

नाइट्रोजन युक्त क्रियात्मक समूह वाले कार्बनिक यौगिक Organic Compounds with Functional Group Containing Nitrogen

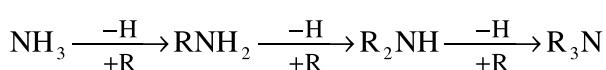
नाइट्रोजन युक्त क्रियात्मक समूह वाले कार्बनिक यौगिक

कार्बनिक यौगिकों में नाइट्रोजन एक महत्वपूर्ण तत्व है। मुख्य क्रियात्मक समूह जिनमें नाइट्रोजन उपस्थित होता है निम्नांकित हैः—

क्रियात्मक समूह	संरचना
सायनाइड	$-C \equiv N$
आयसो सायनाइड	$-N \equiv C$
नाइट्रो	$-N \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$
नाइट्राइटो	$-O - N = O$
नाइट्रोसो	$-N = O$
प्राथमिक ऐमीन	$\begin{matrix} H \\ \\ H - N - H \\ \\ H \end{matrix}$
द्वितीयक ऐमीन	$-N - H$
तृतीयक ऐमीन	$\begin{matrix} \\ -N - \end{matrix}$
डाईएजोनियम लवण	$-N = N - X$
भाग अ	

13.1 ऐमीन (Amine)

ऐमीन, अमोनिया के व्युत्पन्न कहलाते हैं। जब NH_3 के एक, दो या तीनों H-परमाणु एल्किल अथवा एरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं।



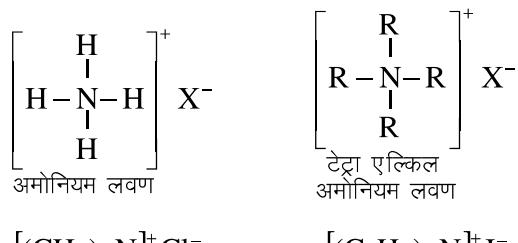
अमोनिया अणु में एल्किल अथवा एरिल समूहों द्वारा

प्रतिस्थापित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर इन्हें प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) ऐमीन के रूप में वर्गीकृत किया जाता है।



इन तीनों वर्गों के अतिरिक्त एक अन्य वर्ग चतुष्क अमोनियम यौगिक भी पाया जाता है। जिसमें चारों H-परमाणु एल्किल अथवा एरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं।

उदाहरण—



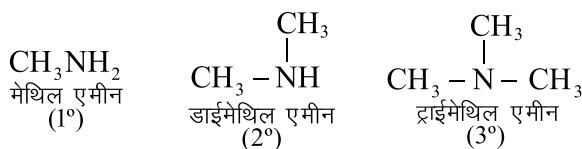
एलिफैटिक तथा ऐरोमेटिक ऐमीन

ऐमीन को दो भागों में वर्गीकृत कर सकते हैं। —

1. एलिफैटिक ऐमीन (Aliphatic amine)

ऐमीन जिसमें N-परमाणु एल्किल समूह से सीधे बंधित हो एलिफैटिक ऐमीन कहलाते हैं।

उदाहरण :—

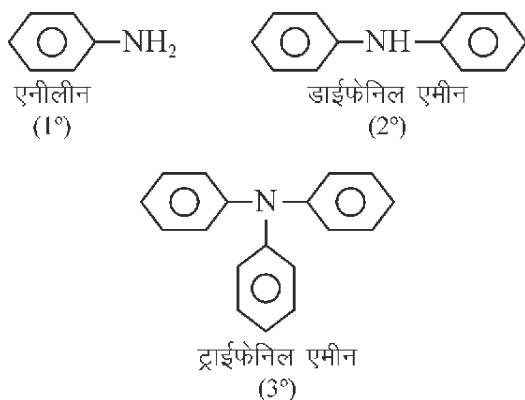


2. ऐरोमेटिक एमीन (Aromatic amine)

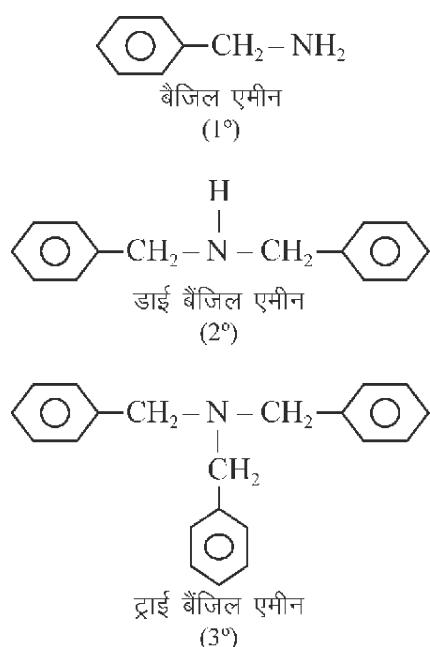
यह दो प्रकार के होते हैं :—

- (अ) ऐरिल एमीन :— एमीन जिसमें N-परमाणु, ऐरिल समूह से सीधे बंधित हो ऐरोमेटिक एमीन कहलाते हैं।

उदाहरण—



- (ब) ऐरिल एल्किल एमीन— एमीन जिसमें N-परमाणु ऐरिल समूह की एल्किल शाखा से बंधित हो ऐरिल एल्किल कहलाते हैं।

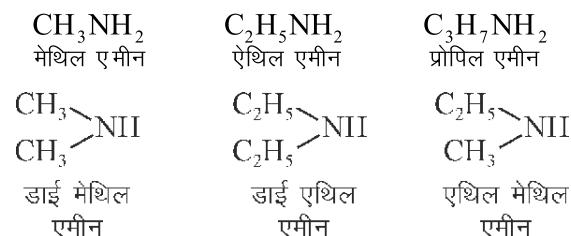


13.1.1 एमीनो का नामकरण

(Nomenclature of Amines)-

नामकरण की सामान्य पद्धति में ऐलिफैटिक एमीन का नामकरण एल्किल शब्द में अनुलग्न एमीन लगाकर एल्किल एमीन के रूप में किया जाता है।

उदाहरण—



IUPAC पद्धति में एमीनों का नामकरण एल्केन एमीन के रूप में किया जाता है। कुछ ऐलिफैटिक एमीन के सामान्य एवं IUPAC नाम निम्नांकित हैं :—

एमीन	सामान्य नाम	IUPAC नाम
CH_3NH_2	मेथिल एमीन	मेथेन एमीन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	एथिल एमीन	ऐथेन एमीन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	n-प्रोपिल एमीन	प्रोपेन-1-एमीन
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{NH}_2$ CH_3	आयसो प्रोपिल एमीन	प्रोपेन-2-एमीन
$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	हेक्सामेथिलीनडाई एमीन	हेक्सेन-1,6-डाई एमीन
$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$	डाईमेथिल एमीन	N-मेथिलमेथेन एमीन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	एथिलमेथिल एमीन	N-मेथिलऐथेन एमीन
$\text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_3$ CH_3	ट्राईमेथिल एमीन	N,N-डाईमेथिल मेथेनामीन
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{N} - \text{CH}_3$ CH_3	ऐथिल डाई मेथिल एमीन	N,N-डाईमेथिल ऐथेन एमीन
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ C_2H_5	डाई एथिल n-प्रोपिल एमीन	N,N-डाईएथिल प्रोपेन-1-एमीन

ऐरोमैटिक एमीन में NH_2 समूह बैंजोन वलय से सीधे बंधित रहता है। जिसका सबसे सरल उदाहरण $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ है। इसे एनीलीन कहते हैं एवं बैंजीनएमीन भी कहते हैं। अन्य ऐरोमैटिक एमीन बैंजीन एमीन के व्युत्पन्न हैं एवं अन्य समूहों की स्थिति को अंक द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

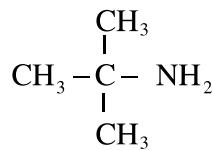
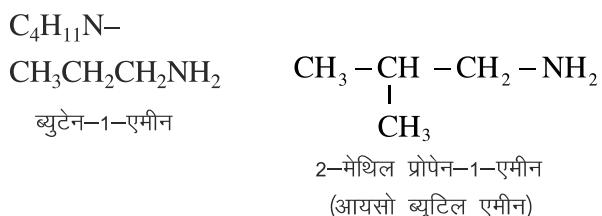
कुछ ऐरोमैटिक एमीन के सामान्य एवं IUPAC नाम निम्नांकित हैं—

एमीन	सामान्य नाम	IUPAC नाम
	ऐनीलीन	ऐनीलीन अथवा बैंजीनएमीन
	बैंजिल एमीन	फेनिलमेथेन एमीन
	O-टालुइडीन	2-मेथिल बैंजीन एमीन
	2,4,6-ट्राईब्रोमो एनीलीन	2,4,6-ट्राईब्रोमो बैंजीन एमीन
	N-मेथिल एनीलीन	N-मेथिल बैंजीन एमीन
	N,N-डाई मेथिल एनीलीन	N,N-डाईमेथिल बैंजीन एमीन

13.1.2 एमीनो में समावयवता (isomerism in Amines)

