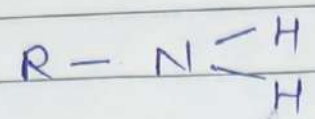
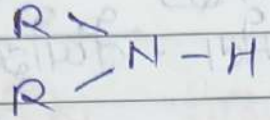
Chap - 13 (ऐमीन)

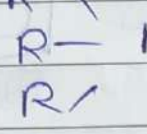
ऐमीन ÷ ऐमीनो को अमोनिया व्युत्पन्न माना जा सकता है।



1° amine



2° amine



3° amine

* बनाने की विधि :

(i) ऐल्किल हैलाइड से - ऐल्किल हैलाइड की अभि॰ अत्यधिक अमोनिया से कराने पर ऐलिफिटिक ऐमीन प्राप्त होते हैं।

$$RX + NH_3 \longrightarrow \underset{1^\circ}{R-NH_2} + HX$$

$$R-NH_2 + RX \longrightarrow \underset{2^\circ}{R_2NH} + HX$$

$$R-NH-R + RX \longrightarrow \underset{3^\circ}{R_3N-R} + HX$$

अवकरण से :

(i) नाइट्रोऐल्केन से

$$R-NO_2 \xrightarrow[{[6H]}]{LiAlH_4} RNH_2 + 2H_2O$$

(ii) नाइट्राइल से

$$R-CN + 4H \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2NH_2$$

(iv) एसिड ऐमाइड से

$$R-CO-NH_2 + 4[H] \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2 + NH_2 + H_2O$$

(v) ऑक्सीम के अवकरण से-

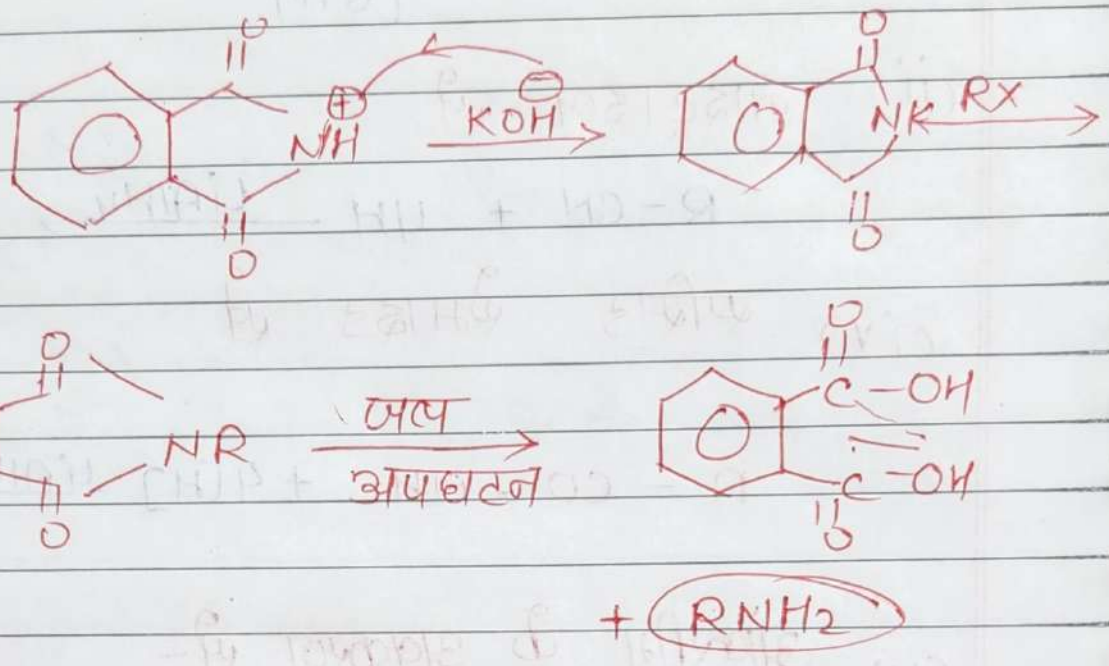
$$R-CH=NOH + [4H] \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2NH_2 + H_2O$$

