28

कार्बन के नाइट्रोजन युक्त यौगिक

पिछले पाठ में आपने उन कार्बनिक यौगिकों के रसायन के बारे में पढ़ा जिनके अभिलक्षकीय समूह में ऑक्सीजन परमाणु उपस्थित होता है। अब आप ऐसे यौगिकों के बारे में पढ़ेंगे जिनके अभिलक्षकीय समूह में नाइट्रोजन परमाणु उपस्थित होता है। इन यौगिकों के साथ ऐतिहासिक महत्व भी जोड़ा जा सकता है क्योंकि प्रयोगशाला में सबसे पहला संश्लेषित यौगिक यूरिया था जिसमें नाइट्रोजन उपस्थित है। नाइट्रोजन युक्त यौगिकों के हमारे दैनिक जीवन में अनेक अनुप्रयोग हैं। वे रंजकों, दवाइयों, उर्वरकों, ऐल्केलॉयडों, प्रोटीनों आदि का भाग होते हैं। इस पाठ में नाइट्रोजन युक्त यौगिकों के केवल दो वर्गों– ऐमीनों और नाइट्रो यौगिकों की चर्चा की जाएगी। सबसे पहले ऐमीनों की नामपद्धति की व्याख्या की गई है और उसके बाद उनके विरचन और रासायनिक गुणधर्मों के बारे में बताया गया है। ऐलिफ़ैटिक और ऐरोमैटिक ऐमीनों की क्षारकताओं के अंतर के बारे में भी वर्णन किया गया है। अंत में, नाइट्रो यौगिकों के रसायन के बारे में भी संक्षिप्त चर्चा की गई है।

उद्देश्य

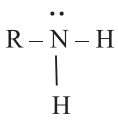
इस पाठ को पढ़ने के बाद, आप:

- ऐमीनों को प्राथमिक, द्वितीयक या तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कर सकेंगे;
- ऐमीनों और नाइट्रो यौगिकों के आई. यू. पी. ए. सी. नाम लिख सकेंगे;
- प्राथमिक ऐमीनों और नाइट्रो यौगिकों के विरचन की सामान्य विधियों, गुणधर्मों और उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे;
- प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐलिफ़ैटिक ऐमीनों की आपेक्षिक क्षारकताओं का वर्णन कर सकेंगे और उनकी तुलना अमोनिया और ऐरोमैटिक ऐमीनों की क्षारकताओं से कर सकेंगे;
- प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों में भेद जान सकोंगे;
- डाईजोनियम लवणों की महत्त्वपूर्ण अभिक्रियाओं का वर्णन करना और उनका संश्लेषित कार्बनिक अभिक्रियाओं में महत्व जान सकोंगे;

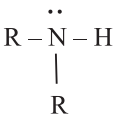
- नाइट्रो यौगिकों के विरचन की विधियाँ जान सकोंगे।
- नाइट्रो यौगिकों की महत्वपूर्ण अभिक्रियाएँ और नाइट्रोयौगिकों के उपयोग जान सकोंगे।

28.1 ऐमीन

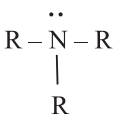
ऐमीन अमोनिया (NH_3) के व्युत्पन्न होते हैं जिनमें एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं। ऐमीनों को तीन भिन्न प्रकारों–प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°), और तृतीयक (3°) में वर्गीकृत किया जा सकता है जो इस बात पर निर्भर करता है कि ऐल्किल या ऐरिल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या कितनी है। प्राथमिक ऐमीनों में, नाइट्रोजन परमाणु से केवल एक ऐल्किल या ऐरिल समूह जुड़ा होता है। द्वितीयक ऐमीनों में, नाइट्रोजन परमाणु पर दो ऐल्किल या ऐरिल समूह जुड़े होते हैं। जबकि तृतीयक ऐमीनों में नाइट्रोजन परमाणु पर तीन ऐल्किल या ऐरिल समूह जुड़े होते हैं। इसे नीचे दिखाया गया है।



प्राथमिक ऐमीन

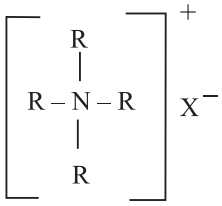


द्वितीयक ऐमीन



तृतीयक ऐमीन

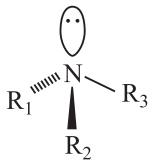
यदि एक नाइट्रोजन परमाणु पर चार ऐल्किल समूह जुड़े हों तब चतुष्क अमोनियम आयन का लवण प्राप्त होता है।



एक चतुष्क अमोनियम लवण

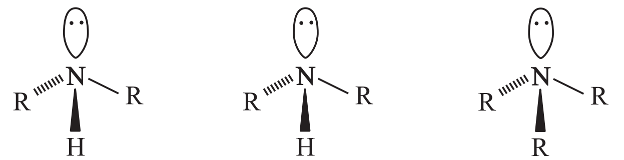
ऐमीनों की संरचना

ऐमीनो का नाइट्रोजन लगभग sp^3 संकरित होता है। तीन ऐल्काइल समूह या हाइड्रोजन परमाणु चतुष्फलक के तीन सिरो पर होते हैं जब कि इलेक्ट्रानों का असहभाजित युग्म चतुष्फलक के दूसरे सिरों की तरफ निर्दिष्ट होते हैं।



यदि हम नाइट्रोजन से संलग्नित तीन समूह जैसे कि R_1, R_2 और R_3 पर विचार करें जो किय या तो ऐल्काइल समूह या हाइड्रोजन परमाणु होते हैं जो कि प्राथमिक, द्वितीयक

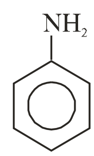
या तृतीयक पर निर्भर करते हैं तब अणु की आकृति त्रिसमनताक्ष पिरैमिडी हो सकती है।



प्राथमिक ऐमीन (2°) द्वितीयक ऐमीन (2°) तृतीयक ऐमीन (3°)

लेकिन यदि हम इलेक्ट्रान के एकांकी युग्म इलेक्ट्रान को भी समूह जैसे नाइट्रोजन से सलग्नित समझे तब अणु की ज्यामिती चतुष्फलक कहते हैं। R –N–R आवंध कोण चतुष्फलक कोण 109.5° के समीप होता है।

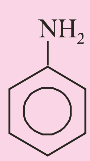
ऐरोमैटिक ऐमीनों में ऐमीन समूह सीधे बेन्ज़ीन वलय से जुड़ा होता है। ऐरोमैटिक ऐमीन अमोनिया के ऐरिल व्युत्पन्न होते हैं। जनक (मूल) ऐरोमैटिक ऐमीन को ऐनिलीन कहा जाता है।



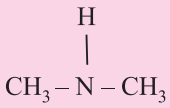
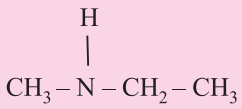
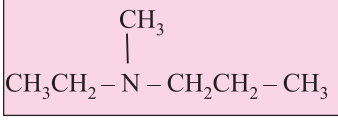
ऐनिलीन

28.1.1 ऐमीनों की आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति

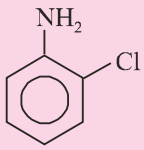
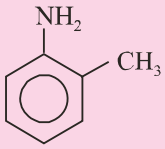
यौगिकों के अन्य वर्गों की तरह, जिनके बारे में आपने पहले पढ़ा है, ऐमीनों को भी आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति के अनुसार नाम दिए जा सकते हैं। प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीनों के नाम के लिए कार्बन परमाणुओं की सबसे लंबी सतत् शृंखला यौगिक का मूल नाम निर्धारित करती है। संगत ऐल्केल के नाम में उपस्थित अंतिम *e* के स्थान पर *amine* (ऐमीन) कर दिया जाता है। कार्बन शृंखला पर उपस्थित सभी अन्य प्रतिस्थापियों को संख्यांकित कर दिया जाता है। ऐसा नीचे दिए उदाहरणों में स्पष्ट किया गया है।

यौगिक	*आई.यू.पी.ए.सी.नाम*	*सामान्य नाम*
CH_3NH_2	मैथेनेमीन	मेथिल ऐमीन
$CH_3CH_2NH_2$	एथेनेमीन	एथिल ऐमीन
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	प्रोपेन -1-ऐमीन	प्रोपिल ऐमीन
$CH_3CHCH_2NH_2$ | CH_3	2-मैथिलप्रोपेन–1–ऐमीन	—
	बेन्ज़ीनेमीन	ऐनिलीन

द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों के नाम नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित प्रत्येक प्रतिस्थापी के लिए N-पूर्वलग्न के उपयोग द्वारा दिए जाते हैं।