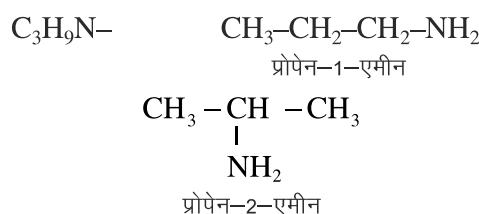
एमीन निम्न प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते हैं—

(अ) **शृंखला समावयवता (Chain isomerism)—** एलिफेटिक एमीन जिनमें चार या चार से अधिक कार्बन हो शृंखला समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

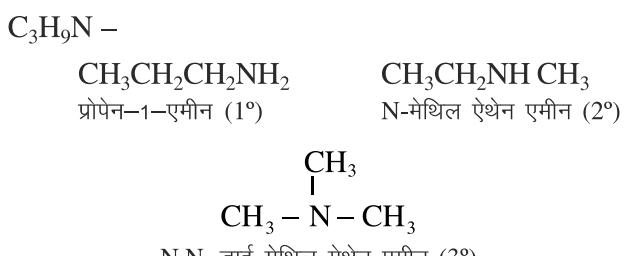


2-मेथिलप्रोपेन-2-एमीन
(नियो ब्युटिल एमीन)

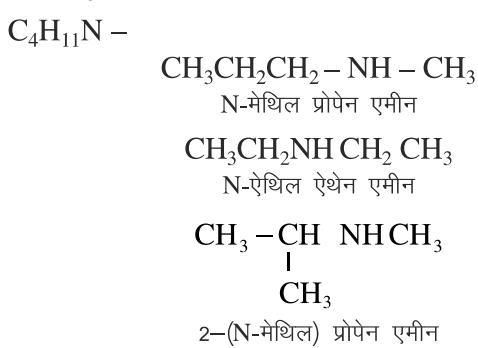
(ब) **स्थिति समावयवता (Position isomerism)—** यह कार्बन शृंखला में $-\text{NH}_2$ समूह की विभिन्न स्थितियों के कारण होती है।



(स) **क्रियात्मक समूह समावयवता (Functional group isomerism)—** समान आण्विक सूत्र से संभव प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक एमीनों द्वारा यह समावयवता प्रदर्शित की जाती है।



(द) **मध्यावयवता (Metamerism)—** द्वितीयक एवं तृतीयक एमीन मध्यावयवता प्रदर्शित की जाती है।

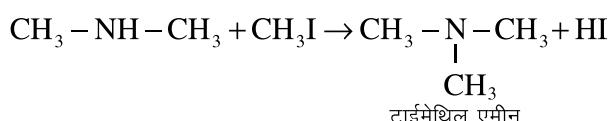
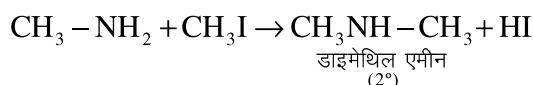
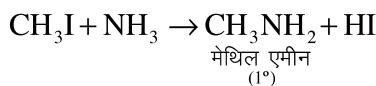


13.1.3 एमीनो का विरचन (Preparation of amines)

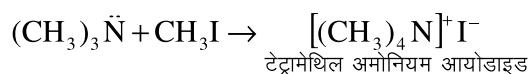
1. ऐलिकल हैलाइड से

(अ) **अमोनीअपघटन द्वारा (हाफमान विधि)—** 373lk ताप पर सोल बंद नलिका में ऐलिकल हैलाइड एवं अमोनिया

के जलीय या एल्कोहालिक विलयन को गर्म करने पर तीनों प्रकार के एमीन प्राप्त होते हैं।



तृतीयक एमीन पुनः मेथिल आयोडाइड से अभिकृत होकर चतुष्क अमोनियम लवण बनाता है।



हैलाइडो की एमीनों से क्रियाशीलता का क्रम निम्नांकित है—

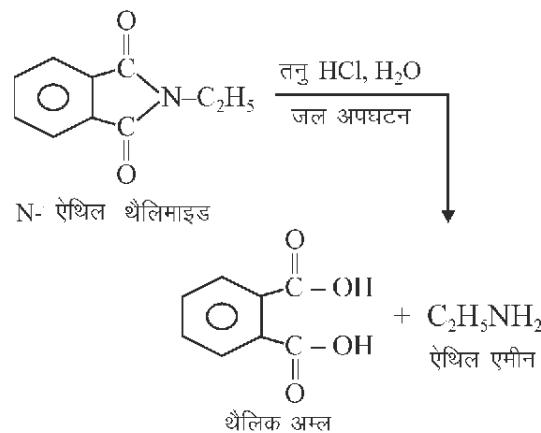
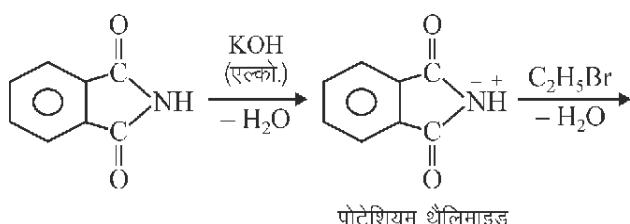


यह अभिक्रिया नाभिकर्सनेही प्रतिस्थापन (SN) क्रिया का उदाहरण है जहाँ अमोनिया या एमीन अणु N परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण नाभिकर्सनेही का व्यवहार करते हैं।

इस विधि में एमीनों का मिश्रण प्राप्त होता है परन्तु प्रयोगशाला में इन्हें पृथक् करना सुविधाजनक नहीं है।

यदि अमोनिया अधिक्य में एवं एल्किल हैलाइड की अल्प मात्रा ली जाए तो मुख्य उत्पाद प्राथमिक एमीन होता है।

(ब) **गैब्रिएल थैलिमाइड अभिक्रिया**— इस विधि से केवल प्राथमिक एमीन का विरचन किया जाता है। एल्कोहालिक KOH से थैलिमाइड को अभिकृत कराने पर पोटेशियम थैलिमाइड प्राप्त होता है (20% HCl) जो एल्किल हैलाइड के साथ गर्म करने के पश्चात् जल अपघटन द्वारा प्राथमिक एमीन उत्पन्न करता है।



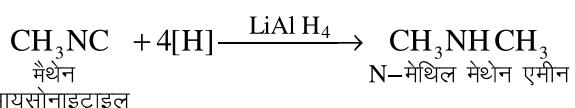
2. नाइट्रोइल (सायनाइड) और आयसोनाइट्रोइल (आयसो सायनाइड) का अपचयन

अपचायक उदाहरण H₂रैनी Ni अथवा LiAlH₄ अथवा NaIC₂H₅OH की उपस्थिति में नाइट्रोइलों के अपचयन पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते हैं।



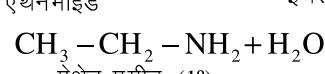
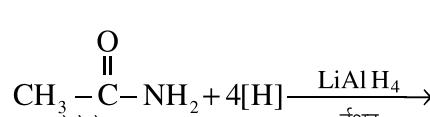
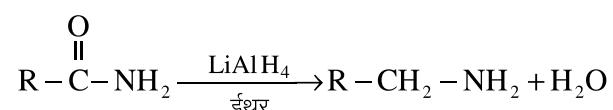
यदि नाइट्रोइल का अपचयन सोडियम तथा एल्कोहल की उपस्थिति में किया जाए तो यह अभिक्रिया मेंडियस अपचयन कहलाती है।

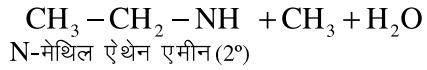
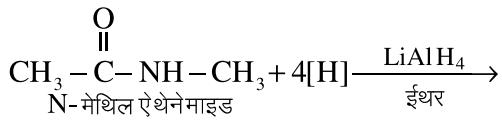
उपरोक्त समान विधि से अपचयन पर आयसोनाइट्रोइल द्वारा द्वितीयक एमीन प्राप्त होते हैं।



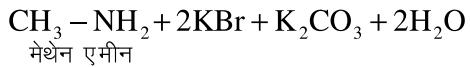
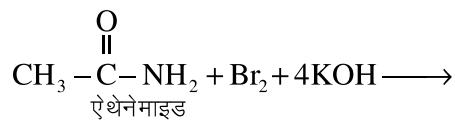
3. एमाइडो से

(अ) **अपचयन द्वारा**— लिथियम एलुमिनियम हाइड्राइड (LiAlH₄) अथवा NaIC₂H₅OH द्वारा अपचयित होकर एमाइड, समान कार्बन युक्त एमीन देते हैं।

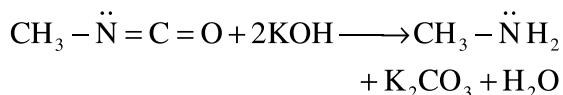
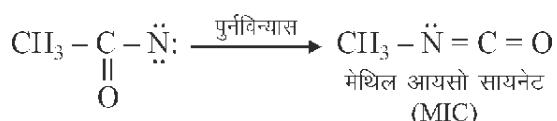
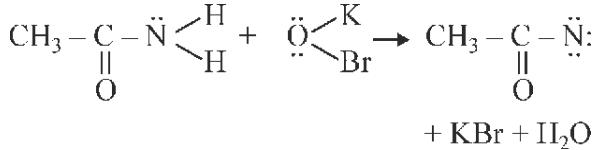
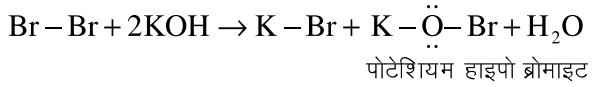