(vi) हॉफमान ब्रोमामाइड अभि० :- सोडियम हाइड्रॉक्साइड के विलयन में ब्रोमीन के साथ ऐमाइड की अभि० कराने पर ऐमीन बनता है ~~फिर~~

$$RCONH_2 + 4NaOH + Br_2 \longrightarrow R-NH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

(vii) गैब्रीयल थैलिमाइड संश्लेषण :- इस विधि में थैलिमाइड की अभि० ऐल्कोहॉलिक KOH के साथ कराकर

पोटैशियम थैलामाइड बनता है जो ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कर N- ऐल्किल थैलिमाइड बनता है।



(2). ऐल्किल हैलाइडों से अभिक्रिया :—

ऐल्किलीकरण :— ऐमीनों ऐल्किल हैलाइडों से क्रिया करके उच्च वर्ग के ऐमीन बनाते हैं, एवं अन्तिम उत्पाद के रूप में चतुष्क अमोनियम लवण बनाती है।

इस अभिक्रिया में ऐमीन नाभिकरागी के रूप में कार्य करता है। जिससे ऐल्किल हैलाइड में नाभिकरागी प्रतिस्थापन होता है।

$$\underset{\text{1. ऐमीन}}{RNH_2} \xrightarrow[-HX]{R-X} \underset{\text{2. ऐमीन}}{R_2NH} \xrightarrow[-HX]{R-X} \underset{\text{3. ऐमीन}}{R_3N} \xrightarrow{R-X} \underset{\text{चतुष्क अमोनियम लवण}}{R_4\overset{+}{N}\overset{-}{X}}$$

(3) अम्ल क्लोराइडों तथा ऐनहाइड्राइडों के साथ अभिक्रिया

(a) ऐसिलीकरण :— वैसी प्रक्रिया जिसमें H-परमाणु का विस्थापन ऐसिल ग्रुप $(R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-)$ से होता है, ऐसिलीकरण कहलाती है। ऐलिफैटिक प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन अम्ल क्लोराइडों या ऐनहाइड्राइडों से नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा क्रिया करके प्रतिस्थापी ऐमाइड बनाते हैं। यह अभिक्रिया ऐमीन से प्रबल क्षार जैसे पिरिडीन की उपस्थिति में करायी जाती है। जो HCl को हटाते हैं, एवं साम्यावस्था दायीं ओर अग्रसर होती है।

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-Cl + RNH_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{||}{C}}NHR + HCl$$

(b) बेन्जोयलीकरण :— जब ऐमीनो समूह ($-NH_2$) का हाइड्रोजन परमाणु बेन्जोइल समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है, तब अभिक्रिया बेन्जयलीकरण कहलाती है।

प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन की अभिक्रिया बेन्जोयल क्लोराइड (C_6H_5COCl) के साथ क्षार जैसे पिरिडीन या 10% NaOH का जलीय वियन की उपस्थिति में कराई जाती है। तो बेन्जोयल व्युत्पन्न प्राप्त होता है।

$$CH_3NH_2 + Cl-\overset{\overset{O}{||}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow{\text{क्षार}} CH_3NH-\overset{\overset{O}{||}}{C}-C_6H_5 + HCl$$

मेथेनेमीन बेन्जोयलक्लोराइड N- मेथीयबेन्जामाइड

(4) ऐल्डिहाइड तथा कीटोनों के साथ अभिक्रिया :— प्राथमिक ऐमीन ऐल्डिहाइडों तथा कीटोनों से क्रिया करके शिफ क्षारक या इमीन बनाती है।

$$R-NH_2 + R'CHO \longrightarrow \underset{\text{शिफ क्षारक}}{RH=CHR'} + H_2O$$

(5) कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया या आइसोसायनाइड परीक्षण :— ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन जब क्लोरोफार्म तथा ऐल्कोहलीय KOH वियन के साथ गर्म किये जाते हैं। तब दुर्गन्धयुक्त पदार्थ आइसोसायनाइड या कार्बिलऐमीन बनाती है। द्वितीयक

