

अध्याय - 13 (ऐमीन)

व्यायाम प्रश्न:

प्रश्न :1 निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए तथा उन्हें प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों में वर्गीकृत कीजिए।

- I. $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$
- II. सीएच₃(सीएच₂)₂एनएच₂
- III. $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$
- IV. $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$
- V. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$
- VI. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$
- VII. m-BrC₆H₄NH₂

उत्तर:

- i.) 1 - मिथाइलथेनामाइन (10 एमाइन)
- ii.) प्रोपेन - 1 - अमीन (10 एमाइन)
- iii.) एन - मिथाइल - 2 - मिथाइल एथेनामाइन (20माइन)
- iv.) 2 - मिथाइलप्रोपेन - 2- अमीन (10 एमाइन)
- v.) एन - मिथाइल बेंजामाइन या एन - मेथिलैनिलिन (20माइन)
- vi.) एन - एथिल - एन - मिथाइल एथेनामाइन (30 एमाइन)
- vii.) 3 - ब्रोमोबेंजेनामाइन या 3 - ब्रोमोनीलाइन (10 एमाइन)

प्रश्न :2 निम्नलिखित युग्मों के यौगिकों में अंतर करने के लिए एक रासायनिक परीक्षण दीजिए।

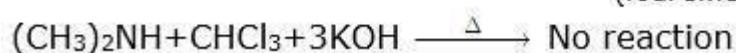
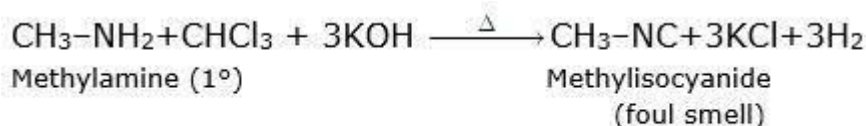
- I. मिथाइलमाइन और डाइमिथाइलमाइन
- II. माध्यमिक और तृतीयक अमाइन
- III. एथिलमाइन और एनिलिन
- IV. अनिलिन और बेंजाइलमाइन
- V. अनिलिन और एन-मेथिलैनिलिन।

उत्तर:

(i) मिथाइलमाइन और डाइमिथाइलमाइन:

कार्बाइलामाइन परीक्षण।

मिथाइल ऐमीन, aic के साथ गर्म करने पर। KOH विलयन और क्लोरोफॉर्म से दुर्गन्धयुक्त मिथाइल आइसोसायनाइड बनता है। यह परीक्षण डाइमेथिलऐमीन द्वारा नहीं दिया जाता है।

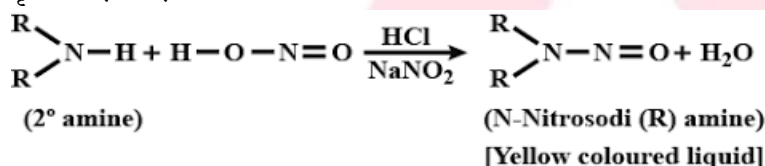


(ii) द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन :

द्वितीयक ऐमीन लिबरमैन नाइट्रोसोऐमीन परीक्षण देती है।

नाइट्रस एसिड (सीटू में तैयार) के साथ गर्म करने पर ये पीले रंग का ऑयली एन-नाइट्रोसोऐमीन देते हैं।

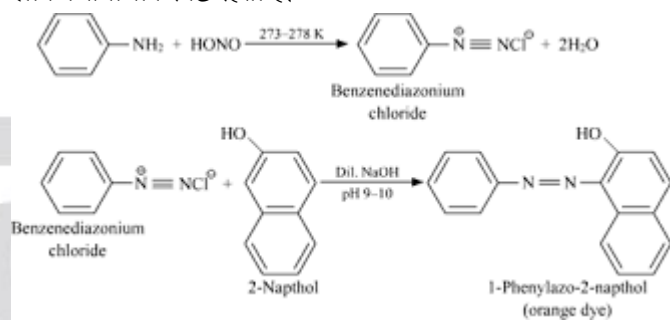
तृतीयक ऐमीन ऐसा परीक्षण नहीं देती है।



(iii) एथिलमाइन और एनिलिन:

एजो डाई परीक्षण।

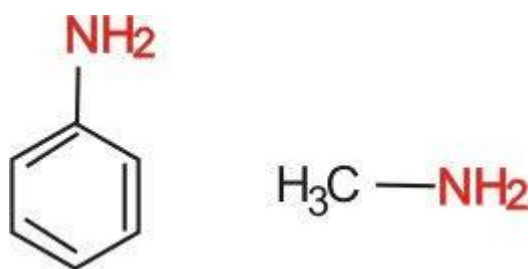
डायजोटाइजेशन (आइस कोल्ड नाइट्रस एसिड सॉल्यूशन) पर एनिलिन के बाद 2-नैफटोल (क्षारीय घोल में) के साथ मिलकर शानदार नारंगी या लाल रंग बनता है। एथिलऐमीन डाई नहीं बनाएगी। यह तेज बुदबुदाहट देगा (नाइट्रोजन गैस की मुक्ति के कारण) लेकिन समाधान स्पष्ट रहता है।



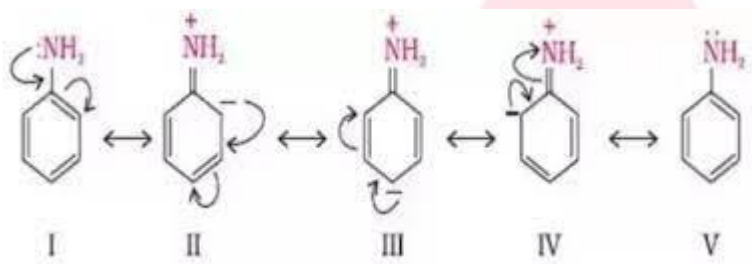
(iv) अनिलिन और बेंजाइलमाइन:

एजो डाई परीक्षण।

डायजोटाइजेशन (आइस कोल्ड नाइट्रस एसिड सॉल्यूशन) पर एनिलिन के बाद 2-नैफटोल (क्षारीय घोल में) के साथ मिलकर शानदार नारंगी या लाल रंग बनता है। बेंजिलऐमीन ऐसा परीक्षण नहीं देगा।