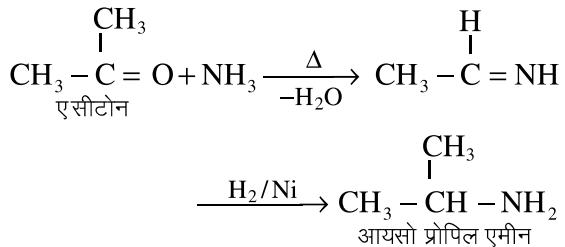
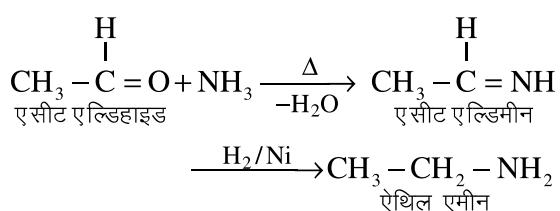
- (b) **हॉफमान ब्रोमामाइड अभिक्रिया-** एमाइड की Br_2 द्वारा एवं आधिकय KOH के साथ उच्च ताप पर क्रिया कराने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होता है जिसमें 1 कार्बन कम हो जाता है।



यह अभिक्रिया निम्न पदों में होती है :-

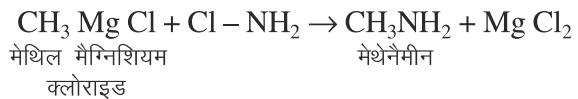
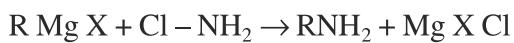


4. **कार्बोनिल यौगिकों के अपचायक एमीनीकरण द्वारा**
कार्बोनिल यौगिकों की अमोनिया से क्रिया के द्वारा प्राप्त इमीन का निकल की उपस्थिति में हाइड्रोजीनीकरण कराने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते हैं।



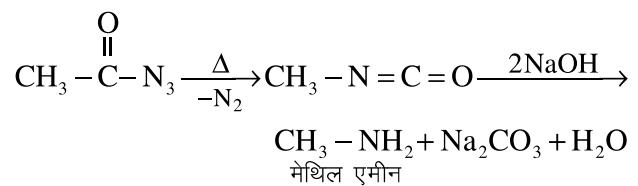
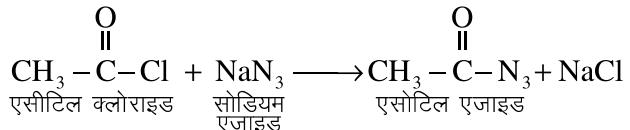
5. ग्रीन्यार अभिकर्मक से

ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया क्लोर एमीन से कराने पर प्राथमिक एमीन बनते हैं।



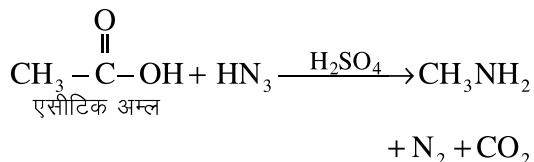
6. अम्ल क्लोराइड से (कर्टियस अभिक्रिया)

इस विधि का प्रयोग अम्ल क्लोराइड से प्राथमिक एमीन बनाने में किया जाता है।



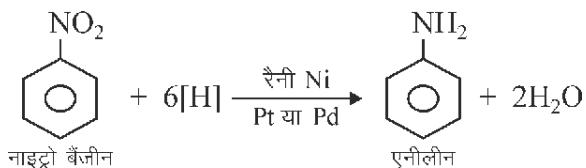
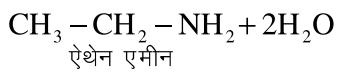
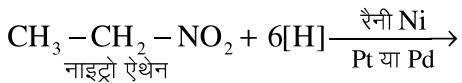
7. कार्बोक्सिलिक अम्ल से (शिट अभिक्रिया)

शिट अभिक्रिया, कर्टियस अभिक्रिया का संशोधित स्वरूप है। इस प्रक्रम में कार्बोक्सिलिक अम्ल को हाइड्रोजोईक अम्ल एवं सान्द्र सल्फ्युरिक अम्ल के साथ गर्म करने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते हैं।



8. नाइट्रो एल्केन से

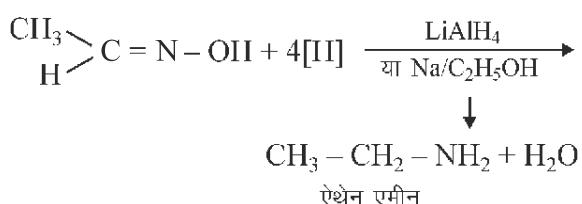
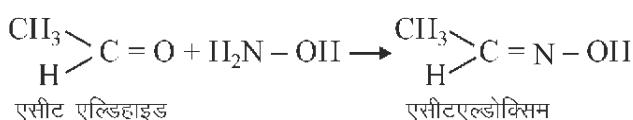
नाइट्रो यौगिकों पर सामान्य ताप पर सूक्ष्म विभाजित रैनी निकल, प्लेटीनम अथवा पैलेडियम की उपस्थिति में H_2 गैस प्रवाहित करने से एमीन यौगिक प्राप्त होते हैं।



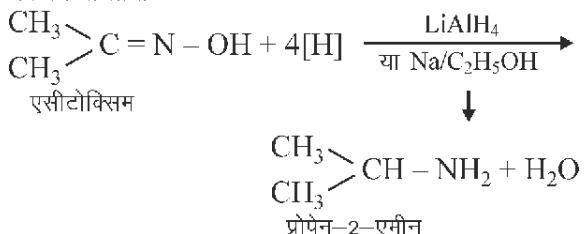
नाइट्रो यौगिकों का अपचयन अम्लीय माध्यम में धातुओं द्वारा भी हो सकता है। उदाहरण— $\text{Fe} + \text{HCl}$, $\text{Zn} + \text{HCl}$ अथवा $\text{Sn} + \text{HCl}$

9. ऑक्सिम के अपचयन में—

कार्बोनिल यौगिकों की क्रिया हाइड्रॉक्सिल एमीन से कराने पर प्राप्त ऑक्सिमों का अपचयन $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH}$ अथवा LiAlH_4 से कराने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते हैं।



कीटोन से प्राप्त



13.1.4 एमीनों के भौतिक गुण (Physical properties of amines)

(1) भौतिक अवस्था एवं गंध—

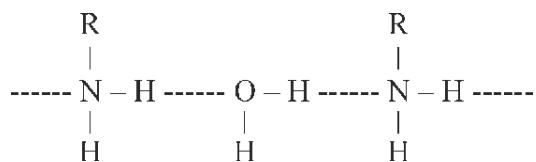
मेथेन एमीन एवं ऐथेन एमीन गैस हैं। तीन अथवा अधिक कार्बन परमाणु वाली प्राथमिक एमीन द्रव हैं। उच्चतर एमीन रंगहीन ठोस पदार्थ होते हैं।

निम्नतर सदस्यों की गंध अमोनिया के समान तथा उच्चतर सदस्यों की गंध मतस्य समान होती है।

ऐनिलीन तथा अन्य ऐरिल एमीन प्रायः रंगहीन होती है परन्तु भंडारण के दौरा वातावरण द्वारा ऑक्सीकरण होने से रंगीन हो जाती है।

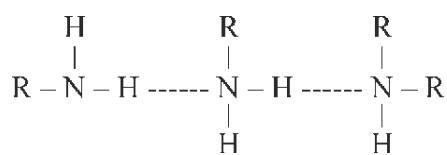
(2) विलेयता एवं क्वथनांक—

निम्नतर एमीन, जल के साथ हाइड्रोजन बंध बना लेते हैं अतः ये जल में विलेय होते हैं। अणुभार बढ़ने के साथ जल विरागी एल्किल भाग बढ़ता जाता है अतः इनकी जल में विलेयता घटती जाती है।



ऐरोमैटिक एमीन जल में अविलेय परन्तु कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं।

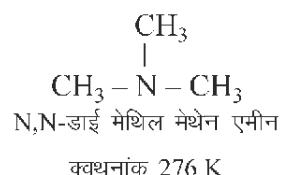
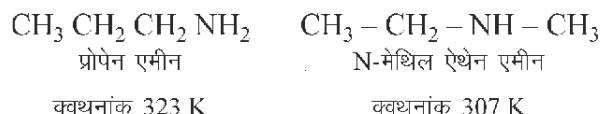
तृतीयक एमीन के अतिरिक्त प्राथमिक एवं द्वितीयक एमीन में N—H बंध ध्रुवीय होने के कारण अंतराअणुक हाइड्रोजन बंध द्वारा इसके अणुओं का संगुणन हो जाता है।