(2°) तथा तृतीयक एमीन (3°) यह अभिक्रिया नहीं देती है।

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3KOH(alc.) \xrightarrow{\Delta} R-N\equiv C + 3KCl + 3H_2O$$

ऐल्किल आइसोसायनाइड

(6) कार्बनडाइसल्फाइड के साथ अभिक्रिया :— प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीनों को जब CS_2 के साथ $HgCl_2$ की उपस्थिति में गर्म किया जाता है। तो ऐल्किल आइसोथायोसायनेट बनाती है।

$$RNH_2 + S=C=S \xrightarrow{HgCl_2} R-N=C=S + HgS + 2HCl$$

ऐल्किल आइसोथायोसायनेट

(7) ग्रिगनार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया :— प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन ग्रिगनार्ड अभिकर्मक से क्रिया कर ऐल्केन बनाते है।

$$RNH_2 + R'-Mg-X \rightarrow R'H + Mg\begin{matrix} NHR \\ X \end{matrix}$$

(8) नाइट्रस अम्ल (HNO_2) के साथ अभिक्रिया :— विभिन्न वर्ग के साथ ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया कर भिन्न उत्पाद बनाते है। इस अभिक्रिया में HNO_2 के स्वस्थाने निर्माण के लिए $NaNO_2$ तथा तनु HCl का प्रयोग किया जाता है।

(a) प्राथमिक ऐमीन (Primary amines) :—

(i) प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के क्रिया कर

ऐलिफैटिक डाइऐजोनियम लवण बनाते हैं। जो अस्थायी होने के कारण ऐल्कोहल तथा N_2 देते हैं।

$$R-NH_2 + HONO \xrightarrow{NaNO_2/HCl} [R\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}]$$

$$\xrightarrow{H_2O} ROH + N_2 + HCl$$

(b) द्वितीयक ऐमीन :— ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक द्वितीयक ऐमीन HNO_2 से क्रिया करके N- नाइट्रोसऐमीन बनाती है। जो तनु खनिज अम्लों में अविलेय होने के कारण पीला तैलीय (oily) यौगिक के रूप में पृथक किया जाता है।

$$(C_2H_5)_2NH + HONO \xrightarrow{NaNO_2/HCl} (C_2H_5)_2N-NO + H_2O$$

N- नाइट्रोसोडाइएथिल ऐमीन
(पीला तैल)

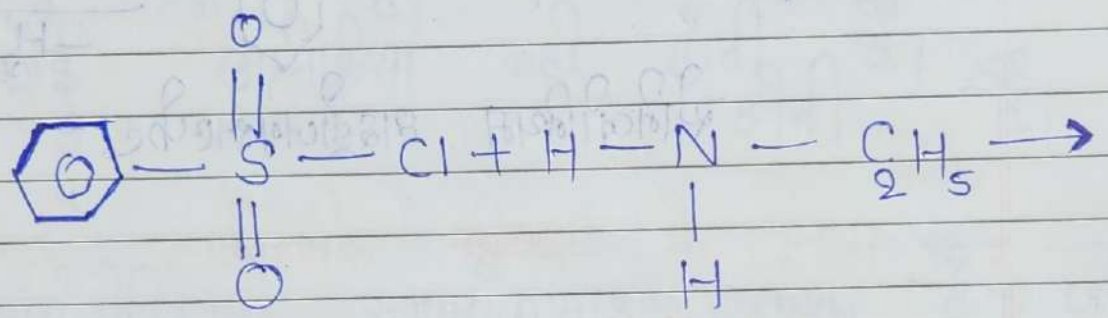
(9) ऑक्सीकरण :— ऐलिफैटिक ऐमीन हवा में मन्द रूप से ऑक्सीकृत होकर N- ऑक्साइड बनाते हैं।

$$CH_3CH_2NH_2 + [O] \longrightarrow CH_3CH_2-\underset{\underset{O}{\downarrow}}{NH_2}$$