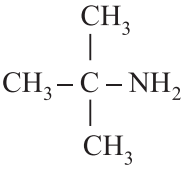
यौगिक	*आई.यू.पी.ए.सी. नाम*	*सामान्य नाम*
	*N*-मैथिलमेथेनेमीन	डाइमैथिलऐमीन
	*N*-मैथिलएथेनेमीन	एथिलमैथिलऐमीन
	*N*-एथिल-*N*-मैथिलप्रोपेन-1-ऐमीन	—

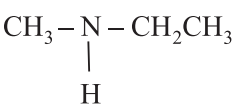
अन्य ऐरोमैटिक ऐमीनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम ऐनिलीन के व्युत्पन्नों के रूप में दिए जाते हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

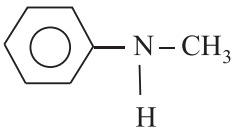
यौगिक	*आई.यू.पी.सी.नाम*	*सामान्य नाम*
	2-क्लोरोऐनिलीन	ऑर्थो-क्लोरोऐनिलीन
	4-नाइट्रोऐनिलीन	पैरा-नाइट्रोऐनिलीन
	2-मैथिलऐनिलीन	आर्थो-टॉलूडीन

पाठगत प्रश्न 28.1

1. निम्नलिखित को प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक ऐमीनों और चतुष्क अमोनियम लवणों के रूप में वर्गीकृत कीजिए:

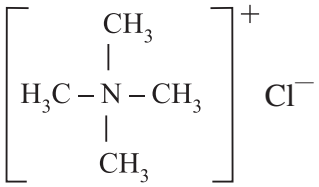
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) $CH_3CH_2-N(CH_2CH_3)-CH_3$

(v) $CH_3CH_2CH(CH_3)-NH_2$

(vi) 

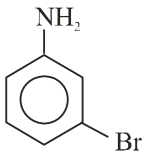
2. निम्नलिखित ऐमीनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए:

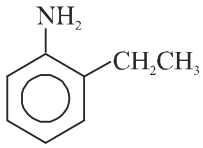
(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

(ii) $CH_3-N(CH_3)-CH_2CH_3$

(iii) $CH_3-NH-CH_2CH_2CH_2CH_3$

(iv) $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$

(v) 

(vi) 

28.1.2 ऐमीनों का विरचन

प्राथमिक ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक ऐमीनों के विरचन के लिए विधियाँ उपलब्ध हैं। इस भाग में आप इनमें से कुछ विधियों के बारे में पढ़ेंगे जिनको सामान्यतया ऐमीनों के विरचन के लिए उपयोग किया जाता है।

(i) ऐल्किन हैलाइडों से

ऐल्किल हैलाइड अमोनिया के साथ अभिक्रिया करके प्राथमिक ऐमीन बनाते हैं।

$$R - X + 2\,NH_3 \longrightarrow R\,NH_2 + NH_4X$$

इस प्रकार प्राप्त प्राथमिक ऐमीन आगे और अभिक्रिया करके द्वितीयक ऐमीन, तृतीयक ऐमीन या चतुष्क अमोनियम लवण बनाते हैं। प्राथमिक ऐमीन को अच्छी लब्धि (मात्रा) में प्राप्त करने के लिए अभिक्रिया को अमोनिया के आधिक्य में किया जाता है। उदाहरण के लिए, ब्रोमोएथेन की अमोनिया के आधिक्य के साथ एथेनेमीन प्राप्त होती है।

$$\underset{\text{ब्रोमोएथेन}}{C_2H_5Br} + 2\,NH_3 \longrightarrow \underset{\text{एथेनेमीन}}{C_2H_5NH_2} + NH_4Br$$

(ii) नाइट्राइलों (साइनाइडों), ऐमाइडों और नाइट्रो यौगिकों के अपचयन द्वारा

सायनों, एमीनों या नाइट्रो समूहों वाले यौगिकों को संगत प्राथमिक ऐमीनों में अपचित किया जा सकता है।

नाइट्राइलों को प्लैटिनम उत्प्रेक की उपस्थिति में हाइड्रोजन के साथ या एथानॉल की उपस्थिति में सोडियम के साथ संगत प्राथमिक ऐमीनों में अपचित किया जा सकता है।

$$CH_3CH_2C{\equiv}N \xrightarrow[\text{or } Na/C_2H_5OH]{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2{-}NH_2$$

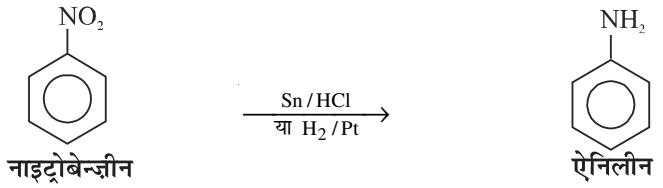
प्रोपेननाइट्राइल — *प्रोपेन-1-ऐमीन*

इसी प्रकार, ऐमाइडों को $Li\,AlH_4$ द्वारा प्राथमिक ऐमीनों में अपचित किया जा सकता है। इस प्रकार प्राप्त ऐमीन में कार्बन परमाणुओं की संख्या उतनी ही होती है जितनी कि आरंभिक ऐमाइड में थी। उदाहरण के लिए एथेनेमाइड के अपचयन से एथेनेमीन प्राप्त होती है।

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2{-}NH_2$$

प्रोपेनेमाइड — *एथेनेमीन*

नाइट्रो यौगिकों की किसी धातु जैसे कि Sn या Fe और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के उपयोग से अपचित किया जा सकता है। उन्हें Ni या Pt की उपस्थिति में हाइड्रोजन द्वारा भी अपचित किया जा सकता है। इनमें से किसी भी विधि द्वारा नाइट्रोबेन्ज़ीन के अपचयन से ऐनिलिन प्राप्त होती है।



नाइट्रोबेन्ज़ीन — ऐनिलीन

(iii) हॉफमान-ब्रोमामाइड अभिक्रिया द्वारा

ब्रोमीन और प्रबल क्षार जैसे पोटैशियम हाइड्राक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐलिफैटिक ऐमाइड प्राथमिक ऐमीन बनाते हैं जिनमें आरंभिक ऐमाइड की तुलना में एक कार्बन परमाणु कम होता है।

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + Br_2 + 4KOH \longrightarrow R-NH_2 + K_2CO_3 + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

ऐमाइड — *ऐमीन*

अतः प्रोपेनेमाइड की ब्रोमीन और KOH के साथ अभिक्रिया से एथेनेमीन प्राप्त होती है।

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + Br_2 + 4KOH \longrightarrow CH_3CH_2-NH_2 + 2\,KBr + K_2CO_3 + 2\,H_2O$$

प्रोपेनेमाइड — *ऐथेनेमीन*

28.1.3 ऐमीनों के भौतिक गुणधर्म

तीन कार्बन परमाणुओं तक वाली ऐलिफैटिक ऐमीनें गैसें होती हैं जबकि उच्चतर ऐमीनें द्रव होती हैं। कुछ उच्चतर ऐरोमैटिक ऐमीनें ठोस भी होती हैं। मेथिल और एथिल ऐमीनों की अमोनिया जैसी गंध होती है। ऐमीनों के संगत हाइड्रोकार्बनों की तुलना में उच्चतर क्वथनांक होते हैं क्योंकि उनके अणु आपस में हाइड्रोजन आबंध बना सकते हैं। कम कार्बन परमाणुओं वाली ऐमीनें जल में विलेय होती हैं और जैसे-जैसे ऐल्किल समूहों का आकार बढ़ता जाता है, विलेयता कम होती जाती है। यह विलेयता ऐमीनों समूह और जल के अणुओं के बीच उपस्थित हाइड्रोजन आबंधन के कारण होती है। सभी ऐमीनें बेन्ज़ीन, ऐल्कोहॉल, ईथर आदि कार्बनिक विलायकों में विलेय होती हैं।

28.1.4 ऐमीनों के रासायनिक गुणधर्म

(i) क्षारीय गुणधर्म

नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉनों के एकांकी युग्म की उपस्थिति के कारण ऐमीनों की प्रकृति क्षारीय होती है। आप जानते हैं कि किसी क्षार की प्रबलता इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता पर निर्भर करती है। नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन युग्म की तुलना अमोनिया की क्षारकता के साथ की जा सकती है। अमोनिया और ऐमीनें जब जल मे विलेय होती हैं तो, जल से एक प्रोटॉन को आकर्षित कर क्रमशः अमोनिया या ऐल्किलअमोनियम आयन और एक हाइड्रॉक्साइड आयन बनाती हैं।

$$NH_3 + H-O-H \longrightarrow \underset{\text{अमोनियम आयन}}{NH_4^+} + OH^-$$

$$R-NH_2 + H-O-H \longrightarrow \underset{\text{ऐल्किल अमोनियम आयन}}{R-NH_3^+} + OH^-$$