प्राथमिक एमीन में हाइड्रोजन बंधन दो H-परमाणुओं की उपलब्धता के कारण अधिक होता है। अतः समावयवी ऐमीनों के क्वथनांक का क्रम निम्नलिखित होता है—

प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

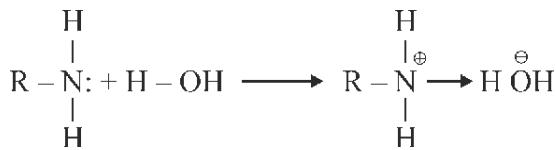
उदाहरण —



13.1.5 एमीनों के रासायनिक गुण (Chemical properties of amines)

1. एमीनों के क्षारकीय गुण—

सभी एमीन क्षारीय प्रवृत्ति दर्शाते हैं। इनमें नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण ये लुईस क्षार के समान व्यवहार करते हैं। जिस प्रकार अमोनिया जल में अमोनियम हाइड्रोक्सॉइड बनाती है उसी प्रकार एल्केन एमीन भी जल में एल्किल अमोनियम हाइड्रोक्सॉइड बनाते हैं।



एल्किल एमीन, अमोनिया से प्रबल क्षारक होते हैं क्योंकि नाइट्रोजन से जु़़़ा एल्किल समूह इलेक्ट्रॉन मुक्त करने की प्रकृति (+I प्रभाव) के कारण इलेक्ट्रॉन को नाइट्रोजन की ओर धकेलता है जिससे नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म प्रोटॉन से सांझेदारी के लिए आसानी से उपलब्ध हो जाता है।

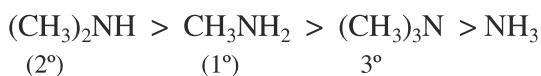
एलिफैटिक एमीन की क्षारकता इनमें उपस्थित एल्किल समूह की संख्या बढ़ने के साथ बढ़नी चाहिए क्योंकि एल्किल समूह का +I प्रभाव तृतीयक एमीन में अधिकतम होता है।

अतः ऐसा माना जाना चाहिए कि क्षारों की प्रबलता का क्रम निम्न प्रकार होना चाहिए।

तृतीयक एमीन > द्वितीयक एमीन > प्राथमिक एमीन

परन्तु क्षारकता का यह क्रम गैसीय प्रावस्था एवं अजलीय विलायकों जैसे व्लोरो बैंजीन में ही पाया जाता है।

K_b के मानो से स्पष्ट होता है कि जलीय प्रावस्था में क्षारकता का सही क्रम इस प्रकार है:—

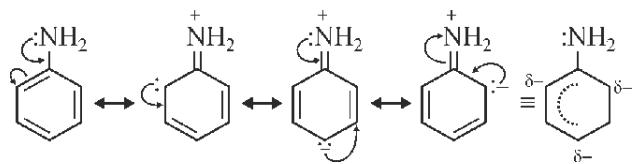


तृतीयक एमीन में नाइट्रोजन परमाणु को तीन बड़े आकार युक्त एल्किल समूह काफी सीमा तक घेरे रहते हैं जो किसी इलेक्ट्रॉन स्नेही को तृतीयक एमीन के निकट पहुँचने में बाधा उत्पन्न करते हैं। यह प्रभाव त्रिविम विन्यासी बाधा कहलाता है।

इस प्रभाव के कारण तृतीयक एमीन, नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व सर्वाधिक होने के पश्चात् भी यह इलेक्ट्रॉन स्नेही को आसानी इलेक्ट्रॉन युग्म नहीं दे पाता है।

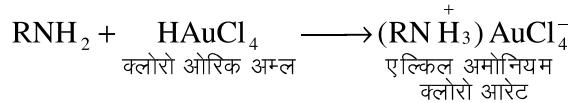
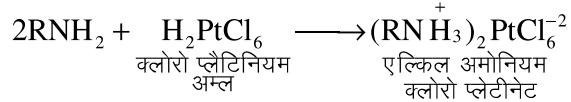
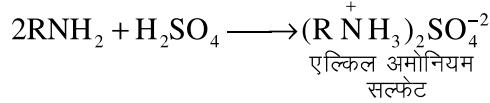
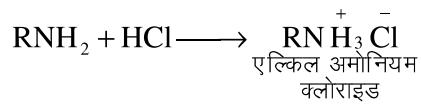
ऐरोमेटिक एमीन उदाहरण एनीलीन, अमोनिया तथा एल्किल एमीन से कॉफी कम क्षारीय होते हैं।

एनीलीन की कम क्षारकता का मुख्य कारण एनीलीन में पाई जाने वाली अनुनादी संरचनाएँ हैं।



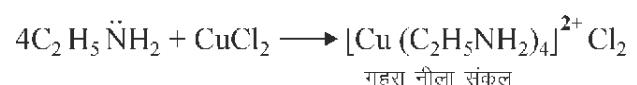
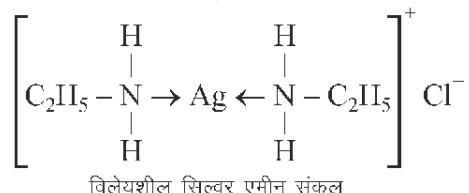
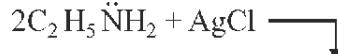
उपयुक्त अनुनादी संरचनाएँ प्रदर्शित करती हैं कि एनीलीन में नाइट्रोजन परमाणु की इलेक्ट्रॉन युग्म दान करने की प्रवृत्ति कम होती है।

निम्न अभिक्रियाओं एमीन की क्षारकीय प्रवृत्ति प्रदर्शित करती हैं:—



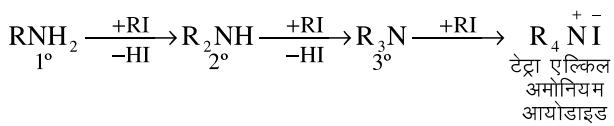
2. धातु आयनों से क्रिया—

निम्नतर ऐलिफैटिक एमीन धातु आयनों जैसे Ag^+ एवं Cu^{2+} आदि के साथ क्रिया करके संकुल बनाते हैं।



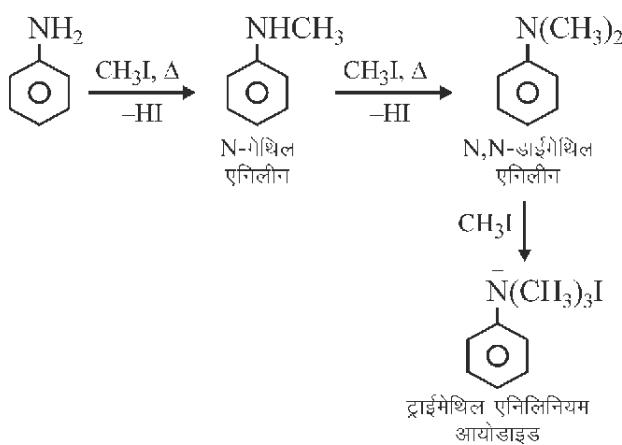
3. एल्कलीकरण—

प्राथमिक और द्वितीयक एमीन, एल्किल हैलाइड से अभिकृत होकर तृतीयक एमीन बनाते हैं एवं तृतीयक एमीन अंत में अभिकृत होकर चतुर्थ अमोनियम लवण बनाते हैं।



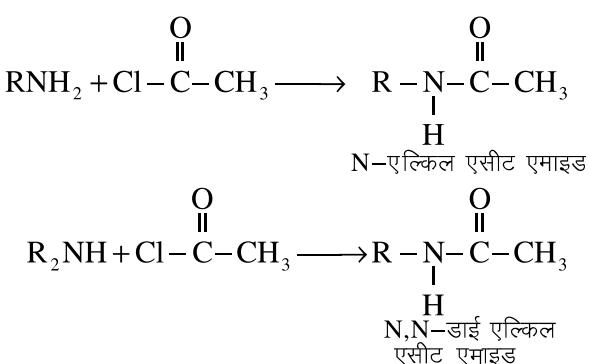
उपयुक्त अभिक्रिया एमीन का एल्कलीकरण कहलाती है।

ऐरोमैटिक एमीन भी इस प्रकार की अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करती हैं। उदाहरण के लिए ऐनिलीन की क्रिया मेथिल आयोडाइड के आधिक्य में कराने पर द्वितीयक, तृतीयक एवं चतुष्क अमोनियमम लवण का मिश्रण प्राप्त होता है।



4. ऐसिलीकरण—

प्राथमिक ऐमीन एवं द्वितीयक एमीन, एसीटिल क्लोरोएमाइड अथवा ऐसीटिक एनहाइड्राइड से अभिकृत होकर क्रमशः N-एल्किल एसीट एमाइड एवं N,N-डाईएल्किल एसीट एमाइड बनाते हैं।

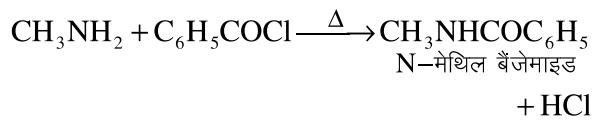


नाइट्रोजन पर H-परमाणु की अनुपस्थिति के कारण तृतीयक एमीन यह अभिक्रिया नहीं देते हैं।