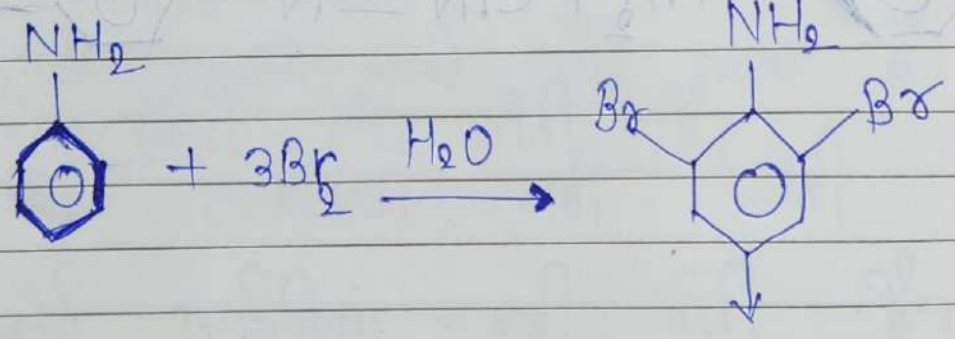
एथिलऐमीन N- ऑक्साइड

(10) बेन्जल सल्फोनील क्लोराइड के साथ अभिक्रिया :- प्राथमिक (1°) तथा द्वितीयक (2°) ऐमीन बेन्जीन सल्फोनील क्लोराइड, जिसे हिन्सबर्ग अभिकर्मक कहते हैं। के साथ अभिक्रिया करती है, तब बेन्जीन सल्फोनिल समूह नाइट्रोजन परमाणु से जुड़े H- परमाणु को विस्थापित करके सल्फोनामाइड बनाता है।

(a) प्राथमिक ऐमीन के साथ बेन्जीन सल्फोनील क्लोराइड क्रिया करके N- एल्किल बेन्जीन सल्फोनील ऐमाइड बनाती है।

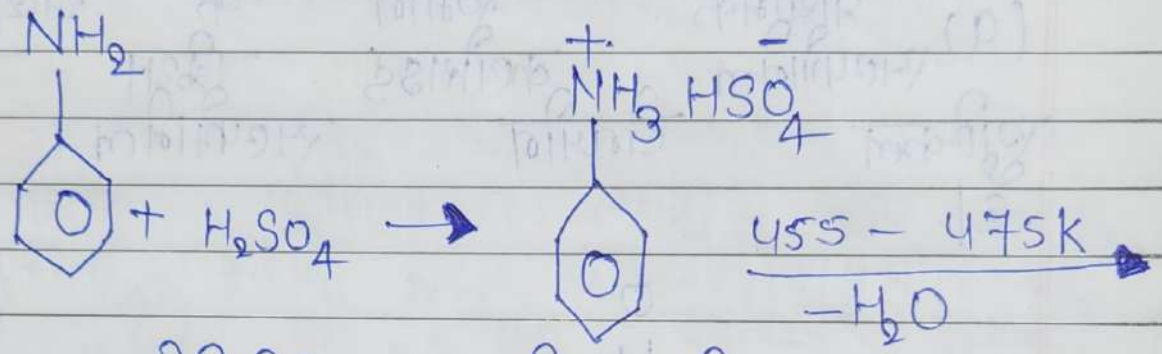


11. ब्रोमीनीकरण :- ऐरोमैटिक ऐमीन का बेन्जीन वलय इतना सक्रिय होता है कि जलीय ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया कराने पर सभी ऑर्थो तथा पैरो स्थानों पर प्रतिस्थापन होकर ट्राइप्रतिस्थापित व्युत्पन्न प्राप्त होती है।