आप जानते हैं कि ऐलिफैटिक ऐमीनों में उपस्थित ऐमीन समूह में हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ एक ऐल्किल समूह भी होता है। चूंकि ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉन देने की प्रकृति वाले होते हैं, अतः वे नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को बढ़ाते हैं। इससे नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन युग्म साझेदारी के लिए आसानी से उपलब्ध हो जाता है और ऐमीन की क्षारता बढ़ जाती है। अतः हम यह सोच सकते हैं कि प्राथमिक से द्वितीयक और फिर तृतीयक ऐमीनों की ओर बढ़ने पर ऐमीनों की क्षारताएँ बढ़ती हैं।

परंतु क्षारताओं का क्रम इस प्रकार होता है:

$$\underset{\textit{प्राथमिक}\,(1^0)}{R-NH_2} < \underset{\textit{द्वितीयक}\ (2^0)}{R_2NH} > \underset{\textit{तृतीयक}\ (3^0)}{R_3N}$$

तृतीयक ऐमीनें द्वितीयक ऐमीनों से कम क्षारीय होती हैं। इसका कारण यह है कि तृतीयक ऐमीन में उपस्थित तीन ऐल्किल समूह जो नाइट्रोजन परमाणु को इलेक्ट्रॉन दे सकते हैं, वे नाइट्रोजन के आस-पास भीड़ बढ़ाते हैं जिसे ***त्रिविमीय बाधा*** (Steric hindrance) कहते हैं। इस कारण नाइट्रोजन परमाणु पर प्रोट्रॉनीकरण में बाधा उत्पन्न होती है और क्षारता कम हो जाती है।

ऐरोमैटिक ऐमीनें अमोनिया की तुलना में दुर्बल क्षार होती हैं क्योंकि ऐरोमैटिक वलय इलेक्ट्रॉन अपनयक होता है। यह नाइट्रोजन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देता है और ऐरोमैटिक ऐमीन को कम क्षारीय बना देता है। अतः हम ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक ऐमीनों के क्षारीय लक्षणों को निम्नलिखित क्रम में रख सकते हैं।

ऐरोमैटिक ऐमीन < अमोनिया < ऐलिफैटिक ऐमीन

(ii) ऐल्किलीकरण: प्राथमिक ऐमीनें ऐल्किल हैलाइडों के साथ अभिक्रिया द्वारा द्वितीयक ऐमीनें देती हैं। यह अभिक्रिया आगे और होकर एक तृतीयक ऐमीन और चतुष्क अमोनियम लवण बनाती है। उदाहरण के लिए, एथेनेमीन की ब्रोमोमैथेन के साथ अभिक्रिया निम्नलिखित प्रकार से आगे बढ़ती है।

$$CH_3CH_2-NH_2 + CH_3Br \longrightarrow CH_3CH_2-NH-CH_3$$

एथेनेमीन — ब्रोमोमैथेन — *N*- मेथिल एथेनेमीन (2°)

$$\xrightarrow{CH_3Br} CH_3CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{N}}}}-CH_3$$

N, N- डाइमेथिलऐथेनेमीन (3°)

$$\xrightarrow{CH_3Br} \left[CH_3CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{N}}}}-CH_3\right]^{+} Br^{-}$$

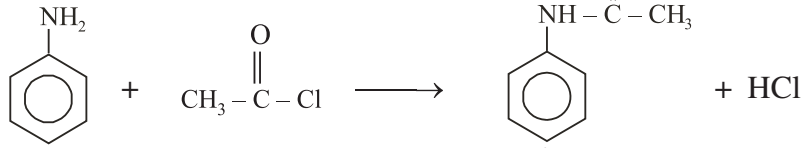
एथिल ट्राइमेथिल अमोनियम ब्रोमाइड

(iii) ऐसिलीकरण: प्राथमिक ऐमीनें अम्ल क्लोराइडों या अम्ल ऐनहाइड्राइडों से अभिक्रिया द्वारा *N*-प्रतिस्थापित ऐमाइड देती हैं।

$$R-NH_2 + R'-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-Cl \longrightarrow R-NH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R' + HCl$$

प्राथमिक ऐमीन — अम्ल क्लोराइड — प्रतिस्थापित ऐमाइड

उदाहरण के लिए, ऐनिलीन एथेनॉयल क्लोराइड (ऐसिटिल क्लोराइड) के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐसिटैनिलाइड देती है।



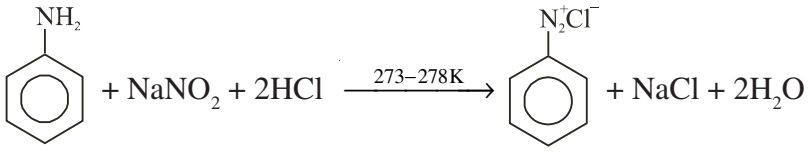
ऐनिलीन — एथेनॉयल क्लोराइड — ऐसीटैनिलाइड

(iv) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया: जब किसी प्राथमिक ऐमीन को ऐल्कोहॉली पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में क्लोरोफार्म के साथ गर्म किया जाता है तो संगत आइसोसायनाइड प्राप्त होता है। आइसोसायनाइडों को **कार्बिलऐमीनों** द्वारा भी जाना जाता है, अत: इस अभिक्रिया को **कार्बिलऐमीन** अभिक्रिया भी कहते हैं। उदाहरण के लिए, ऐमीनोंएथेन इस अभिक्रिया द्वारा एथिल कार्बिलऐमीन देती है।

$$\underset{\text{ऐथिलऐमीन}}{CH_3CH_2-NH_2} + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{एथिलकार्बिलऐमीन}}{CH_3CH_2N \equiv C} + 3KCl + 3H_2O$$

आइसोसायनाइडों की बहुत तेज़ दुर्गंध होती है, अत: इस अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक ऐमीनों के परीक्षण के रूप में किया जाता है।

(v) नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया: प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीनें नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया द्वारा डाइएज़ोनियम लवण बनाती है और इस अभिक्रिया को **डाइऐज़ोटिकरण** (Diazotisation) कहते हैं। नाइट्रस अम्ल एक अस्थाई यौगिक है और इसे बनाकर रखा नहीं जा सकता है और इसलिए इस अभिक्रिया के दौरान सोडियम नाइट्राइट और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को मिलाकर बनाया जाता है। इस अभिक्रिया को विशेष रूप से 273–278K के निम्न ताप पर किया जाता है। उदाहरण के लिए, ऐनिलीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया करके बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड बनाती है।

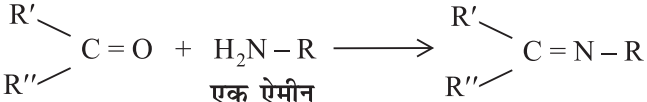


ऐनिलीन — **बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड (एक डाइऐज़ोनियम लवण)**

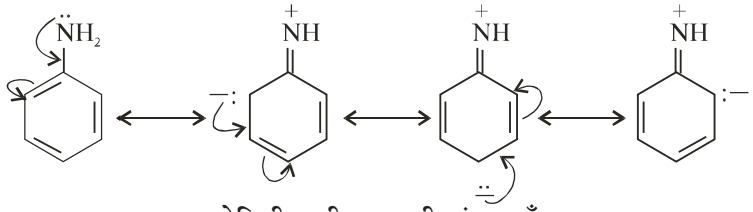
प्राथमिक ऐलिफ़ैटिक ऐमीनें भी इस प्रकार अभिक्रिया करती हैं परंतु प्राप्त डाइऐज़ोनियम लवण अस्थाई होते हैं और अपघटित होकर ऐल्कोहॉल तथा नाइट्रोजन गैस देते हैं। अत: एथेनेमीन इस अभिक्रिया द्वारा एथानॉल देती है।

$$\underset{\text{एथेनेमीन}}{CH_3CH_2-NH_2} \xrightarrow{NaNO_2/HCl} \underset{\substack{\text{ऐथिल डाइऐज़ोनियम क्लोराइड}\\ \text{(अस्थाई डाइऐज़ोनियम लवण)}}}{[CH_3CH_2N_2^+\ Cl^-]} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{एथानॉल}}{CH_3CH_2-OH} + N_2\uparrow + HCl$$

(vi) प्राथमिक ऐमीनें ऐल्डिहाइडों या कीटोनों के साथ संघनन द्वारा ईमीन (Imine) बनाती हैं। इन उत्पादों को **शिफ़ क्षार (Schiff's bases)** भी कहा जाता है। इस अभिक्रिया को इस प्रकार दिखाया जा सकता है।