5. बैंजोइलीकरण—

ऐसे यौगिक जिनमें सक्रिय हाइड्रोजन उपस्थिति होते हैं। उदाहरण— ऐल्कोहल, फीनॉल, एमीन आदि की क्रिया बैंजोइल क्लोरोएमाइड के साथ (पिरीडीन की उपस्थिति में) शाटन-बॉमैन

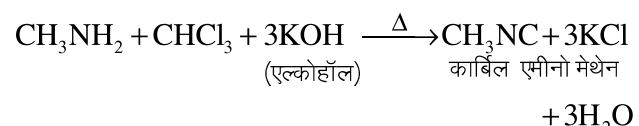
अभिक्रिया कहलाती है।



6. कार्बिल एमीन अभिक्रिया (Carbyl amine reaction)—

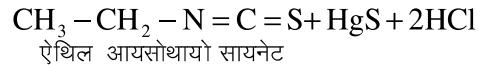
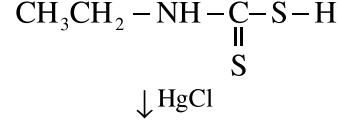
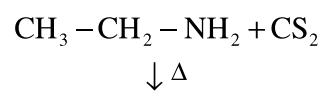
ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक एमीन को क्लोरोफार्म एवं एल्कोहॉलिक KOH के साथ गर्म करते हैं तो अरुचिकर गंध युक्त पदार्थ कार्बिल एमीन अथवा आयसो सायनाइड प्राप्त होता है।

द्वितीयक एवं तृतीयक एमीन यह परीक्षण नहीं देते हैं अतः यह क्रिया प्राथमिक एमीनों के परीक्षण में प्रयुक्त होती है।



7. कार्बनडाई सल्फाइड से क्रिया—

प्राथमिक एमीन, कार्बन डाई सल्फाइड से क्रियाकर डाईथायो कार्बानिक अम्ल का एल्किल व्युत्पन्न बनाते हैं। जो HgCl₂ की उपस्थिति में गर्म करने पर एल्किल आयसो थायोसायनेट बनाता है। जिसकी गंध सरसो के तेल जैसी है। अतः इसे हॉफमान मस्टर्ड आयल अभिक्रिया कहते हैं।



8. नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया—

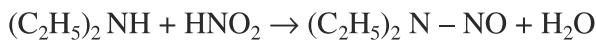
मिन्न एमीन नाइट्रस अम्ल से क्रियाकर मिन्न उत्पाद देती है। उदाहरण—

- (i) प्राथमिक ऐलिफैटिक एमीन, नाइट्रस अल से अभिकृत होकर एल्कोहल व N₂ बनाते हैं।



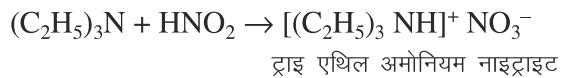
- (ii) द्वितीयक ऐलिफैटिक एमीन नाइट्रस अम्ल से क्रिया कर नाइट्रोसो ऐमीन बनाते हैं जो कि पीली तैलीय परत के रूप में अविलेयशील होने के कारण जल में पृथक हो

जाते हैं।



N-नाइट्रोसो डाई एथिल एमीन

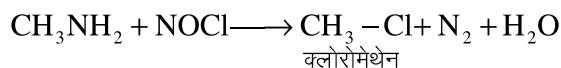
- (iii) तृतीयक ऐलिफैटिक एमीन, नाइट्रस अम्ल से क्रिया कर नाइट्राइट बनाती है।



द्राइ एथिल अमोनियम नाइट्राइट

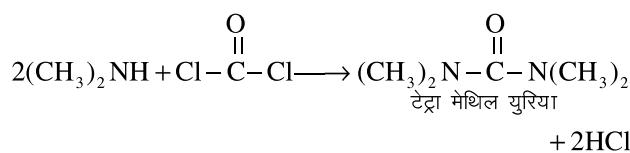
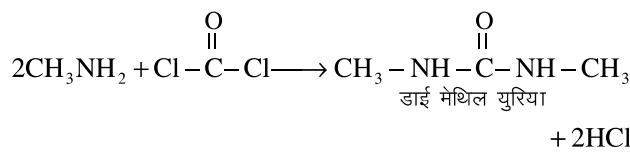
9. नाइट्रोसिल क्लोरोराइड से क्रिया-

नाइट्रोसिल क्लोरोराइड को टिल्डेन अभिकर्मक भी कहते हैं। प्राथमिक ऐमीन, नाइट्रोसिल क्लोरोराइड से अभिक्रिया कर ऐलिकल क्लोरोराइड बनाता है।



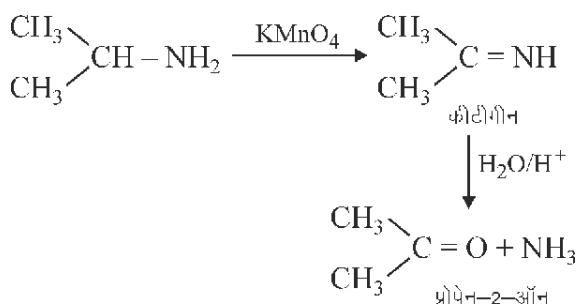
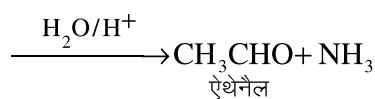
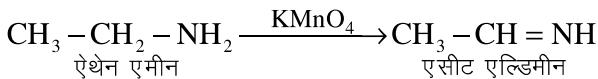
10. फॉस्जीन से क्रिया-

ऐलिफैटिक प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन, ऐलिकल प्रतिस्थापी युरिया बनाते हैं।

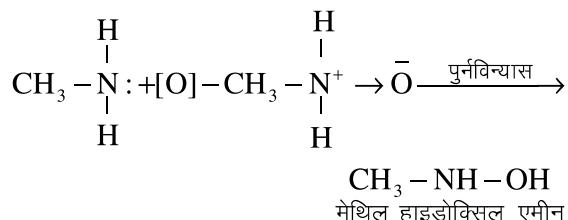


11. ऑक्सीकरण-

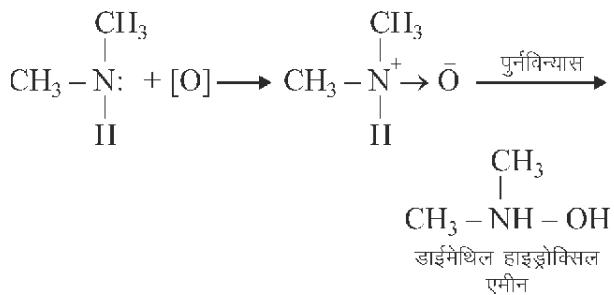
- (i) ऐलिफैटिक प्राथमिक एमीन, पोटेशियम परमैग्नेट से ऑक्सीकरण, तत्पश्चात् जल अपघटन पर कार्बोनिल यौगिक बनाते हैं।



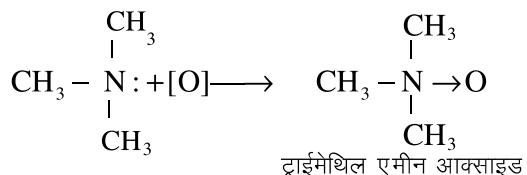
- (ii) ऐलिफैटिक प्राथमिक एमीन, हाइड्रोजन परऑक्साइड (H_2O_2) अथवा परअम्ल (H_2SO_4) से ऑक्सीकृत होकर पहले एमीन ऑक्साइड बनाते हैं जिसके पुर्णविन्यास द्वारा N-ऐलिकल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन प्राप्त होता है।



द्वितीयक एमीन H_2O_2 परअम्ल (H_2SO_4) से ऑक्सीकृत होकर N-हाइड्रोक्सी एमीन में परिवर्तित होती है।

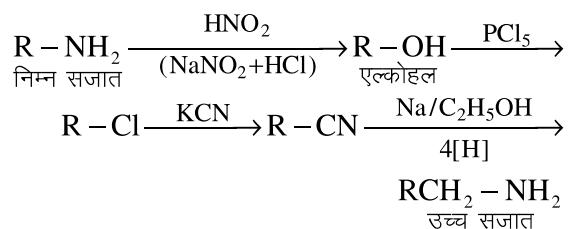


तृतीयक एमीन H_2O_2 अथवा परअम्ल (H_2SO_4) के साथ ऑक्सीकृत होकर संगत ऐमीन N-आक्साइड देते हैं।

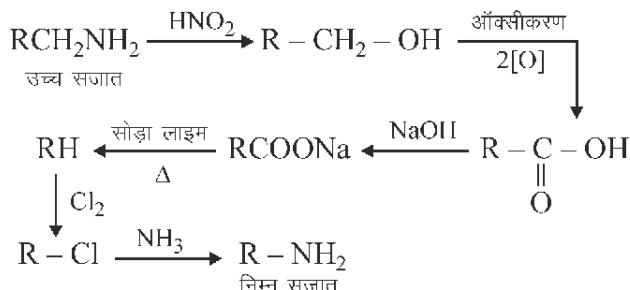


13.1.6 प्राथमिक एमीन में अन्तर्परिवर्तन (Interconversion of primary amines)