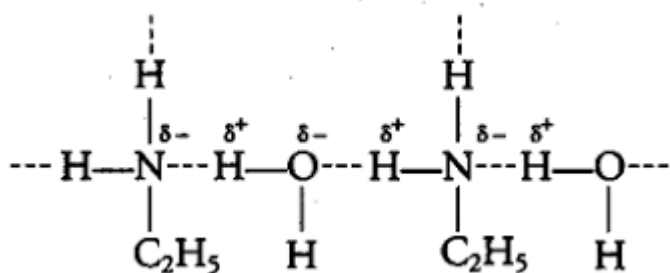
अनिलिन प्रतिध्वनि से गुजरता है और इसके परिणामस्वरूप, एन-परमाणु पर इलेक्ट्रॉनों को बेंजीन रिंग के ऊपर स्थानांतरित कर दिया जाता है। इसलिए, एन-परमाणु पर इलेक्ट्रॉन दान करने के लिए कम उपलब्ध हैं।



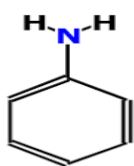
दूसरी ओर, मिथाइलऐमीन (मिथाइल समूह के +I प्रभाव के कारण) के मामले में, एन-परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है। नतीजतन, अनिलिन मिथाइलमाइन की तुलना में कम क्षारीय है। अतः ऐनिलीन का pK_b मेथिलऐमीन से अधिक होता है।

(ii) एथिलऐमीन पानी में घुलनशील है जबकि अनिलिन नहीं है:

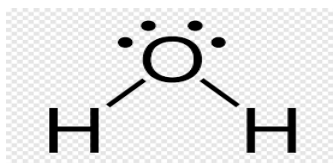
एथिलऐमीन को जल में मिलाने पर अंतराआण्विक H - जल के साथ बंध बनाता है। इसलिए, यह पानी में घुलनशील है।



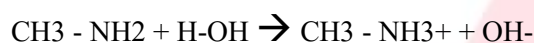
लेकिन एक बड़े हाइड्रोफोबिक - C_6H_5 समूह की उपस्थिति के कारण अनिलिन बहुत हद तक पानी के साथ H - बॉन्डिंग से नहीं गुजरता है। इसलिए, अनिलिन पानी में अघुलनशील है।



(iii) जल में मिथाइलऐमीन फेरिक क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करके जलयोजित फेरिक ऑक्साइड बनाता है:



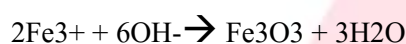
- CH₃ समूह के +I प्रभाव के कारण, मिथाइलमाइन पानी की तुलना में अधिक क्षारीय है। अतः जल में मेथिलऐमीन जल से H⁺ आयन ग्रहण करके OH⁻ आयन उत्पन्न करता है।



फेरिक क्लोराइड (FeCl₃) पानी में वियोजित होकर Fe³⁺ और Cl⁻ आयन बनाता है।

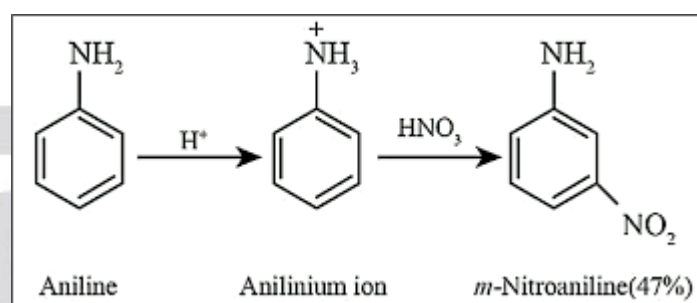


फिर, OH⁻ आयन Fe³⁺ आयन के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रेटेड फेरिक ऑक्साइड का अवक्षेप बनाता है।



(iv) यद्यपि ऐमीनो समूह o,p है - ऐरोमैटिक इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में निर्देशन, नाइट्रेशन पर एनिलिन पर्याप्त मात्रा में m-नाइट्रोएनिलिन देता है:

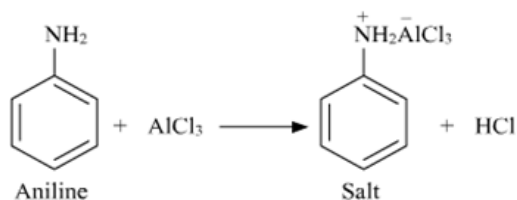
नाइट्रेशन एक अम्लीय माध्यम में किया जाता है। एक अम्लीय माध्यम में, एनिलिन को एनिलिनियम आयन (जो मेटा-निर्देशक है) देने के लिए प्रोटोनेट किया जाता है।



इस कारण से, एनिलिन नाइट्रेशन पर पर्याप्त मात्रा में एम-नाइट्रोएनिलिन देता है।

(v) एनिलीन फ्राइडल-क्राफ्ट्स प्रतिक्रिया से नहीं गुजरती है:

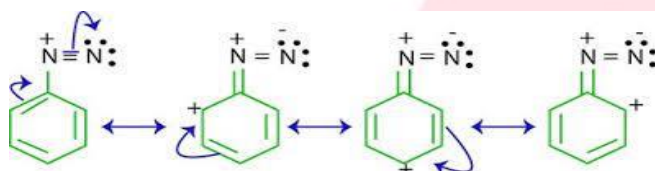
एक फ्रीडल-शिल्प अभिक्रिया AlCl₃ की उपस्थिति में की जाती है। लेकिन AlCl₃ प्रकृति में अम्लीय है, जबकि एनिलिन एक मजबूत आधार है। इस प्रकार, एनिलिन, AlCl₃ के साथ अभिक्रिया करके लवण बनाता है (जैसा कि निम्नलिखित समीकरण में दिखाया गया है)।



एन-परमाणु पर धनात्मक आवेश के कारण बेंजीन वलय में इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन निष्क्रिय हो जाता है। इसलिए, एनिलिन फ्राइडल-क्राफ्ट्स प्रतिक्रिया से नहीं गुजरती है।

(vi) ऐरोमैटिक ऐमीन के डाइऐजोनियम लवण ऐलिफैटिक ऐमीनों की तुलना में अधिक स्थायी होते हैं:

जैसा कि नीचे दिखाया गया है, डायजोनियम आयन प्रतिध्वनि से गुजरता है:



यह अनुनाद डायजोनियम आयन की स्थिरता के लिए जिम्मेदार है। अतः ऐरोमैटिक ऐमीनों के डाइऐजोनियम लवण स्निग्ध ऐमीनों की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं।

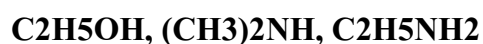
(vii) प्राथमिक ऐमीनों के संश्लेषण के लिए गेब्रियल फथालिमाइड संश्लेषण को प्राथमिकता दी जाती है:

गेब्रियल फथालिमाइड संश्लेषण के परिणामस्वरूप केवल 1° ऐमीन का निर्माण होता है। इस संश्लेषण में 2° या 3° ऐमीन नहीं बनते हैं। इस प्रकार, एक शुद्ध 1° ऐमीन प्राप्त की जा सकती है। इसलिए, प्राथमिक अमाइन के संश्लेषण के लिए गेब्रियल फथालिमाइड संश्लेषण को प्राथमिकता दी जाती है।