(vii) ऐरोमैटिक ऐमीनों में वलय में प्रतिस्थापन: आप जानते हैं कि इलेक्ट्रॉन स्नेही, ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के लिए NH_2 समूह एक प्रबल सक्रिय और ऑर्थो-पैरा-निदेशात्मक समूह है। ऐनिलीन की निम्नलिखित अनुनादी संरचनाओं द्वारा दिशात्मक प्रभाव की व्याख्या की जा सकती है।

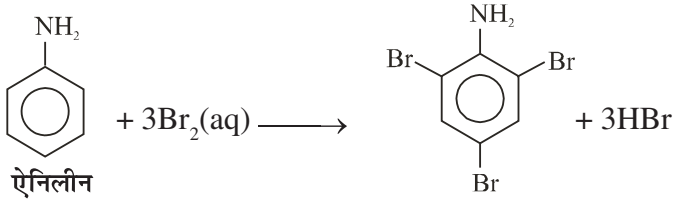


ऐनिलीन की अनुनादी संरचनाएँ

इस अनुनाद के फलस्वरूप, ऑर्थो-तथा पैरा-स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन-घनत्व अधिक होता है। अत: इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन इन्हीं स्थितियों पर होता है।

ऐरोमैटिक एमीनों की कुछ महत्वपूर्ण वलय प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ हैलोजनीकरण, नाइट्रोकरण और सल्फोनेटीकरण हैं।

(a) हैलोजनीकरण: ऐनिलीन ब्रोमीन के जलीय विलयन के साथ अभिक्रिया से 2, 4, 6-ट्राइब्रोमोऐनिलीन देती है।



ऐनिलीन **2,4,6-ट्राइब्रोमोऐनिलीन**

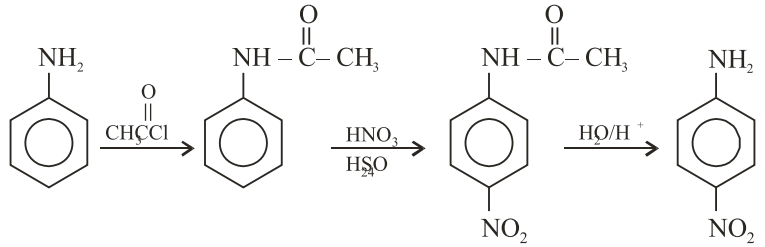
ऐनिलीन बहुत अभिक्रियाशील होती है और इसके ऑर्थो तथा पैरा-स्थितियों वाले सभी तीनों हाइड्रोजन परमाणु ब्रोमीन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं।

(b) नाइट्रोकरण: ऐनिलीन का नाइट्रोकरण मुक्त ऐमीन पर नाइट्रोकरण की अपेक्षा ऐसीटिलित ऐमीन (ऐसीटैनिलाइड) पर किया जाता है। इसके निम्नलिखित दो कारण हैं।

(i) मुक्त ऐमीन का आसानी से उपचयन हो सकता है और इसीलिए इसकी काफी मात्रा की अपचयन के फलस्वरूप काले चिपचिपे पदार्थ के बनने के कारण हानि हो जाती है।

(ii) मुक्त ऐमीन अत्यधिक अभिक्रियाशील होती है परंतु ऐसीटिक समूह इसकी रक्षा करता है और इसकी अभिक्रियाशीलता को कम करता है।

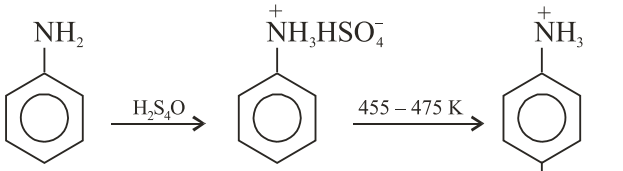
ऐमीन समूह के रक्षण के साथ ऐनिलीन के नाइट्रोकरण को नीचे दिखाया गया है।



ऐनिलीन ऐसीटैनिलाइड पैरा–नाइट्रो–ऐसीटैनिलाइड पैरा–नाइट्रोऐनिलीन

प्रथम चरण में ऐनिलीन के ऐमीनों समूह का ऐसिटिलीकरण होता है। $-NH_2$ का $-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ समूह में रूपांतरण, $-NH_2$ समूह की क्रियाशीलता को कम कर देता है क्योंकि $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ समूह इलेक्ट्रॉनों का अपनयन करता है। इस चरण के बाद नाइट्रोकरण (सांद्र HNO_3 एवं H_2SO_4) होता है जिससे मुख्यत: पैरा–नाइट्रोऐसीटैनिलाइड प्राप्त होता है। इसके पश्चात् 'अम्लीय जल–अपघटन' द्वारा वांछित उत्पाद पैरा–नाइट्रोऐनिलीन प्राप्त होती है।

(c) **सल्फ़ोनेटीकरण:** सल्फ़ोनेटीकरण को सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में किया जाता है। ऐनिलीन में ऐमीनों समूह एक क्षारीय समूह होता है। अत: एक अम्ल–क्षार अभिक्रिया द्वारा ऐनिलिनियम हाइड्रोजन सल्फेट लवण प्राप्त होता है। यह लवण उच्च ताप पर पुनर्विन्यास द्वारा सल्फ़ानिलिक अम्ल देता है।



ऐनिलीन ऐनिलीनियम हाइड्रोजन सल्फ़ेट सल्फ़ानिलिक अम्ल

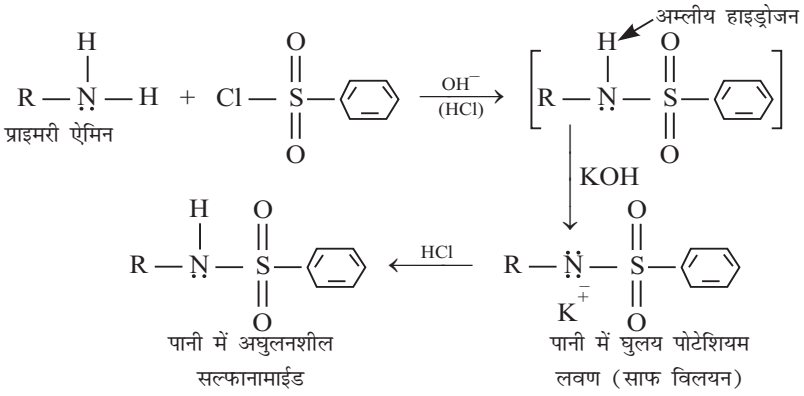
28.1.5 ऐमिन के उपयोग

ऐमीन अत्यंत उपयोगी यौगिक हैं। इन्हें प्रयोगशाला तथा उद्योगों में अनेक कार्यों के लिए प्रयोग किया जाता है। कुछ ऐलिफ़ैटिक ऐमीनों को विलायकों के रूप में तथा औषधियों के संश्लेषण में मध्यवर्तियों के रूप में उपयोग किया जाता है। लंबी शृंखला वाली ऐलिफ़ैटिक तृतीयक ऐमीनों से प्राप्त चतुष्क अमोनियम लवणों का अपमार्जकों के रूप में विस्तृत उपयोग किया जाता है। ऐरोमैटिक ऐमीनों अर्थात् ऐनिलीन और उसके व्युत्पन्नों को रंजकों, औषधियों और फोटोग्राफीय डेवलपर्स के उत्पादन के लिए भी उपयोग किया जाता है। बाल काले करने वाले रंजकों का मुख्य घटक 1,4–डाइऐमीनोबेन्ज़ीन होता है। अनेक डाइथायोकार्बेमेट यौगिकों, जो कि प्राथमिक ऐमीनों के व्युत्पन्न होते हैं, को जड़ी–बूटी (Herbicides) के रूप में उपयोग किया जाता है। प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीनों से प्राप्त डाइऐज़ोनियम लवणों को अनेक अन्य कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण के लिए उपयोग किया जाता है।

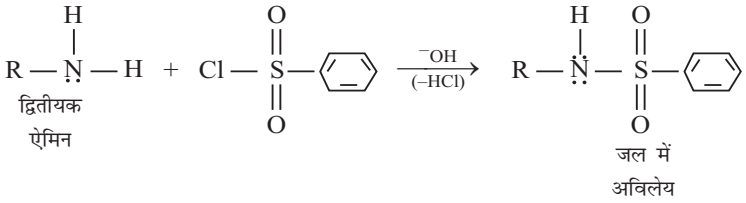
28.1.6 प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों की पहचान करना