- (A) आरोहण— निम्न सजात से उच्च सजात में परिवर्तन



(B) अवरोहण— उच्च सजात से निम्न सजात में परिवर्तन



13.1.7 प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के विभेदात्मक परीक्षण

परीक्षण/अभिकर्मक	1° ऐमीन	2° ऐमीन	3° ऐमीन
1. आइसोसायनाइड परीक्षण	तीक्ष्ण दुर्गम्भ आती है।	कोई अभिक्रिया नहीं।	कोई अभिक्रिया नहीं।
2. कार्बन डाइसल्फाइड	मस्टर्ड औंडल परीक्षण देते हैं।	डाइथायो कार्बनिक अम्ल व्युत्पन्न देते हैं।	कोई अभिक्रिया नहीं।
3. हिन्सबर्ग अभिकर्मक	मोनोऐलिकल सल्फॉनैमाइड	डाइऐलिकल सल्फॉनैमाइड	कोई अभिक्रिया नहीं।
4. नाइट्रस अम्ल	N ₂ गैस का निष्कासन	नाइट्रोसौमीन बनते हैं जो लीबरमान परीक्षण देते हैं	कोई अभिक्रिया नहीं।

13.1.8 ऐमीनों के उपयोग

- कम अनुभार वाली एलीफेटिक ऐमीन कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में अभिकर्मक की तरह उपयोग की जाती है।
- ऐनिलीन व अन्य ऐरोमैटिक ऐमीनों का रोगनों व दवाईयों के निर्माण में प्रयोग किया जाता है।
- मेथिल ऐमीन प्रशीतक के यप में प्रयुक्त होता है।
- ऐमीन फोटोग्राफिक डेवलपरों में प्रयुक्त होते हैं।

भाग—ब

13.2 डाइऐजोनियम लवण

(Diazonium salt)

डाइऐजो यौगिकों का सामान्य सूत्र ArN_2^+X^- होता है। जहाँ Ar एक एरिल समूह है तथा X⁻ आयन Cl⁻, HSO₄⁻, BF₄⁻ आदि में से कोई भी हो सकता है।

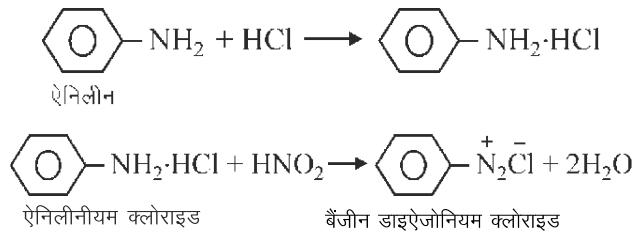
N₂⁺ समूह को डाइऐजोनियम समूह कहते हैं।

उदाहरणार्थ—



13.2.1 विरचन की विधि (Preparation method)

बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड को ऐनिलीन एवं नाइट्रस अम्ल की क्रिया द्वारा 273-278 K ताप बनाया जाता है।



इस अभिक्रिया में ऐमीनो समूह का डाइऐजो समूह द्वारा विस्थापन होता है और डाइऐजोनियम लवण बनता है अतः यह अभिक्रिया डाइऐजोटीकरण कहलाती है।

13.2.2 भौतिक गुण (Physical properties) :

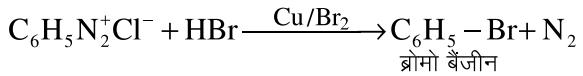
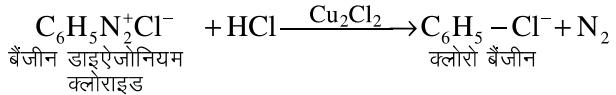
बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस है। यह जल में विलेय एवं 0° से 5°C तक स्थायी है। परन्तु गर्म करने पर जल से अभिक्रिया करता है। ठोस अवस्था में यह आसानी से विघटित हो जाता है अतः इसका हिमशीतित विलयन ही अभिक्रियाओं में प्रयुक्त किया जाता है।

13.2.3 रासायनिक गुण (Chemical properties) :

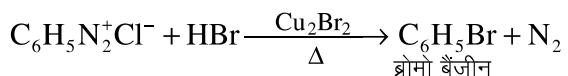
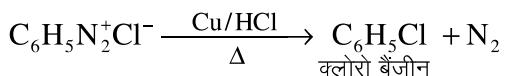
डाई ऐजोनियम लवणों की रासायनिक अभिक्रियाएं मुख्य रूप से दो प्रकार की होती हैं—

(अ) नाइट्रोजन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं— इन अभिक्रियाओं में $-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ समूह अन्य एक संयोजी परमाणु या समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है।

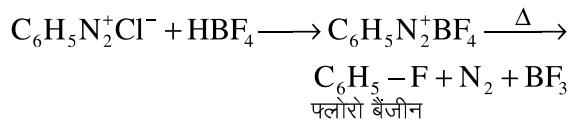
1. एरिल हैलाइड का संश्लेषण : जब बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड, Cu₂Cl₂ एवं HCl तथा Cu₂Br₂ एवं HBr के साथ अभिक्रिया करता है तो $-\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ समूह क्रमशः -Cl अथवा -Br समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है। यह अभिक्रिया सैंडमेयर अभिक्रिया कहलाती है।



गाटरमॉन अभिक्रिया, सैंडमेयर अभिक्रिया का परिवर्तित रूप है जिसमें डाइऐजोलवण को हैलोजन अम्ल तथा ताप्र चूर्ण के साथ गर्म करते हैं।

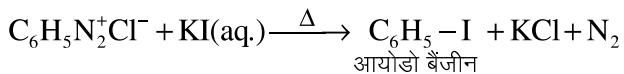


जब बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोरोइड की अभिक्रिया पलुओबोरिक अम्ल से करते हैं तो बैंजीन डाइऐजोनियम फ्लोरोबोरेट अवक्षेपित हो जाता है जो गर्म करने पर विघटित होकर फ्लोरो बैंजीन देता है।

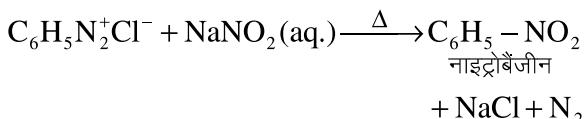


यह अभिक्रिया बाल्ज शीमान अभिक्रिया कहलाती है।

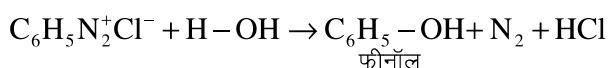
बैंजीन डाइऐजोनियम लवण को पोटेशियम विलयन के साथ उबालने पर आयोडोबैंजीन प्राप्त होता है।



2. नाइट्रो यौगिक का संश्लेषण— बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोरोइड को ताप्र चूर्ण युक्त जलीय सोडियम नाइट्राइट से क्रिया कराने पर नाइट्रोबैंजीन प्राप्त होती है।



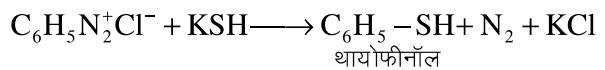
3. फीनॉल का संश्लेषण— बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोरोइड का जल वाष्प के साथ आसवन कराने पर फीनॉल प्राप्त होता है।



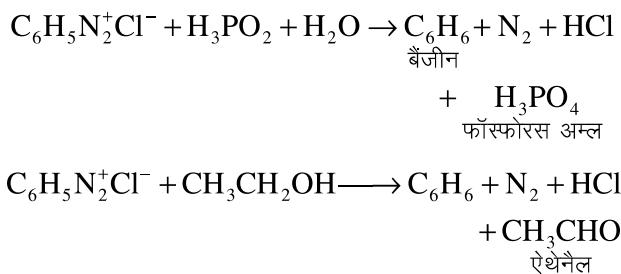
4. सायनो यौगिक का संश्लेषण— बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोरोइड की अभिक्रिया क्यूप्रस सायनाइड के साथ कराने पर सायनो बैंजीन बनता है।



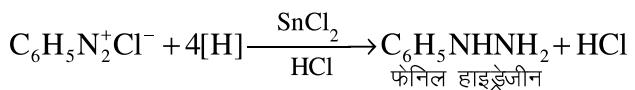
5. थायोल का संश्लेषण— बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोरोइड की क्रिया पोटेशियम हाइड्रोसल्फाइड से कराने पर थायो फीनॉल बनता है।



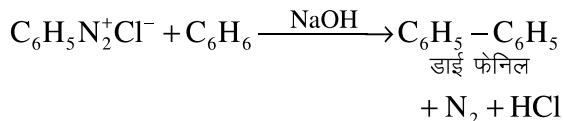
6. ऑक्सीकरण— हाइपोफॉर्स्फोरस अम्ल अथवा ऐथेनॉल जैसे दुर्बल अपचयन कर्मक बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोरोइड को बैंजीन में ऑक्सीकृत कर देते हैं।