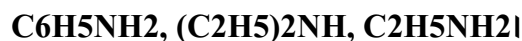
प्रश्न :4 निम्नलिखित को व्यवस्थित कीजिए :

- I. **pKb मानों के घटते क्रम में:**
CH2NH2, C6H5NHCH3, (C2H5)2NH, और C6H5NH2
- II. **मूल शक्ति के बढ़ते क्रम में:**
C6H5NH2, C6H5N(CH3)2, (C2H5)2NH और CH3NH2
- III. **मूल शक्ति के बढ़ते क्रम में:**
 - a. अनिलिन, पी-नाइट्रोएनिलिन और पी-टोल्यूडीन।
 - b. C6H5NH2, C6H5NHCH3, C6H5CH2NH2
- IV. **गैस चरण में मूल शक्ति के घटते क्रम में:**
C2H5NH2, (C2H5)2NH, (C2H5)3N और NH3

V. क्वथनांक के बढ़ते क्रम में:



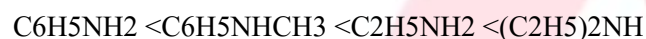
VI. जल में विलेयता के बढ़ते क्रम में:



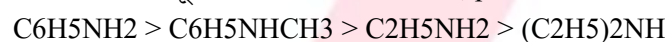
उत्तर:

(i) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ में केवल एक $-\text{C}_2\text{H}_5$ समूह मौजूद है जबकि $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ में, दो $-\text{C}_2\text{H}_5$ समूह मौजूद हैं। इस प्रकार, +I प्रभाव $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ की तुलना में $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ में अधिक है। इसलिए, N-परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ की तुलना में $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ में अधिक है। इसलिए, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ से अधिक बुनियादी है।

साथ ही, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ और $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ दोनों $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ और $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ की तुलना में कम बुनियादी हैं, जो कि पूर्व दो में अकेली जोड़ी के निरूपण के कारण है। इसके अलावा, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ और $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ के बीच $-\text{CH}_3$ समूह के +I प्रभाव के कारण पूर्व अधिक बुनियादी होगा। अतः दिए गए यौगिकों की क्षारकता बढ़ाने का क्रम इस प्रकार है:

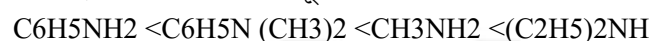


हम जानते हैं कि मूल शक्ति जितनी अधिक होगी, pK_b मान उतना ही कम होगा।

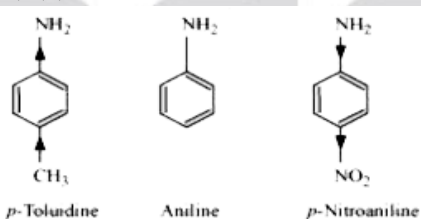


(ii) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ में दो $-\text{CH}_3$ समूहों के +I प्रभाव की उपस्थिति के कारण $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ की तुलना में $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ अधिक बुनियादी है। इसके अलावा, CH_3NH_2 में एक $-\text{CH}_3$ समूह होता है जबकि $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ में दो $-\text{C}_2\text{H}_5$ समूह होते हैं। इस प्रकार, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ से अधिक बुनियादी है।

अब, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ CH_3NH_2 से कम बुनियादी है क्योंकि $-\text{C}_6\text{H}_5$ समूह के -R प्रभाव के कारण। इसलिए, दिए गए यौगिकों की मूल शक्तियों का बढ़ता क्रम इस प्रकार है:



(iii) (ए)



p-toluidine में, इलेक्ट्रॉन-दान करने वाले $-\text{CH}_3$ समूह की उपस्थिति से N-परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है। इस प्रकार, *p*-toluidine एनिलिन की तुलना में अधिक क्षारीय है।

दूसरी ओर, इलेक्ट्रॉन-निकासी $-\text{NO}_2$ समूह की उपस्थिति *p*-नाइट्रोएनिलिन में N-परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को कम करती है। इस प्रकार, *p*-नाइट्रोएनिलिन, एनिलिन की तुलना में कम क्षारीय है।

इसलिए, दिए गए यौगिकों की मूल शक्तियों का बढ़ता क्रम इस प्रकार है:

पी-नाइट्रोएनिलिन < एनिलीन < पी-टोलुइडाइन

(बी) $C_6H_5NHCH_3$ में इलेक्ट्रॉन-दान करने वाले $-CH_3$ समूह की उपस्थिति के कारण $C_6H_5NHCH_3$ $C_6H_5NH_2$ से अधिक बुनियादी है। फिर से, $C_6H_5NHCH_3$ में, $-C_6H_5$ समूह सीधे N-परमाणु से जुड़ा होता है। हालांकि, $C_6H_5CH_2NH_2$ में ऐसा नहीं है। इस प्रकार, $C_6H_5NHCH_3$ में $-C_6H_5$ समूह का -R प्रभाव N-परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व को कम करता है। इसलिए, $C_6H_5CH_2NH_2$ $C_6H_5NHCH_3$ की तुलना में अधिक बुनियादी है।

इसलिए, दिए गए यौगिकों की मूल शक्तियों का बढ़ता क्रम इस प्रकार है:



(iv) गैस प्रावस्था में कोई विलायक प्रभाव नहीं होता है। नतीजतन, मूल ताकत मुख्य रूप से +I प्रभाव पर निर्भर करती है। +I प्रभाव जितना अधिक होगा, आधार उतना ही मजबूत होगा। साथ ही, एल्किल समूहों की संख्या जितनी अधिक होगी, +I प्रभाव उतना ही अधिक होगा। इसलिए, दिए गए यौगिकों को गैस चरण में उनकी मूल शक्तियों के घटते क्रम में निम्नानुसार व्यवस्थित किया जा सकता है:



(v) यौगिकों के क्वथनांक उस यौगिक में मौजूद H-बंधन की मात्रा पर निर्भर करते हैं। यौगिक में एच-बंधन जितना अधिक व्यापक होता है, क्वथनांक उतना ही अधिक होता है। $(CH_3)_2NH$ में केवल एक H-परमाणु होता है जबकि $C_2H_5NH_2$ में दो H-परमाणु होते हैं। फिर, $C_2H_5NH_2$ $(CH_3)_2NH$ की तुलना में अधिक व्यापक H-बंधन से गुजरता है। इसलिए, $C_2H_5NH_2$ का क्वथनांक $(CH_3)_2NH$ से अधिक है।