प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों को एक दूसरे से हीन्सवर्ग परीक्षण के द्वारा पहचान (अंतर) कर सकते हैं इस परीक्षण में ऐमीन की छोटी सी मात्रा और वेन्जीन सल्फोनाइल क्लोराइड को अधिक्य पोटेशियम हाइड्रोक्साइड के साथ हिलाते हैं। अभिक्रिया होने के बाद मिश्रण को अम्लीकृत किया जाता है। विभिन्न प्रकार की ऐमीनों के लिए निम्नलिखित प्रेक्षण मिलते हैं।

प्राथमिक ऐमीने बेन्जीन सल्फोनाइल क्लोराइड से अभिक्रिया करके *N*-प्रस्थायी बेन्जीन सल्फोनामाइड बनाता है जो अधिक्य पोटेशियम हाइड्रोक्साइड से अभिक्रिया करके पानी में विलेय पोटेशियम लवण बनाता हैं। यह साफ विलयन अम्लीकृत करने पर पानी अविलेय N-प्रतिस्थायी सल्फोनामाइड बनाता है जो कि अवक्षेपित हो जाता है।



द्वितीयक ऐमीने बेन्जीन सल्फोनाइल क्लोराइड के साथ पोटेशियम हाइड्रोक्साइड के जलीय विलयन अभिक्रिया करके अविलेय N, N-डाई प्रतिस्थापी सल्फोनामाइड बनाते हैं जिसका अवक्षेप बनता है। ये सल्फोनामाइड जलीय KOH में विलेय नहीं होते हैं क्योंकि इनमें अम्लीय हाइड्रोजन नहीं होती है। इसलिए पुनः अम्लीकृत करने पर अभिक्रिया मिश्रण में कोई परिवर्तन नहीं होता है।



तृतीयक ऐमीनो की स्थिति में यदि ऐमीन जल में अविलेय है तो बेन्जीन सल्फोनाइल और जलीय KOH मिलाने पर कोई परिवर्तन नहीं होता है क्योंकि कोई भी अभिक्रिया नहीं होती है।

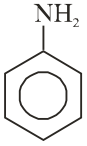
लेकिन जब हम इस मिश्रण को अम्लीकृत करते हैं तो तृतीयक ऐमीन विलेय हो जाती है क्योंकि जल विलेय लवण बनता है।

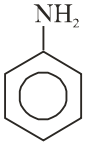
पाठगत प्रश्न 28.2

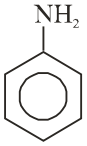
1. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के मुख्य उत्पाद बताइए:

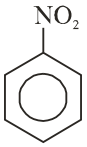
(i) $+ Br_2 + 4KOH \longrightarrow$

(ii) $CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{NaNO_2 / HCl}$

(iii)  $\xrightarrow[273-278\ K]{NaNO_2 / HCl}$

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

(v)  $\xrightarrow[(ii)\ Heat]{(i)\ H_2SO_4}$

(vi)  $\xrightarrow{Fe / HCl}$

2. ऐनिलीन ब्रोमीनीकरण के प्रति अति अभिक्रियाशील क्यों होती है?
3. प्राथमिक ऐमीन की पहचान के लिए प्रयुक्त उस परीक्षण का नाम बताइए जिसमें पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड और क्लोरोफ़ॉर्म का उपयोग किया जाता है।
4. क्या ऐनिलीन का सीधे नाइट्रोकरण किया जा सकता है?
5. आप बेन्ज़ीन से सल्फ़ानिलिक अम्ल किस प्रकार प्राप्त करेंगे?

28.3 डाईजोनियम लवण: संश्लेषण रसायन में अभिक्रियायें और महत्व

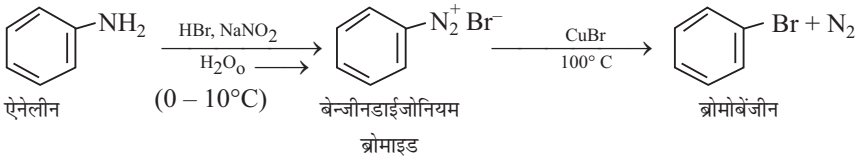
अधिकांश ऐरीन डायजोनियम लवन (ऐरोमैटिक ऐमीन से बनते हैं) 5–10°C तापतान पर अस्थायी होते हैं। ये लवण जब शुष्क होते है तो विस्फोटक हो जाते हैं।

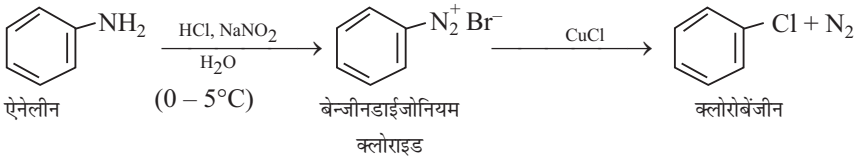
इसलिए इनकी बहुत से आगे कि अभिक्रियाओं को इन्हें प्राथक्य किये बिना करते हैं।

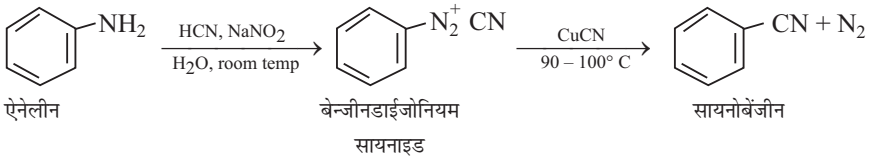
संश्लेषित रूप में डाईजोनियम लवणों की अभिक्रियायें बहुत महत्वपूर्ण होती है क्योंकि डाईजोनियम समूह को अन्य विभिन्न समूहों के द्वारा जैसे कि –F, –Cl, –Br, –I, –CN, –OH और –H प्रतिस्थापित किया जा सकता है। ये अभिक्रियायें नीचे दी गयी हैं।

(i) सैन्डमंयर अभिक्रिया:

इस अभिक्रिया में बेन्जीनडाईजोनियम लवण क्रमश: HBr, HCl और HCN की उपस्थिति में कापर (1) क्लोराइड, कापर (1) ब्रोमाइड और कापर (1) सायनाइड के साथ अभिकृत होते हैं। सैन्डमेयर अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण नीचे दिये गये हैं। इन अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण नीचे दिये गये हैं। इन अभिक्रियाओं में आप देख सकते हैं कि डाईजोनियम समूह हो –Br, –Cl और –CN समुहों से प्रस्तापित किया गया है।

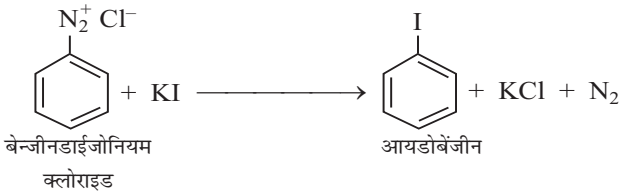






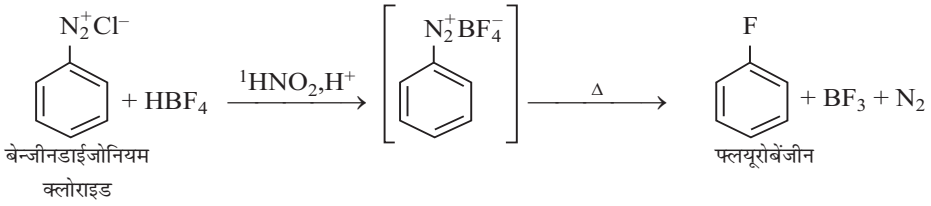
(ii) –I समूह द्वारा

डायजोनियम समूह प्रास्थमित करना इस अभिक्रिया में डाईजोनियम लवण को पोटेशियम आयोडाइड से उपचारित करने पर उत्पाद बनता है जिसमें डाईजोनियम समूह –I समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है।



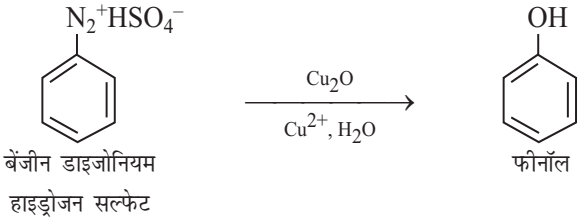
(iii) –F समूह द्वारा डाइजोनियम समूह का प्रतिस्थापित करना group

यहाँ पर डाइजोनियम लवण को फ्लोरोवोरिक अम्ल (HBF_4) के साथ उपचारित किया जाता है और डाईजोनियम लवण अवक्षेप को प्राथक्य करके सुखते हैं। इसे तब तक गर्म करते हैं जब तक यह विघटित होकर ऐराइल उत्पाद देता है।