7. अपचयन— बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोरोइड का अपचयन SnCl₂ एवं HCl के साथ कराने पर फेनिल हाइड्रोजीन बनता है।

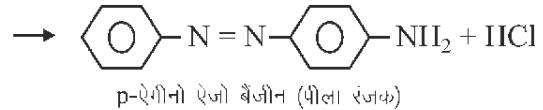
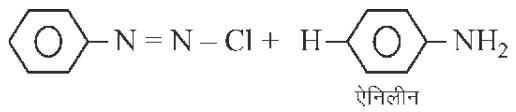


8. डाइफेनिल का संश्लेषण— क्षारीय माध्यम में बैंजीन डाइऐजोनिमय क्लोरोइड की क्रिया बैंजीन से कराने पर डाइफेनिल प्राप्त होता है।

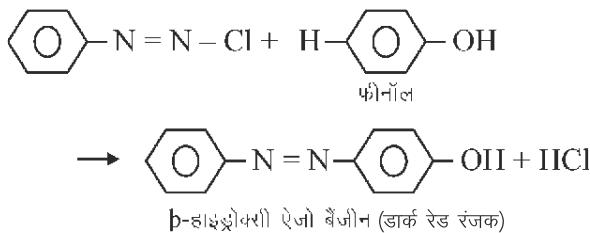


(ब) युग्मन अभिक्रियाएँ (Coupling reactions)— इन अभिक्रियाओं में डाइऐजो समूह सुरक्षित रहता है। युग्मन क्रिया से प्राप्त उत्पाद प्रायः रंगीन होते हैं एवं रंजकों की तरह प्रयोग में आते हैं। ये अभिक्रियाएं निम्नांकित हैं—

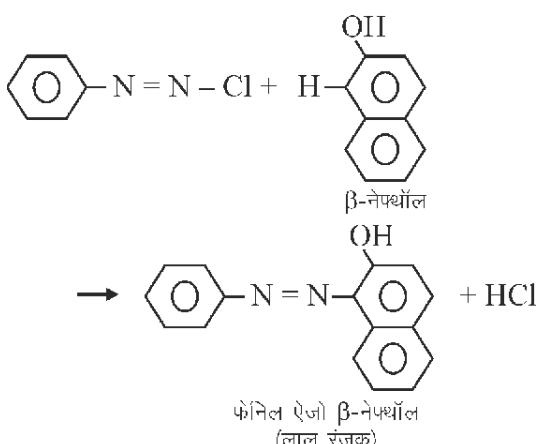
(i) ऐनिलीन से क्रिया



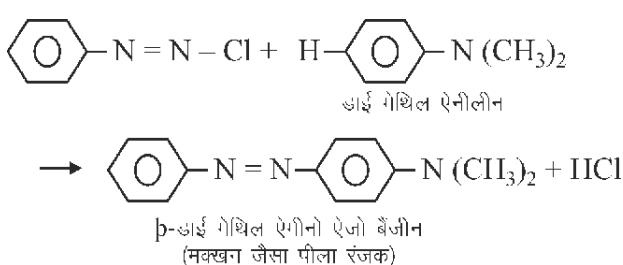
(ii) फीनॉल से क्रिया



(iii) β -नेप्थॉल से क्रिया



(iv) डाई मेथिल ऐनिलीन से क्रिया



13.3.1 सायनाइड एवं आयसोसायनाइड का नामकरण—

सायनाइड के निम्नांकित नाम प्रचलित हैं—

सूत्र	सायनाइड के रूप में	अम्लों के आधार पर	IUPAC
CH_3CN	मेथिल सायनाइड	एसीटो नाइट्राइल	ऐथेन नाइट्राइल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	ऐथिल सायनाइड	प्रोपिओन नाइट्राइल	प्रोपेन नाइट्राइल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	n-प्रोपिल सायनाइड	n-ब्युटिरो नाइट्राइल	ब्युटेन नाइट्राइल
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CN}$	आयसो प्रोपिल सायनाइड	आयसो ब्युटिरो नाइट्राइल	2-मेथिल प्रोपेन नाइट्राइल

13.2.4 ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में डाइएजोनियम लवणों का महत्व

(i) डाइएजोनियम लवणों के रासायनिक गुणों से स्पष्ट है कि बेन्जीन वलय में हैलोजेन (F, Cl, Br, I)- CN , - NO_2 इत्यादि समूहों का प्रवेश कराने के लिए ये अच्छे मध्यवर्ती होते हैं।

(ii) ऐरिलफ्लुओराइड तथा ऐरिलआयोडाइड जो कि बेन्जीन के सीधे हैलोजेनीकरण द्वारा आसानी से नहीं बनते, डाइएजोनियम लवण द्वारा सुगमता से बन जाते हैं।

(iii) क्लोरोबेन्जीन की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा बेन्जोनाइट्राइल ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) नहीं बनता लेकिन इसे बेन्जीन डाइएजोनियम क्लोरोइड द्वारा आसानी से बनाया जा सकता है।

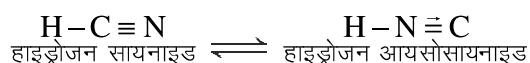
अतः वे ऐरोमैटिक प्रतिस्थापित यौगिक जिन्हें सीधे बेन्जीन या इसके व्युत्पन्नों से नहीं बनाया जा सकता उन्हें डाइएजोनियम लवणों द्वारा आसानी से बनाया जा सकता है।

भाग (स)

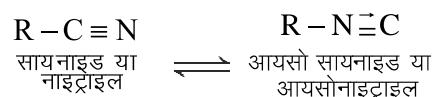
13.3 सायनाइड एवं आयसो सायनाइड

(Cyanides and Iso Cyanides)

सायनाइड एवं आयसोसायनाइड HCN के एल्किल और एरिल व्युत्पन्न हैं। HCN की निम्न दो चलावयवी अवस्थाएँ हैं।



अतः HCN दो प्रकार के व्युत्पन्न बनाता है जिन्हें एल्किल सायनाइड एवं ऐरिल आयसोसायनाइड कहते हैं।



आयसो सायनाइड के निम्न नाम प्रचलित हैं—

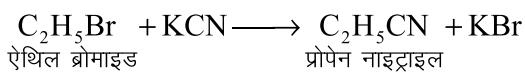
सूत्र	आयसो सायनाइड के रूप में	अम्लों के आधार पर	IUPAC
CH_3NC	मेथिल आयसो सायनाइड	एसीटो आयसो नाइट्राइल	मेथिल कार्बिल एमीन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$	ऐथिल आयसो सायनाइड	प्रोपिओन आयसो नाइट्राइल	ऐथिल कार्बिल ऐमीन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$	n-प्रोपिल आयसो सायनाइड	n-ब्युटिरो आयसो नाइट्राइल	n-प्रोपिल कार्बिल एमीन
$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{NC}$	आयसो प्रोपिल आयसो सायनाइड	आयसो ब्युटिरो आयसो नाइट्राइल	आयसो प्रोपिल कार्बिल एमीन

13.3.2 सायनाइड एवं आयसो सायनाइड का विरचन :

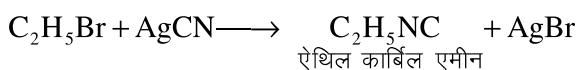
1. **एल्किल हैलाइड से—** एल्किल हैलाइड को ऐथेनॉल की अल्पमात्रा में घोलकर जलीय KCN विलयन के साथ गर्म करने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते हैं।



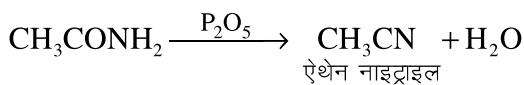
उदाहरण—



एल्किल हैलाइड को ऐथेनॉल की अल्प मात्रा में घोलकर जलीय AgCN के साथ गर्म करने पर एल्किल आयसो सायनाइड प्राप्त होते हैं।

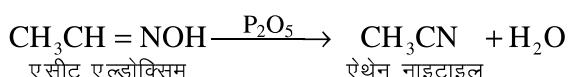


2. **एमाइड से—** अम्ल एमाइड का निर्जलीकरण फॉस्फोरस पैटाक्साइड (P_2O_5) अथवा थायोनिल क्लोराइड (SOCl_2) से करने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते हैं।

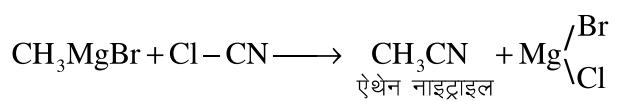


एवं $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{SO}_2 \uparrow + \text{HCl}$

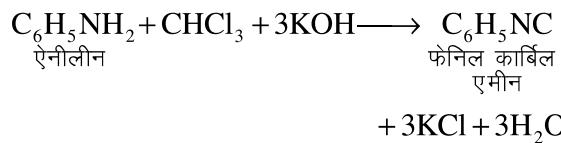
3. **एल्डोकिसम से—** एल्डोकिसम, एमाइड के क्रियात्मक समूह समावयवी होते हैं जिनका निर्जलीकरण फॉस्फोरस पैटाक्साइड (P_2O_5) से करने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते हैं।