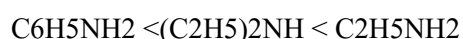
इसके अलावा, O, N की तुलना में अधिक विद्युत ऋणात्मक है। इस प्रकार, C_2H_5OH , $C_2H_5NH_2$ की तुलना में अधिक मजबूत H-बंध बनाता है। परिणामस्वरूप, C_2H_5OH का क्वथनांक $C_2H_5NH_2$ और $(CH_3)_2NH$ से अधिक होता है। अब, दिए गए यौगिकों को उनके क्वथनांक के बढ़ते क्रम में निम्नानुसार व्यवस्थित किया जा सकता है:



(vi) एच-बॉन्डिंग जितनी व्यापक होगी, घुलनशीलता उतनी ही अधिक होगी। $C_2H_5NH_2$ में दो H-परमाणु होते हैं जबकि $(C_2H_5)_2NH$ में केवल एक H-परमाणु होता है। इस प्रकार, $C_2H_5NH_2$ $(C_2H_5)_2NH$ की तुलना में अधिक व्यापक H-बंधन से गुजरता है। इसलिए, $C_2H_5NH_2$ के पानी में घुलनशीलता $(C_2H_5)_2NH$ से अधिक है।

इसके अलावा, आणविक द्रव्यमान में वृद्धि के साथ अमाइन की घुलनशीलता कम हो जाती है। ऐसा इसलिए है क्योंकि हाइड्रोफोबिक भाग के आकार में वृद्धि के साथ ऐमीन का आणविक द्रव्यमान बढ़ता है। $C_6H_5NH_2$ का आणविक द्रव्यमान $C_2H_5NH_2$ और $(C_2H_5)_2NH$ से अधिक है।

अतः जल में उनकी विलेयता का बढ़ता क्रम इस प्रकार है:



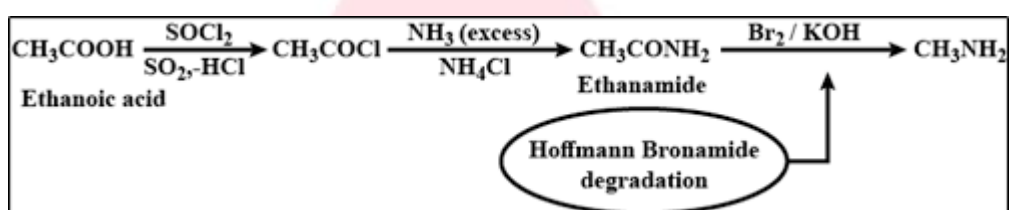
प्रश्न :5 आप कैसे परिवर्तित होंगे :

I. एथेनोइक अम्ल को मिथेनमाइन में।

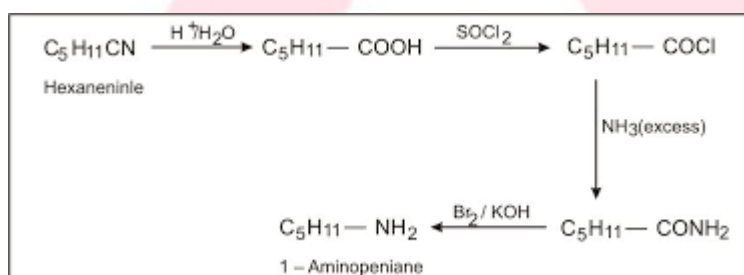
- II. 1-एमिनोपेंटेन में हेक्सानिट्राइल
 III. मेथनॉल से एथेनोइक एसिड
 IV. एथेनामाइन मेथेनामाइन में
 V. एथेनोइक अम्ल को प्रोपेनोइक अम्ल में
 VI. एथेनामाइन में मिथेनामाइन
 VII. डाइमिथाइलमाइन में नाइट्रोमीथेन
 VIII. एथेनोइक अम्ल में प्रोपेनोइक अम्ल?

उत्तर:

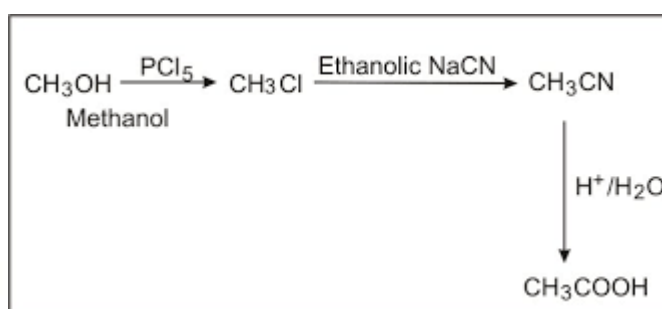
i.)

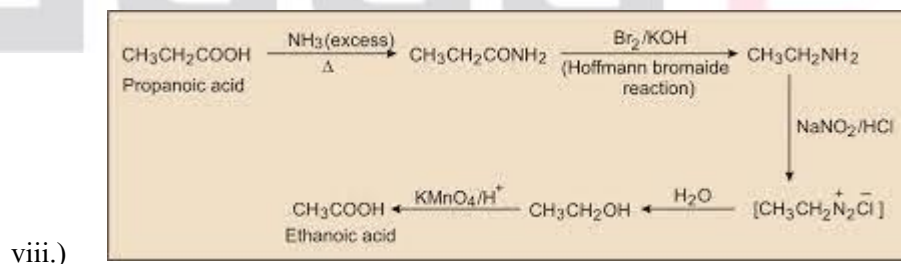
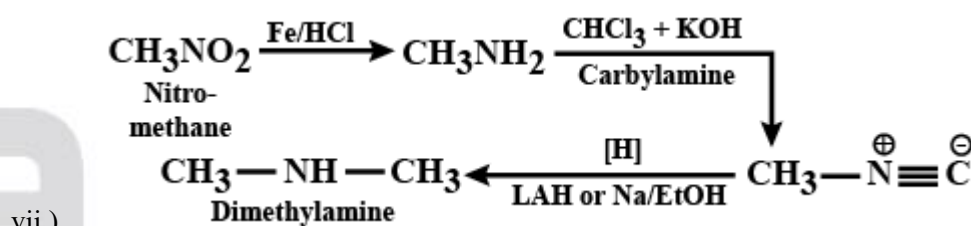
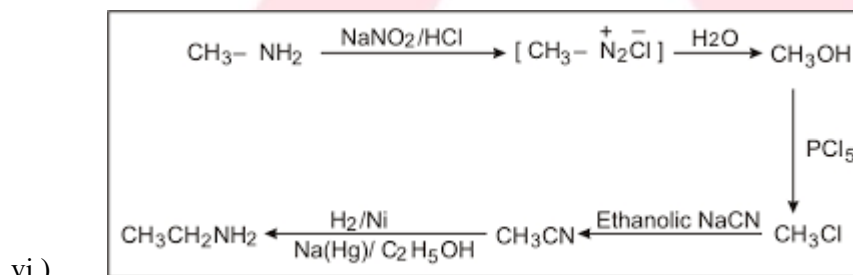
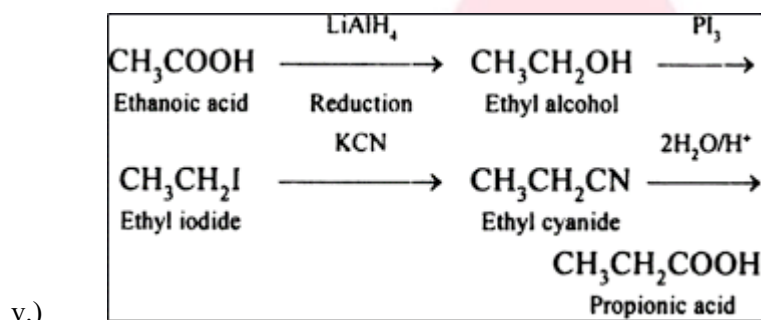
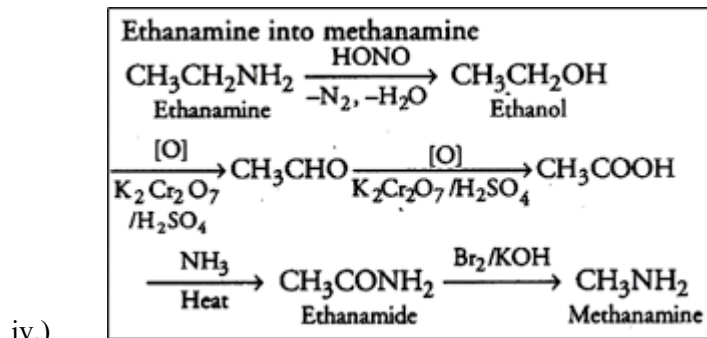