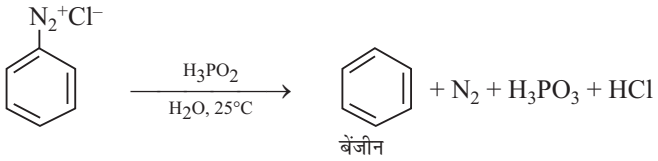
(iv) –OH समूह द्वारा डाईजोनियम समूह को प्रतिस्थापित करना

यदि डाइजोनियम लवण अत्यधिक कॉपर नाइट्रेट की उपस्थिति में तनु विलयन में क्यूप्रस आक्साइड मिलाते हैं तब हाइड्रोक्सिल द्वारा डाइजोनियम समूह प्रतिस्थापित हो जाता है।



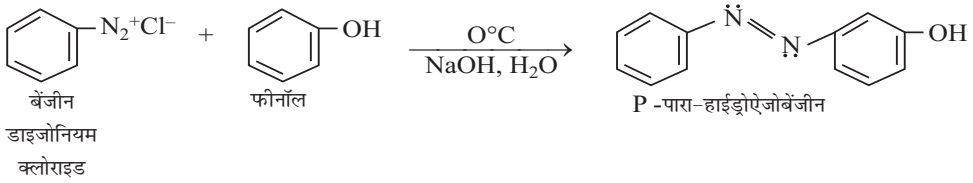
(v) हाइड्रोजन परमाणु द्वारा डाईजोनियम समूह को प्रतिस्थापित करना

डाईजोनियम लवण का हाइपोफास्फोरस (H_3PO_2) के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन परमाणु द्वारा अम्ल डाईजोनियम समूह प्रतिस्थापित हो जाता है।



(vi) ऐरीनडाईजोनियम लवणों की युग्मन अभिक्रियायें

ऐरीनडाईजोनियम लवण फीनाल और तृतीयक ऐराइल ऐमीनों से अभिक्रिया करते हैं तो ऐजो यौगिक बनते हैं जिन्हें एजोरंजक कहते हैं। यह अभिक्रिया डाईऐजो युग्मन अभिक्रियायें कहलाती हैं।

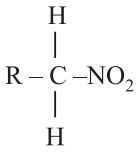


उपरोक्त अभिक्रियाओं का प्रयोग करके हम बहुत से यौगिक सश्लेषित कर सकते हैं।

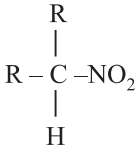
28.4 नाइट्रो यौगिक

नाइट्रो यौगिक हाइड्रोकार्बनों के वे व्युत्पन्न होते हैं जिनमें एक हाइड्रोजन परमाणु नाइट्रो ($-NO_2$) समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। वे ऐलिफैटिक या ऐरोमैटिक हो सकते हैं।

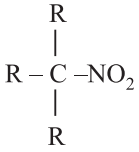
नाइट्रोऐल्केनों को प्राथमिक (1^o) द्वितीयक (2^o) अथवा तृतीयक (3^o) नाइट्रोऐल्केनों में वर्गीकृत किया जा सकता है जो इस बात पर निर्भर करता है कि नाइट्रो समूह क्रमशः प्राथमिक, द्वितीयक या तृतीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा है।



प्राथमिक नाइट्रोएल्केन



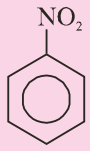
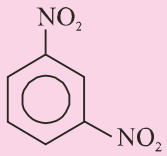
द्वितीयक नाइट्रोऐल्केन



तृतीयक नाइट्रोऐल्केन

28.4.1 नाइट्रो यौगिकों की आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति

आई. यू. पी. ए. सी. नामपद्धति के अनुसार, नाइट्रो यौगिकों के नाम मूल हाइड्रोकार्बन के नाम से पहले 'नाइट्रो' शब्द लगाकर दिए जाते हैं। नाइट्रो समूहों की संख्या और उनकी स्थितियों को उपयुक्त रूप से व्यक्त किया जाता है जैसा कि नीचे कुछ उदाहरणों में दिया गया है।

यौगिक	आई.यू.पी.ए.सी नाम
CH_3-NO_2	नाइट्रोमेथेन
$CH_3CH_2-NO_2$	नाइट्रोऐथेन
$CH_3\,CH(NO_2)\,CH_3$	2-नाइट्रोप्रोपेन
$CH_3CH(NO_2)CH(CH_3)CH_3$	2-नाइट्रो-3-मैथिलब्यूटेन
	नाइट्रोबेन्जीन
	1,3-डाइनाइट्रोबेन्ज़ीन

28.4.2 नाइट्रो यौगिकों का विरचन

(i) ऐल्किल हैलाइडों से: किसी ऐल्किल हैलाइड को सिल्वर नाइट्राइट के जलीय एथानॉली विलयन के साथ गर्म करके नाइट्रोऐल्केनों को बनाया जा सकता है। इस अभिक्रिया में समावयवी ऐल्किल नाइट्राइट (R–O–N = O) की थोड़ी सी मात्रा भी प्राप्त होती है।

$$R - X + AgNO_2 \longrightarrow R - NO_2 \quad + \quad AgX$$

उदाहरण के लिए, ब्रोमोऐथेन सिल्वर नाइट्राइट के साथ अभिक्रिया द्वारा नाइट्रोएथेन देती है।

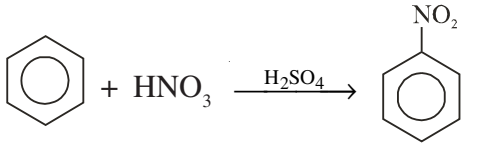
$$\underset{\text{ब्रोमोऐथेन}}{CH_3CH_2Br} + AgNO_2 \longrightarrow \underset{\text{नाइट्रोऐथेन}}{CH_3CH_2NO_2} + AgBr$$

(ii) ऐल्केनों के नाइट्रोकरण से: नाइट्रोऐल्केनों को वाष्प अवस्था में एल्केनों के नाइट्रोकरण से भी बनाया जा सकता है। इस अभिक्रिया के लिए, ऐल्केनों और नाइट्रिक अम्ल के मिश्रण को 680K पर धातु की नली से गुज़ारा जाता है। इस अभिक्रिया में आरंभिक ऐल्केनों के विदलन के कारण यौगिकों का मिश्रण प्राप्त होता है। उदाहरण के लिए, प्रोपेन के नाइट्रोकरण से निम्नलिखित यौगिकों का मिश्रण प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3CH_2CH_3} \xrightarrow[680K]{HNO_3}$$

$$\underset{\text{1-नाइट्रोप्रोपेन}}{CH_3CH_2CH_2 - NO_2} + \underset{\text{2-नाइट्रोप्रोपेन}}{CH_3\,\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}\,CH_3} + \underset{\text{नाइट्रोऐथेन}}{CH_3\,CH_2 - NO_2} + \underset{\text{नाइट्रोमेथेन}}{CH_3 - NO_2}$$

(iii) ऐरोमैटिक यौगिकों के नाइट्रोकरण से: ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिकों को लगभग सदैव प्रत्यक्ष नाइट्रोकरण से बनाया जाता है, उदाहरण के लिए, बेन्ज़ीन के नाइट्रोकरण से नाइट्रोबेन्ज़ीन प्राप्त होती है। इस अभिक्रिया को सामान्यतया सांद्र नाइट्रिक अम्ल और सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के मिश्रण के उपयोग द्वारा किया जाता है।



बेन्ज़ीन — नाइट्रोबेन्ज़ीन

28.4.3 नाइट्रो यौगिकों के भौतिक गुणधर्म

नाइट्रोऐल्केन शुद्ध अवस्था में रंगहीन तैलीय द्रव होती हैं। उनकी रोचक गंध होती है। संगत ऐल्केनों की तुलना में उनके उच्चतर गलनांक होते हैं क्योंकि उनकी ध्रुवीय प्रकृति होती है। ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिकों में, नाइट्रोबेन्ज़ीन पीले रंग का द्रव होती है जिसकी कड़वे बादामों जैसी गंध होती है। अनेक अन्य ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक पीले क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। सभी

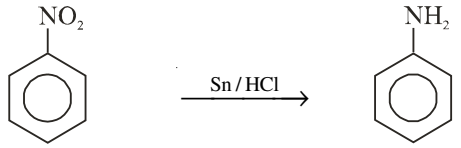
नाइट्रो यौगिक जल से भारी और उसमें अविलेय होते हैं। परंतु वे कार्बनिक विलायकों जैसे ऐल्कोहॉल, ईथर, बेन्ज़ीन, क्लोरोफ़ॉर्म आदि में विलेय होते हैं।