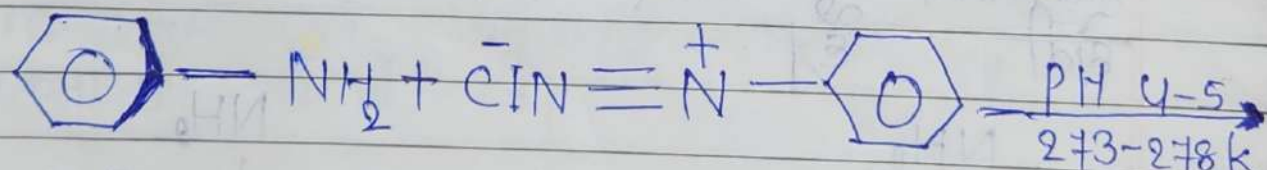
2,4,6 — ट्राइब्रोमोऐनिलीन

(12) सल्फोनीकरण :— ऐनिलीन सान्द्र H_2SO_4 के साथ क्रिया कर ऐनिलीनियम हाइड्रोजन सल्फेट देता है। जिसे H_2SO_4 के साथ 453 – 473K पर गर्म करने पर सल्फैनीलिक अम्ल प्राप्त होती है।



ऐनिलीनियम हाइड्रोजनसल्फेट

(13) युग्मक अभिक्रिया :— हल्के अम्लीय माध्यम में ऐरोमैटिक ऐमीन बेन्जीनडाइऐजोनियम लवण से क्रिया करके ऐजोरंजक बनाती है। इस क्रिया को युग्मक अभिक्रिया कहते है।



Date / /
Page

1°, 2° तथा 3° ऐमीन में विभेद :

1. HNO_2 के साथ अभिक्रिया :

(a) ऐल्कोहल प्राप्त होता है, तथा N_2 गैस निकलती है।

(b) नाइट्रोसोऐमीन बनता है तथा N_2 गैस नहीं निकलती है।

(c) अभिक्रिया नहीं होती है।

2. $CHCl_3$ तथा KOH के साथ अभिक्रिया :

(a) कार्बाइल ऐमीन बनती है जिसमें अरुचिकर गंध होती है।

(b) कोई अभिक्रिया नहीं होती है।

(c) कोई अभिक्रिया नहीं होती है।

3. हिन्सबर्ग अभिकर्मक ~~क्रिया~~ के साथ :

(a) मोनोऐल्किल सल्फोनामाइड बनता है, जो KOH में विलेय होता है।

(b) डाइऐल्किल सल्फोनामाइड बनता है, जो KOH में अविलेय होता है।

(c) कोई अभिक्रिया नहीं होती है।

4. CS_2 एवं $HgCl_2$ के साथ :

(a) ऐल्किलआइसो-थायोसायनेट बनता है, जिसमें सरसों तेल जैसी गंध होती है।

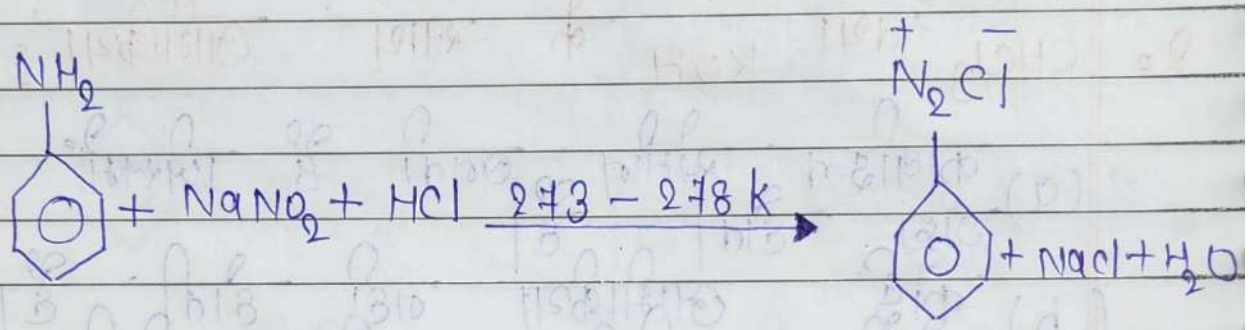
(b) कोई अभिक्रिया नहीं होती है।

(c) कोई अभिक्रिया नहीं होती है।

* डाइऐजोनियम लवण का विरचन :—

प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल ($NaNO_2$ / HCl) के साथ निम्न ताप (273–278K) पर अभिक्रिया कर ऐरोमैटिक डाइऐजोनियम लवण बनाता है।