ii.)



iii.)



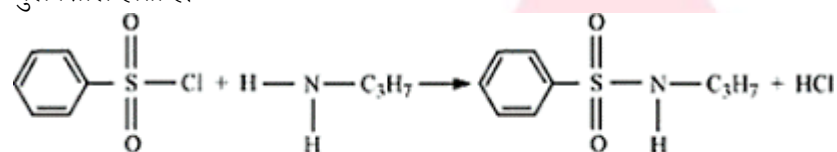


प्रश्न :6 प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों की पहचान के लिए एक विधि का वर्णन कीजिए। इसमें शामिल अभिक्रियाओं के रासायनिक समीकरण भी लिखिए।

उत्तर:

प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों को हिंसबर्ग परीक्षण द्वारा पहचाना और पहचाना जा सकता है। इस परीक्षण में, ऐमीनों को हिंसबर्ग के अभिकर्मक, बेंजीनसल्फोनील क्लोराइड ($C_6H_5SO_2Cl$) के साथ प्रतिक्रिया करने की अनुमति है। तीन प्रकार के ऐमीन हिंसबर्ग अभिकर्मक के साथ अलग-अलग प्रतिक्रिया करते हैं। इसलिए, हिंसबर्ग के अभिकर्मक का उपयोग करके उन्हें आसानी से पहचाना जा सकता है।

प्राथमिक ऐमीन बेंजीनसल्फोनील क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करके N-alkylbenzenesulfonyl amide बनाता है जो क्षार में घुलनशील होता है।



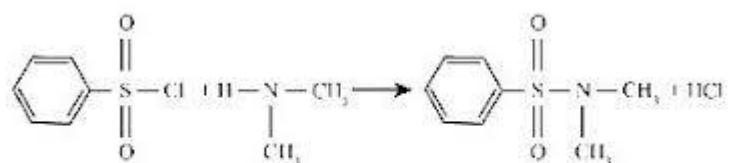
Benzenesulphonyl
chloride

Propanamine

N-Propylbenzenesulphonamide

सल्फोनामाइड में एक मजबूत इलेक्ट्रॉन-निकासी सल्फोनील समूह की उपस्थिति के कारण, नाइट्रोजन से जुड़े एच-परमाणु आसानी से प्रोटॉन के रूप में जारी किए जा सकते हैं। तो, यह अम्लीय है और क्षार में घुल जाता है।

द्वितीयक ऐमीन, हिंसबर्ग अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करके सल्फोनामाइड देती है जो क्षार में अघुलनशील है।



Benzenesulphonyl
chloride

Phopropanamine

N,N-Dimethylbenzenesulphonamide
(insoluble in alkali)

सल्फोनामाइड में एन-परमाणु से जुड़ा कोई एच-परमाणु नहीं है। इसलिए, यह अम्लीय नहीं है और क्षार में अघुलनशील है। दूसरी ओर, तृतीयक ऐमीन हिंसबर्ग के अभिकर्मक के साथ बिल्कुल भी प्रतिक्रिया नहीं करती हैं।

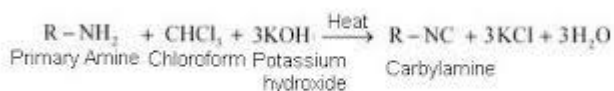
प्रश्न :7 निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए :

- I. कार्बाइलामाइन प्रतिक्रिया
- II. डायज़ोटाइज़ेशन
- III. हॉफमैन की ब्रोमामाइड प्रतिक्रिया
- IV. युग्मन प्रतिक्रिया
- V. अमोनोलिसिस
- VI. एसिटिलीकरण
- VII. गेब्रियल फथालिमाइड संश्लेषण

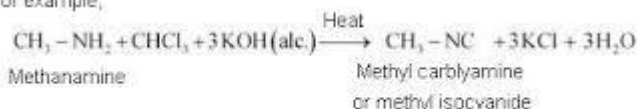
उत्तर:

(i) कार्बाइलामाइन प्रतिक्रिया

Carbylamine प्रतिक्रिया का उपयोग प्राथमिक अमाइन की पहचान के लिए एक परीक्षण के रूप में किया जाता है। जब स्निग्ध और सुगन्धित प्राथमिक ऐमीनों को क्लोरोफॉर्म और एथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म किया जाता है, तो कार्बाइलामाइन (या आइसोसायनाइड) बनते हैं। इन कार्बाइलामाइन में बहुत अप्रिय गंध होती है। द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन इस परीक्षण पर प्रतिक्रिया नहीं करते हैं।