28.4.4 नाइट्रो यौगिकों के रासायनिक गुणधर्म

(i) अपचयन: अपचयन नाइट्रो यौगिकों की महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं में एक है। नाइट्रो यौगिकों को विभिन्न अपचायकों द्वारा प्राथमिक ऐमीनों में अपचित किया जा सकता है। उदाहरण के लिए (क) निकैल या प्लैटिनम उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन द्वारा (ख) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में टिन या आयरन धातु द्वारा और (ग) लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड द्वारा। नाइट्रोएथेन और नाइट्रोबेन्ज़ीन के अपचयन से क्रमश: एथेनेमीन एवं ऐनिलीन प्राप्त होते हैं।

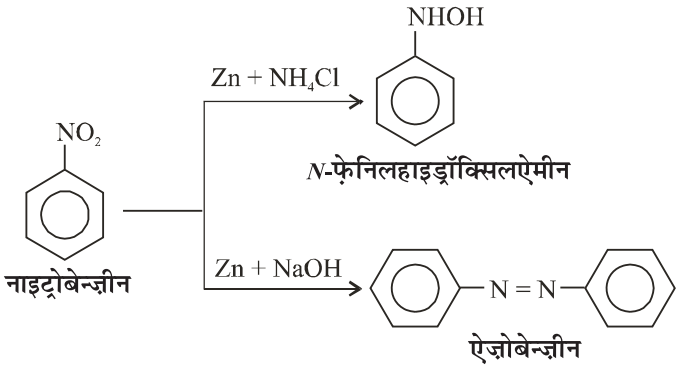
$$CH_3CH_2 - NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2 - NH_2 + 2H_2O$$

नाइट्रोबेन्ज़ीन **एथेनेमीन**



नाइट्रोबेन्ज़ीन **ऐनिलीन**

उदासीन माध्यम में जिंक और अमोनियम क्लोराइड के उपयोग द्वारा नाइट्रोबेन्ज़ीन के अपचयन से N-फ़ेनिलहाइड्रॉक्सिलऐमीन प्राप्त होती है जबकि इसके क्षारीय माध्यम में जिंक और सोडियम हाइड्रॉक्साइड के उपयोग द्वारा अपचयन से ऐज़ोबेन्जीन प्राप्त होती है।



(ii) जल-अपघटन: प्राथमिक नाइट्रोऐल्केनों का तुन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल या सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करने पर जल अपघटन होता है जिससे कार्बोक्सिल अम्ल और हाइड्राक्सिल ऐमीन प्राप्त होते हैं।

$$RCH_2 - NO_2 + H_2O \xrightarrow{HCl} R - COOH + NH_2OH$$

कार्बोक्सिल अम्ल **हाइड्रॉक्सिल ऐमीन**

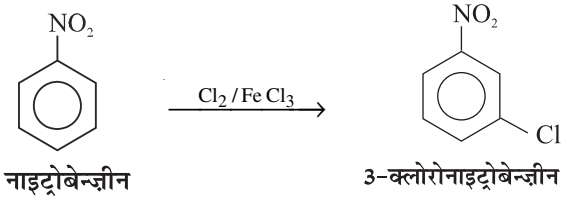
द्वितीयक नाइट्रोऐल्केन जल-अपघटन करने पर कीटोन बनाती है।

$$2\,R_2CH - NO_2 \xrightarrow{HCl} 2\,R - \underset{\text{कीटोन}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} - R + N_2O + H_2O$$

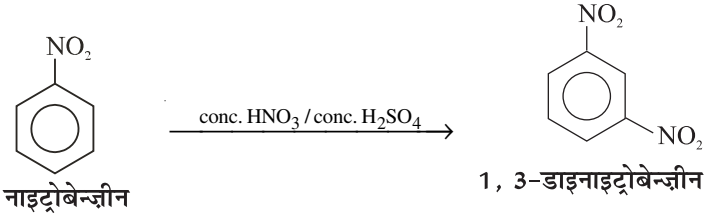
(iii) ताप-अपघटन: नाइट्रोऐल्केन गर्म करने पर विस्फोट के साथ अपघटित होती है। इस अभिक्रिया का लाभ नाइट्रोऐल्केनों का विस्फ़ोटकों के रूप में प्रयोग किया जाता है। ऐसा गर्म करने पर अधिक आयतन में गैसीय उत्पादों के बनने के कारण होता है जिससे उच्च दाब प्राप्त होता है।

$$2\,CH_3NO_2 \xrightarrow{\Delta} N_2 + 2\,CO_2 + 3\,H_2$$

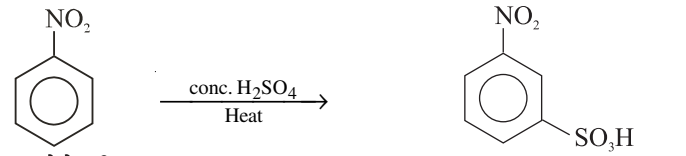
(iv) ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिकों में वलय प्रतिस्थापन: आप जानते हैं कि इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में नाइट्रो ($-NO_2$) समूह एक निष्क्रियक और मेटा-दिशात्मक होता है। ऐसा नाइट्रो समूह की इलेक्ट्रॉन-अपनयक प्रकृति के कारण होता है। अत: नाइट्रोबेन्ज़ीन हैलोजनीकरण, नाइट्रोकरण या सल्फोनेटीकरण करने पर मेटा-प्रतिस्थापित उत्पाद देती है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



नाइट्रोबेन्ज़ीन — 3-क्लोरोनाइट्रोबेन्ज़ीन



नाइट्रोबेन्ज़ीन — 1, 3-डाइनाइट्रोबेन्ज़ीन



नाइट्रोबेन्ज़ीन — 3-नाइट्रोबेन्ज़ीन सल्फोनिक अम्ल

28.4.5 नाइट्रो यौगिकों के उपयोग

1. नाइट्रोऐल्केनों को रबर, सेलुलोस, ऐसीटेट आदि के लिए विलायकों के रूप में उपयोग किया जाता है।

2. उन्हें विस्फ़ोटकों, अपमार्जकों, औषधियों, ऐमीनों आदि के औद्योगिक उत्पादन में मध्यवर्तियों के रूप में उपयोग किया जाता है।

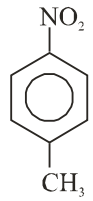
3. छोटे इंजनों और रॉकेटों में नाइट्रो यौगिकों को ईंधन के रूप में उपयोग किया जाता है।

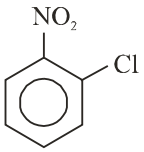
पाठगत प्रश्न 28.3

1. निम्नलिखित के आई. यू. पी. ए. सी. नाम लिखिए:

(i) $CH_3CHCH_2CH_2-NO_2$ (with CH_3 branch)

(ii) $CH_3CHCH_2CH_2CH_3$ (with NO_2 branch)

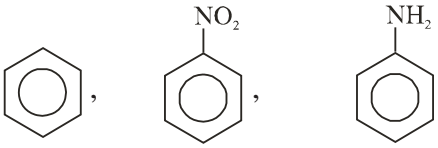
(iii) 

(iv) 

(v) $CH_3CHCH_2CH_2CH_2-NO_2$ (NO_2 branch)

2. जब 1, 3- डाइनाइट्रोबेन्ज़ीन की टिन और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया की जाती है तो प्राप्त उत्पाद लिखिए।

3. निम्नलिखित यौगिकों को हैलोजनीकरण के प्रति उनकी अभिक्रियाशीलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए:



4. नाइट्रोऐल्केनों की कौन-सी अभिक्रिया उन्हें रॉकेट ईंधनों के रूप में उपयुक्त बनाती है।

आपने क्या सीखा

- ऐमीनों को अमोनिया का व्युत्पन्न माना जाता है। उन्हें प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है जो इस बात पर निर्भर करता है कि अमोनिया के कितने हाइड्रोजन परमाणु ऐल्किल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित हैं।