प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन को डाइऐजोनियम लवण में परिवर्तित करने की प्रक्रिया को डाइऐजोटिकरण कहते है।

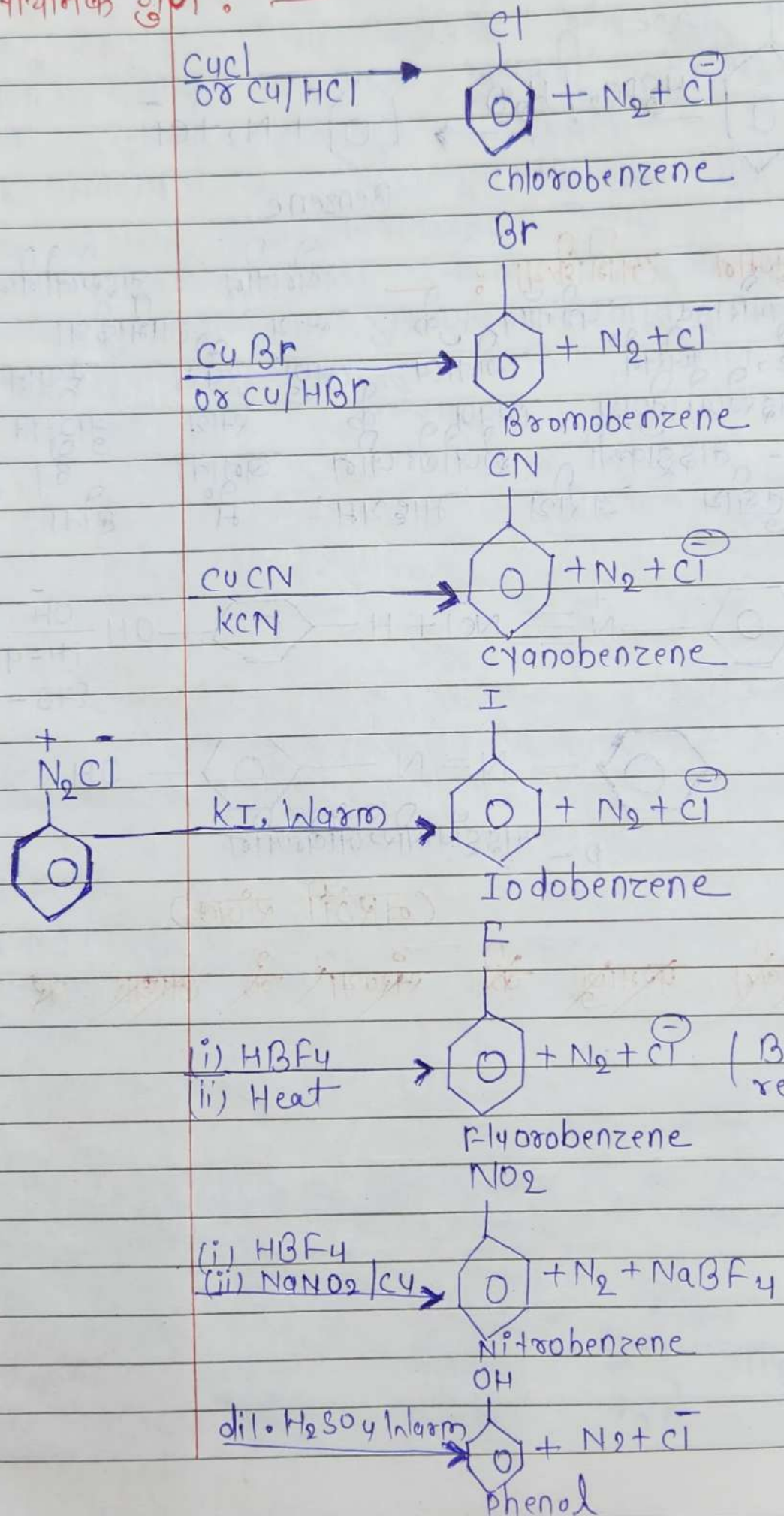


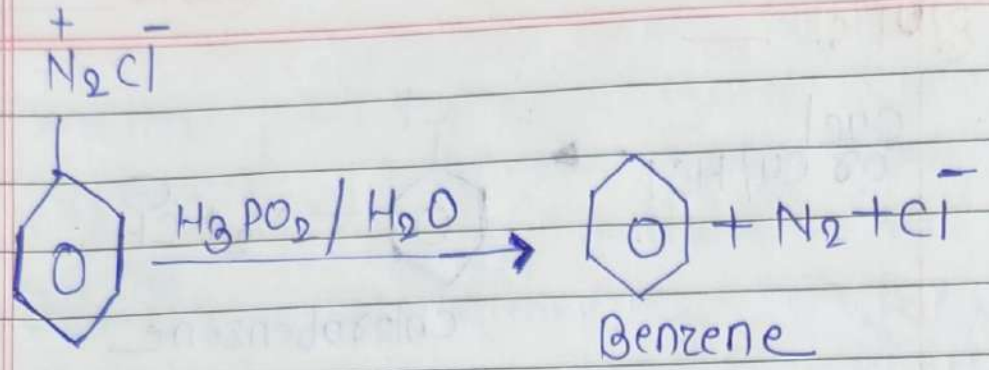
* भौतिक गुण :

बेन्जीन डाइऐजोनियम लवण सामान्यतः रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस होता है। यह जल में अत्यधिक विलेय होता है। तथा यह ठण्डा में स्थायी होता है। परन्तु गर्म करने पर जल से संयोग करता है। शुष्क अवस्था में यह शीघ्रता से विघटित होकर कुछ डाइऐजोनियम लवण