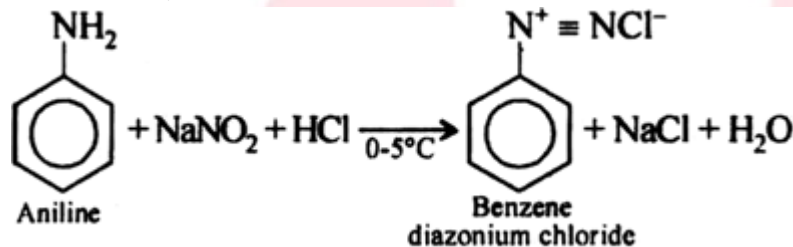
For example,



(ii) डायजोटाइजेशन

ऐरोमैटिक प्राइमरी ऐमीन कम तापमान (273-278 K) पर नाइट्रस एसिड (NaNO₂) और एक मिनरल एसिड जैसे HCl से तैयार) के साथ प्रतिक्रिया करके डायजोनियम साल्ट बनाती है। ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनों के डायजोनियम लवणों में परिवर्तन को डायजोटाइजेशन कहते हैं।

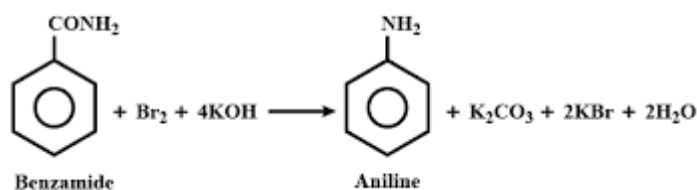
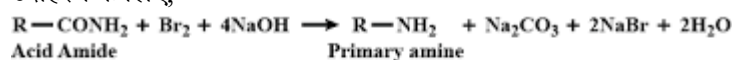
उदाहरण के लिए, 273 - 278 K पर NaNO₂ और HCl के साथ उपचार करने पर, एनिलिन बेंजीनडायजोनियम क्लोराइड का उत्पादन करता है, जिसमें NaCl और H₂O उप-उत्पाद होते हैं।



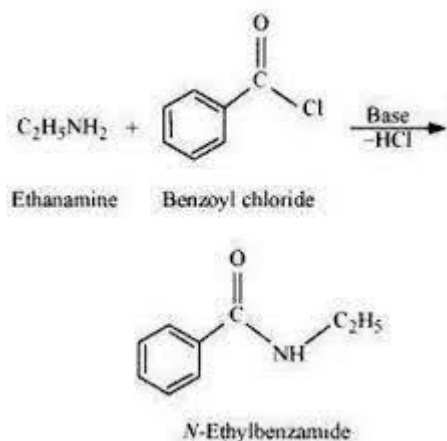
(iii) हॉफमैन ब्रोमामाइड प्रतिक्रिया

जब सोडियम हाइड्रॉक्साइड के जलीय या एथेनॉलिक घोल में ब्रोमीन के साथ एमाइड का उपचार किया जाता है, तो मूल एमाइड से कम कार्बन परमाणु वाला एक प्राथमिक अमीन उत्पन्न होता है। इस गिरावट प्रतिक्रिया को हॉफमैन ब्रोमामाइड प्रतिक्रिया के रूप में जाना जाता है। इस प्रतिक्रिया में एमाइड के कार्बोनिल कार्बन परमाणु से नाइट्रोजन परमाणु में एक एल्काइल या एरिल समूह का प्रवास शामिल है।

उदाहरण के लिए,

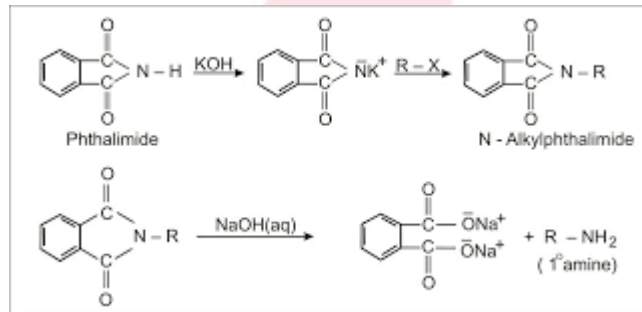


उदाहरण के लिए,



(vii) गेब्रियल फथालिमाइड संश्लेषण

स्निग्ध प्राथमिक ऐमीनों के निर्माण के लिए गेब्रियल फथालिमाइड संश्लेषण एक बहुत ही उपयोगी विधि है। इसमें एथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ थैलिमाइड का उपचार करके थैलिमाइड का पोटैशियम सॉल्ट बनाया जाता है। इस नमक को एल्काइल हैलाइड के साथ और गर्म किया जाता है, इसके बाद क्षारीय हाइड्रोलिसिस से संबंधित प्राथमिक अमीन प्राप्त होता है।



प्रश्न :8 निम्नलिखित रूपांतरणों को पूरा करें:

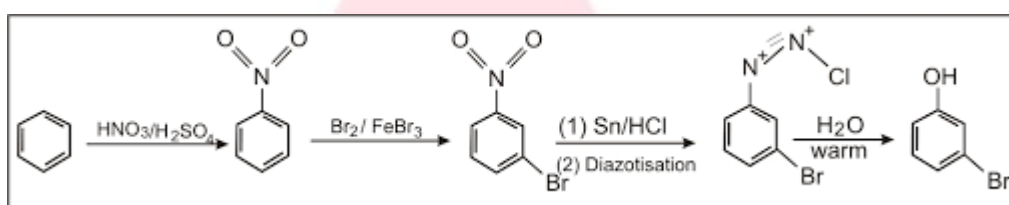
- I. नाइट्रोबेंजीन से बेंजोइक एसिड
- II. बेंजीन से एम-ब्रोमोफेनॉल
- III. बेंजोइक एसिड से एनिलिन
- IV. अनिलिन टू 2,4,6-ट्राइब्रोमोफ्लोरोबेंजीन
- V. बेंज़िल क्लोराइड टू 2-फेनिलेथेनामाइन
- VI. क्लोरोबेंजीन से p-chloroaniline
- VII. अनिलिन से p-bromoaniline
- VIII. बेंजामाइड से टोल्यूनि

IX. अनिलिन से बेंजाइल अल्कोहल।

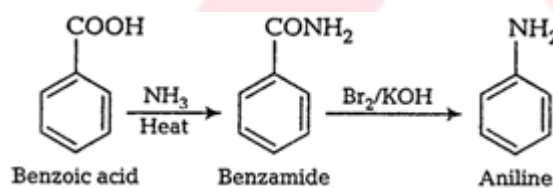
उत्तर:



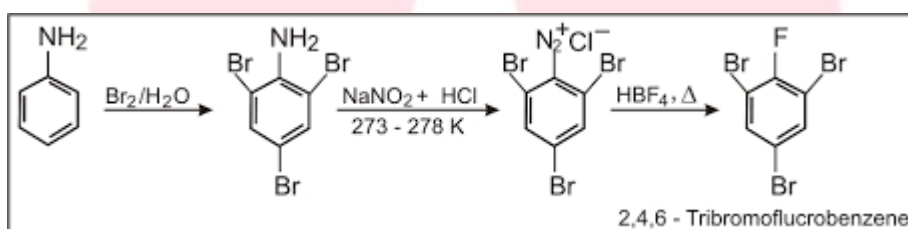
i.)