- ऐल्किल हैलाइडों की अमोनिया के साथ अभिक्रिया से प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक ऐमीनों का मिश्रण और साथ ही चतुष्क अमोनियम लवण प्राप्त होता है।
- नाइट्राइलों, ऐमाइडों और नाइट्रो यौगिकों के अपचयन से समान कार्बन परमाणुओं की संख्या वाली ऐमीनें प्राप्त होती हैं।
- हॉफमान ब्रोमामाइड अभिक्रिया में, प्राप्त ऐमीन में आरंभिक ऐमाइड से एक कार्बन परमाणु कम होता है।
- ऐलिफ़ैटिक और ऐरोमैटिक ऐमीन: दोनों क्षारीय प्रकृति की होती हैं। परंतु ऐरोमैटिक ऐमीन अमोनिया से कम क्षारीय तथा ऐलिफ़ैटिक ऐमीन अमोनिया से अधिक क्षारीय होती हैं। ऐलिफैटिक द्वितीयक ऐमीन प्राथमिक और तृतीयक ऐमीन से अधिक क्षारीय होती है।
- प्राथमिक ऐमीनों को द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों से कार्बिलऐमीन अभिक्रिया द्वारा भिन्न किया जा सकता है।
- ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीनें डाइऐज़ोटीकरण करने पर ऐल्कोहॉल बनाती हैं जबकि ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनें डाइऐज़ोनियम लवण बनाती हैं।
- ऐमीनों ($-NH_2$) समूह इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति सक्रियक और ऑर्थो-, पैरा-निदेशात्मक समूह होता है।
- ऐल्किल हैलाइडों की ऐल्कोहॉली सिल्वर नाइट्राइट के साथ अभिक्रिया से नाइट्रोऐल्केन प्राप्त होते हैं।
- बेन्ज़ीन के सांद्र HNO_3 की उपस्थिति में सांद्र H_2SO_4 द्वारा सीधे नाइट्रोकरण से नाइट्रोबेन्ज़ीन प्राप्त होती है।
- प्राथमिक नाइट्रोऐल्केनों के अम्लीय माध्यम में जल-अपघटन से कार्बोक्सिल अम्ल प्राप्त होते हैं जबकि द्वितीयक नाइट्रोऐल्केनों से कीटोन प्राप्त होते हैं।
- सभी नाइट्रो यौगिकों को (i) उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन या (ii) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में टिन अथवा आयरन द्वारा ऐमीन यौगिकों में अपचित किया जा सकता है।
- नाइट्रो समूह इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति निष्क्रियक और मेटा-निदेशात्मक समूह होता है।

पाठांत प्रश्न

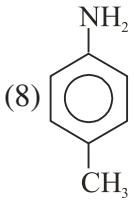
1. निम्नलिखित यौगिकों का संरचनात्मक सूत्र लिखिए:

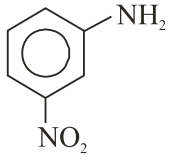
   (i) 2-मेथिलप्रोपेन - 2-ऐमीन (ii) ब्यूटेन - 2-ऐमीन

   (iii) *N* - एथिल - *N* - मेथिल-ब्यूटेन- 1- ऐमीन (iv) 2 - मेथिल- 2-नाइट्रोप्रोपेन

   (v) 4 - नाइट्रोटॉलूईन

2. डाइऐज़ोटीकरण से आप क्या समझते हैं? निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए:

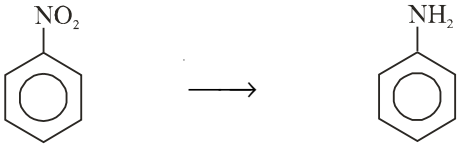
(8)  $\xrightarrow[273-278\ K]{NaNO_2 / HCl}$

(ii)  $\xrightarrow[273-278\ K]{NaNO_2 / HCl}$

(iii) $CH_3–CH_2–CH_2–NH_2 \xrightarrow[273-278\ K]{NaNO_2 / HCl}$

3. उचित ऐमाइड से आरंभ करके आप ब्यूटेन-1-ऐमीन किस प्रकार प्राप्त करेंगे? इसमें होने वाली अभिक्रिया का नाम बताइए।

4. निम्नलिखित रूपांतरण के लिए कौन-से अभिकर्मकों का उपयोग किया जा सकता है?



5. निम्नलिखित ऐमीनों को उनकी **क्षारीयता** के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए:

ऐथेनेमीन, *N*-मेथिलऐथेनेमीन, ऐनिलीन

6. आप नाइट्रोबेन्ज़ीन से सल्फ़ानिलिक अम्ल किस प्रकार प्राप्त करेंगे?

7. जब ऐथेनेमीन की क्लोरोऐथेन के आधिक्य में अभिक्रिया कराई जाती है तो कौन-सा उत्पाद बनता है?

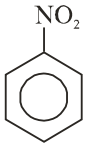
8. नाइट्रोमेथेन को नाइट्रोऐथेन में रूपांतरित करने वाली अभिक्रिया के क्रम को लिखिए।

9. आप नाइट्रोबेन्ज़ीन से पैरा-ब्रोमोऐनिलीन किस प्रकार बनाएंगे? क्या इस यौगिक को ब्रोमीन के जलीय विलयन के उपयोग द्वारा ऐनिलीन के सीधे ब्रोमीनीकरण द्वारा बनाया जा सकता है? व्याख्या कीजिए।

10. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा कीजिए:

(i) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - NO_2 \xrightarrow{\text{तनु HCl}} ?$

(ii) $CH_3CH_2CH_2CONH_2 \xrightarrow{Br_2 / KOH} ? \xrightarrow[273-278\ K]{NaNO_2 / HCl} ?$

(iii)  $\xrightarrow[\text{गर्म करने पर}]{HNO_3 / H_2SO_4}$

(iv) $CH_3 - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - CH_3 \xrightarrow{CHCl_3 / KOH}$?

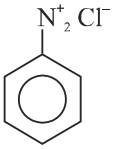
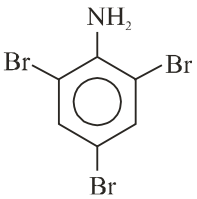
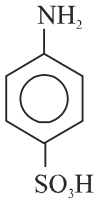
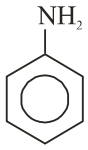
(v) $CH_3CH_2CH_2 - Br + AgNO_2 \xrightarrow{\text{एल्कोहॉल}}$?

पाठगत प्रश्नों के उत्तर

28.1

1. (i) प्राथमिक ऐमीन (ii) द्वितीयक ऐमीन (iii) द्वितीयक ऐमीन
   (iv) तृतीयक ऐमीन (v) प्राथमिक ऐमीन (vi) चतुष्क अमोनियम लवण
2. (i) ब्यूटेन–1–ऐमीन
   (ii) *N*, *N*-डाइमेथिलऐथेनेमीन
   (iii) *N*-मेथिल ब्यूटेन-1- ऐमीन
   (iv) ब्यूटेन-2-ऐमीन
   (v) 3-ब्रोमोऐनिलीन
   (vi) 2-ऐथिलऐनिलीन

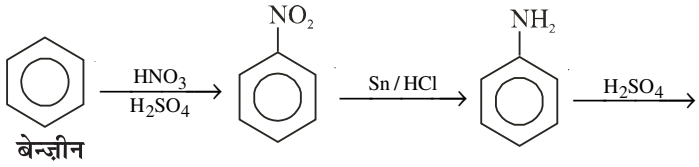
28.2

1. (i)
   (ii) CH_3CH_2OH
   (iii) 
   (iv) 
   (v) 
   (vi) 

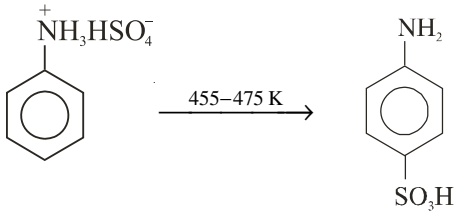
2. ऐनिलीन ब्रोमीनीकरण के प्रति अत्यंत अभिक्रियाशील है क्योंकि $-NH_2$ एक अत्यंत सक्रियक समूह है।

3. कार्बिलऐमीन समूह

4. नहीं

5. 

बेन्ज़ीन



सल्फ़ानिलिक अम्ल

28.3

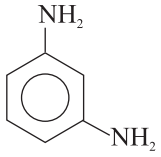
1. (i) 3-मेथिल-1-नाइट्रोब्यूटेन

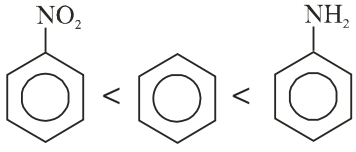
   (ii) 2-नाइट्रोपेन्टेन

   (iii) 4-नाइट्रोटालूईन

   (iv) 2-क्लोरोनाइट्रोबेन्ज़ीन

   (v) 1,4 –डाइनाइट्रोपेन्टेन

2. 

3. 

4. नाइट्रोऐल्केन गर्म करने पर अपघटित हो जाती है और बड़े आयतन में गैसें उत्पन्न करती है। उच्च दाब पर गैसीय उत्पादों के बनने से प्रणोद उत्पन्न होता है जो कि रॉकेट की गति के लिए आवश्यक है।