जैसे — फ्लुओरोबोरेट जल में अविलेय होते है। तथा इसको सुखाकर संग्रहित कर लिया जाता है।

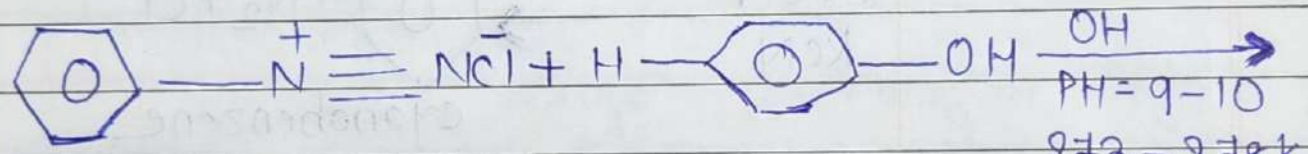
Date / /
Page

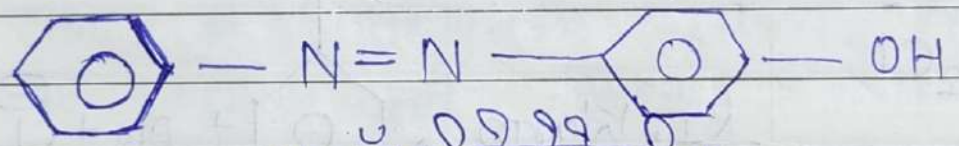
* रासायनिक गुण :—





युग्मन अभिक्रिया :- बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड फीनाल के साथ अभिक्रिया करता है, जिसमें फीनाल अणु पैरा स्थान पर डाइऐजोनियम लवण के साथ युग्मित होकर p- हाइड्रॉक्सी ऐजोबेन्जीन बनाता है। यह तुबीय क्षारीय माध्यम में होता है।





p- हाइड्रॉक्सीऐजोबेन्जीन

(नारंगी रंजक)