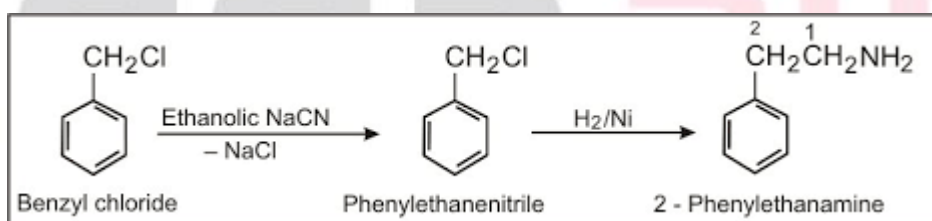
ii.)



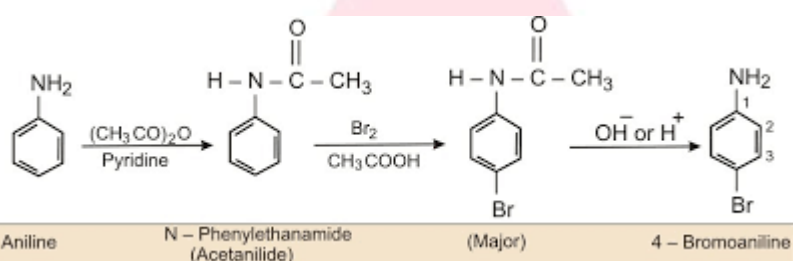
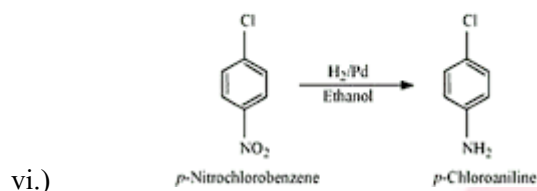
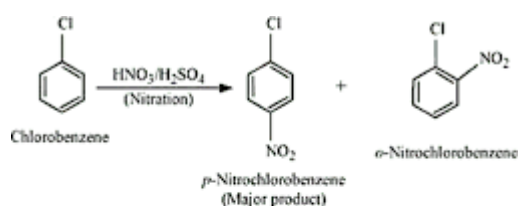
iii.)



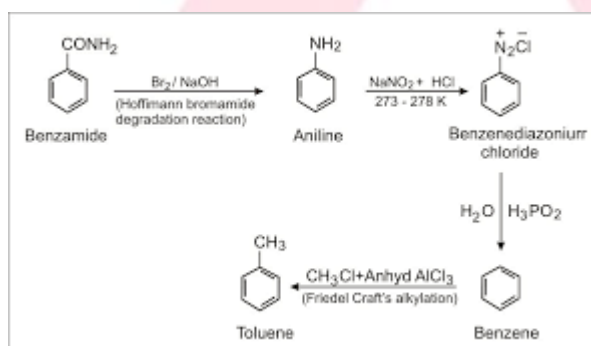
iv.)



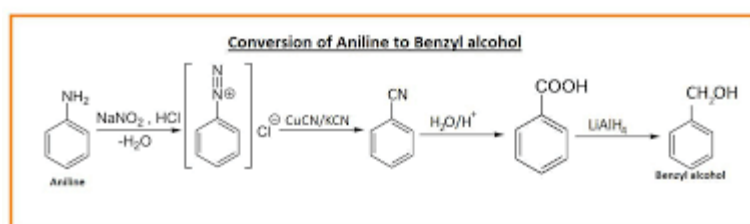
v.)



vii.)



viii.)



ix.)

प्रश्न :9 A की संरचना दीजिए। निम्नलिखित प्रतिक्रियाओं में बी और सी:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \xrightarrow{\text{NaCN}}$ A $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ आंशिक जल-अपघटन B $\xrightarrow{\text{NaOH} + \text{Br}_2}$ C
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \xrightarrow{\text{CuCN}}$ A $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}}$ B $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ हीट C
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{KCN}}$ A $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$ B $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$ CC
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Fe/HCl}}$ A $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{NaNO}_2 + \text{HCl}}$ B $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}}$ हीट C

v.) $\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{A} \xrightarrow{\text{NaOBr}} \text{B} \xrightarrow{\text{NaNO}_2/\text{HCl}} \text{C}$ को गर्म करें

vi.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Fe/HCl}} \text{A} \xrightarrow{\text{HNO}_2/273\text{K}} \text{B} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \text{C}$

उत्तर:

i.) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \xrightarrow{\text{NaCN}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} \xrightarrow{\text{OH}^- \text{आणविक दबाव}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{ONH}_2 \xrightarrow{\text{NaOH} + \text{Br}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

ii.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{CuCN}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \xrightarrow{\text{NH}_3 \text{हीट}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$

iii.) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{KCN}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{HNO}_2/\text{C}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

iv.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Fe/HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{NaNO}_2 + \text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \text{ताप}} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

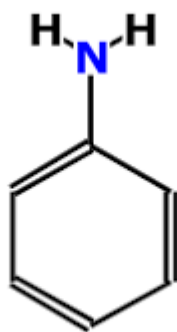
v.) $\text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{NH}_3 \text{गर्मी}} \text{CH}_3\text{CONH}_2 \xrightarrow{\text{NaOBr}} \text{CH}_3\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{NaNO}_2/\text{HCl}} \text{CH}_3\text{OH}$

vi.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Fe/HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{HNO}_2/273\text{K}} \text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \text{p-Hydroxyaazobenzene}$

प्रश्न :10 एक ऐरोमैटिक यौगिक 'ए' जलीय अमोनिया और गर्म करने पर यौगिक 'बी' बनाता है जिसे ब्र₂ और केओएच के साथ गर्म करने पर आणविक सूत्र सी₆एच₇एन का यौगिक 'सी' बनता है। यौगिकों A, B और C की संरचना और IUPAC नाम लिखिए।

उत्तर:

यह दिया गया है कि यौगिक 'C' जिसका अणुसूत्र C₆H₇N है, यौगिक 'B' को Br₂ और KOH के साथ गर्म करने से बनता है। यह हॉफमैन ब्रोमामाइड अवक्रमण अभिक्रिया है। अतः यौगिक 'B' एक एमाइड है और यौगिक 'C' एक ऐमीन है। आणविक सूत्र C₆H₇N वाला एकमात्र अमीन एनिलिन है, (C₆H₅NH₂)।



