ऐमीन में नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म वलय के π-इलेक्ट्रॉन युग्मों के साथ संयुग्मन में सम्बद्ध रहता है।



(b) प्रोटॉन ग्रहण द्वारा प्राप्त ऐनिलीनियम आयन का स्थायित्व अनुनाद द्वारा कम होता है क्योंकि ऐनिलीनियम आयन की केवल दो अनुनादी संरचनाएँ होती हैं।



अतः ऐनिलीन, ऐल्किल ऐमीनों की तुलना में दुर्बल क्षारक है। ऐल्किल ऐमीनों में +I प्रभाव नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को बढ़ाता है।