इसलिए, यौगिक 'बी' (जिससे 'सी' बनता है) बेंजामाइड होना चाहिए, (C₆H₅CONH₂)।

- i.) $C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + aCl \rightarrow 3H_2O + 3KCl + C_6H_5 - NC$
- ii.) $C_6H_5N_2Cl + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_6 + N_2 + H_3PO_3 + HCl$
- iii.) $C_6H_5NH_2 + \text{सांद्र } H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5NH_2 + HSO_4^-$
- iv.) $C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_6 + CH_3CHO + N_2 + HCl$
- v.) $C_6H_5NH_2 + Br_2 (aq) \rightarrow 2,4,6\text{-ट्राइब्रोमोनीलाइन} + 3HBr$
- vi.) $C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_5 - NH - C=O - CH_3 + CH_3COOH$
- vii.) $C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \xrightarrow{HBF_4NaNO_2/Cu \text{ ताप}} C_6H_5NO_2 + N_2 + NaBF_4$

प्रश्न :12 गेब्रियल फथालिमाइड संश्लेषण द्वारा ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनों का निर्माण क्यों नहीं किया जा सकता है?

उत्तर:

गेब्रियल फथालिमाइड संश्लेषण के दौरान, थैलिमाइड और एथेनॉलिक पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड के बीच की प्रतिक्रिया से थैलिमाइड का पोटेशियम नमक मिलता है।

नमक को एल्काइल हैलाइड के साथ गर्म करने पर उसके बाद क्षारीय हाइड्रोलिसिस से संबंधित प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होती है। ऐरोमैटिक प्राइमरी ऐमीन्स गैब्रियल फथालिमाइड संश्लेषण द्वारा तैयार नहीं किए जा सकते हैं क्योंकि ऐरिल हैलाइड्स फथालिमाइड द्वारा निर्मित नमक के साथ न्यूक्लियोफिलिक प्रतिस्थापन से नहीं गुजरते हैं।

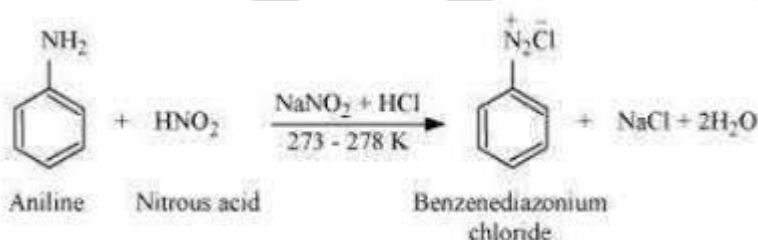
प्रश्न :13 की अभिक्रियाएँ लिखिए

I. सुगंधित और

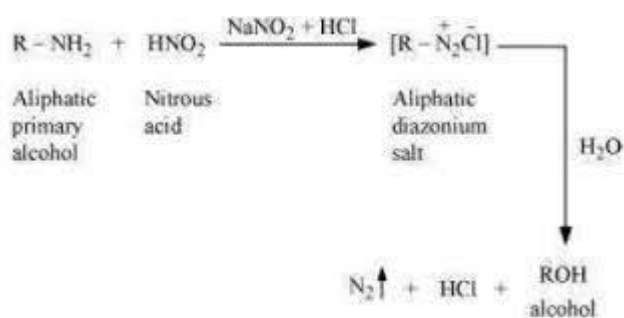
II. नाइट्रस एसिड के साथ एलीफैटिक प्राथमिक एमाइन।

उत्तर:

(i) ऐरोमैटिक ऐमीन 273 - 278 K पर नाइट्रस एसिड ($NaNO_2$ से स्वस्थानी में तैयार और HCl जैसे खनिज एसिड) के साथ स्थिर सुगंधित डायजोनियम लवण यानी $NaCl$ और H_2O बनाने के लिए प्रतिक्रिया करता है।



(ii) एलीफैटिक प्राथमिक एमाइन नाइट्रस एसिड ($NaNO_2$ से स्वस्थानी में तैयार और HCl जैसे खनिज एसिड) के साथ अस्थिर स्निग्ध डायजोनियम लवण बनाने के लिए प्रतिक्रिया करता है, जो आगे N_2 गैस के विकास के साथ अल्कोहल और HCl का उत्पादन करता है।

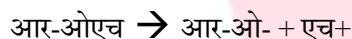
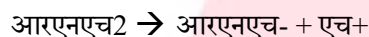


प्रश्न :14 निम्नलिखित में से प्रत्येक के लिए प्रशंसनीय स्पष्टीकरण दीजिए :

- I. तुलनीय आणविक द्रव्यमान वाले ऐल्कोहॉलों की तुलना में ऐमीन कम अम्लीय क्यों होती हैं?
- II. प्राथमिक ऐमीन का क्वथनांक तृतीयक ऐमीन से अधिक क्यों होता है?
- III. ऐलिफैटिक ऐमीन ऐरोमैटिक ऐमीन की तुलना में अधिक प्रबल क्षारक क्यों होते हैं?

उत्तर:

- (i) ऐमीन एमाइड आयन बनाने के लिए एक प्रोटॉन खो देता है। ऐल्कोहॉल एक प्रोटॉन खोकर ऐल्कोक्साइड आयन बनाता है।



O, N से अधिक विद्युत-ऋणात्मक है, ऋणात्मक आवेश R-NH- की तुलना में RO- में अधिक आसानी से समाहित हो जाता है। अतः ऐमीन तुलनीय आणविक भार वाले ऐल्कोहॉलों की तुलना में कम अम्लीय होते हैं।

(ii) प्राथमिक ऐमीन में, N परमाणुओं में दो H परमाणु होते हैं, जिसके परिणामस्वरूप व्यापक अंतर-आणविक H आबंधन होता है। तृतीयक ऐमीनों में, N परमाणुओं में H परमाणु नहीं होते हैं और हाइड्रोजन आबंधन संभव नहीं है।

अतः प्राथमिक ऐमीन का क्वथनांक तृतीयक ऐमीन की तुलना में अधिक होता है।

(iii) ऐलिफैटिक ऐमीन ऐरोमैटिक ऐमीन की तुलना में अधिक प्रबल क्षारक निम्नलिखित कारणों से देती है:

(ए) ऐरोमैटिक एमाइन में प्रतिध्वनि होती है जिसके कारण एन परमाणु पर इलेक्ट्रॉनों का अकेला जोड़ा बेंजीन रिंग पर डेलोकलाइज होता है और प्रोटॉन के लिए कम उपलब्ध होता है।

(ब) ऐरिल ऐमीन आयनों का स्थायित्व ऐल्किल ऐमीनों के स्थायित्व से कम होता है। ऐरोमैटिक ऐमीनों का प्रोटोनेशन इष्ट नहीं है।