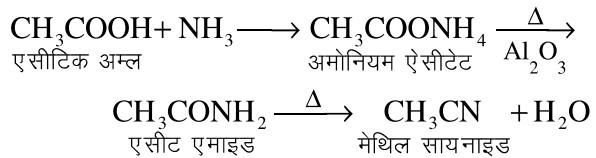
4. **ग्रीन्यार अभिकर्मक से—** ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया सायनोजन क्लोराइड से कराने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते हैं।



5. **कार्बिल एमीन परीक्षण —** प्राथमिक एमीन की क्लोरोफार्म से पोटेशियम हाइड्रोक्साइड की उपस्थिति में क्रिया कराने पर एरिल आयसोसायनाइड प्राप्त होते हैं जिनकी अरुचिकर गंध होती है।



6. **कार्बोक्सिलिक अम्ल से—** एल्किल सायनाइड को औद्योगिक स्तर पर बनाने के लिए संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा अमोनिया के मिश्रण को 500°C पर तप्त एलुमिना पर प्रवाहित किया जाता है।



13.3.3 सायनाइड एवं आयसोसायनाइड के भौतिक गुण:

(Physical properties of cyanide and Iso cyanide)

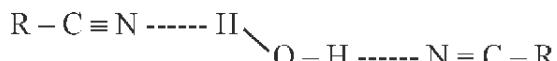
1. **भौतिक अवस्था—** निम्नतर सदस्य रंगहीन द्रव होते हैं जबकि उच्चतर सदस्य क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। एल्किल सायनाइड रुचिकर गंध युक्त यौगिक होते हैं। समान अणुभार युक्त एल्किल आयसो सायनाइड की गंध अरुचिकर होती है।
2. **क्वर्थनांक—** सायनाइड एवं आयसोसायनाइड दोनों ध्रुवीय होते हैं। उच्च द्विध्रुव आघूर्ण के कारण इन यौगिकों के मध्य प्रबल अन्तःअणुक आकर्षण बल पाया जाता है।

यद्यपि एल्किल सायनाइड का क्वथनांक संगत समावयवी एल्किल आयसोसायनाइड से उच्च होता है।

उदाहरण— CH_3CN क्वथनांक = 355 K

CH_3NC क्वथनांक = 332 K

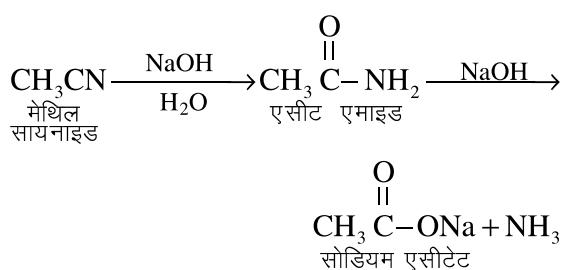
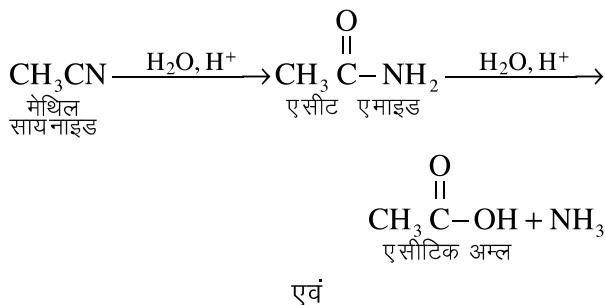
- विलेयता—** एल्किल आयसोसायनाइड की तुलना में एल्किन सायनाइड, हाइड्रोजन आबंधन निर्माण के कारण जल में अधिक विलेय होते हैं।



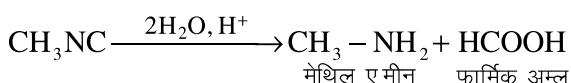
यद्यपि जल में विलेयता अणुभार में वृद्धि के साथ घटती जाती है।

13.3.4 सायनाइड एवं आयसो सायनाइड के रासायनिक गुण

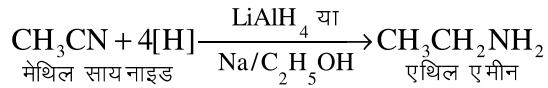
- जल अपघटन —** अम्लीय एवं क्षारीय माध्यम में आंशिक जल अपघटन पर एल्किल सायनाइड एमाइड यौगिक बनाते हैं। पूर्ण जल अपघटन पर एमाइडों से अम्लीय माध्यम में कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं क्षारीय माध्यम में कार्बोक्सिलिक अम्ल लवण प्राप्त होता है।



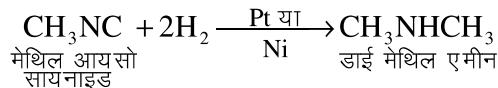
एल्किल आयसो सायनाइड, अम्लीय माध्यम में पूर्ण जल अपघटन पर प्राथमिक एमीन एवं फार्मिक अम्ल बनाते हैं।



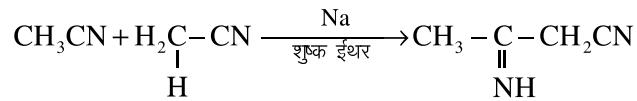
- अपचयन—** LiAlH_4 अथवा सोडियम एवं एथिल एल्कोहॉल की उपस्थिति में एल्किल सायनाइड के अपचयन से प्राथमिक एमीन का निर्माण मेंडियस अपचयन कहलाता है।



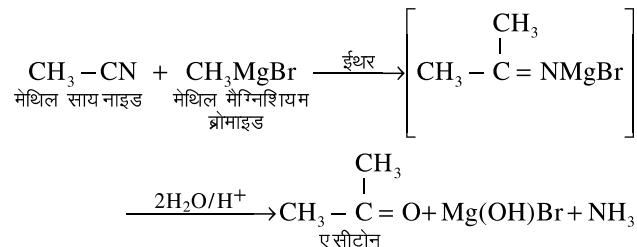
इसके विपरित Pt अथवा Ni की उपस्थिति में हाइड्रोजीनीकरण द्वारा एल्किल आयसो सायनाइड, द्वितीयक एमीन बनाते हैं।



- थार्प अभिक्रिया—** शुष्क ईथर माध्यम में सोडियम उत्प्रेरक की उपस्थिति में एल्किल सायनाइड के दो अणु संकलित होकर द्वितयाणु बनाते हैं जो इमीनों सायनाइड परिवार का सदस्य होता है।

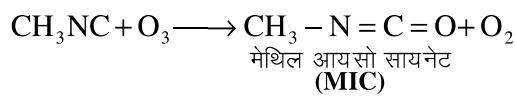
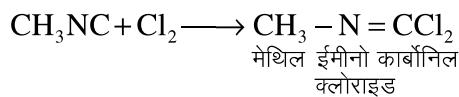


- ग्रीन्यार अभिकर्मक से—** एल्किल सायनाइड, ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया कर मध्यवर्ती इमीनों लवण बनाता है जिसके जल अपघटन द्वारा कीटोन निर्मित होता है।

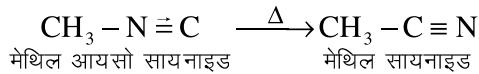


- योगात्मक अभिक्रियाएँ—** एल्किल आयसो सायनाइड, हैलोजन, सल्फर, ओजोन, मर्क्यूरिक ऑक्साइड से क्रिया कर योगात्मक यौगिक बनाते हैं।

उदाहरण—



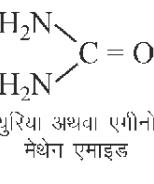
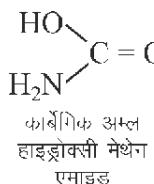
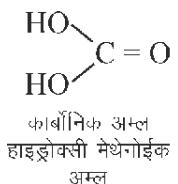
6. **समावयवीकरण—** एल्किल आयसो सायनाइड को बहुत समय तक गर्म करने पर यह अधिक स्थायी एल्किल सायनाइड में परिवर्तित हो जाता है।



भाग (द)

13.4 युरिया (Urea)

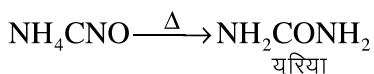
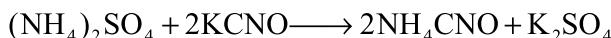
कार्बोनिक अम्ल एक अस्थायी द्विक्षारकीय अम्ल है परन्तु इसका डाइएमाइड व्युत्पन्न युरिया एक स्थायी यौगिक है।



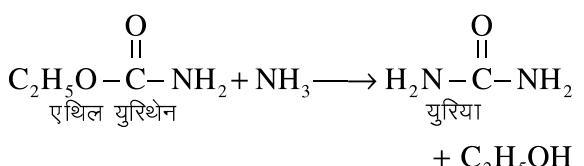
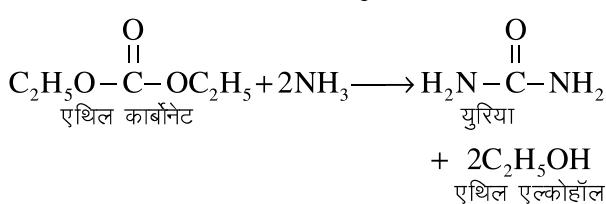
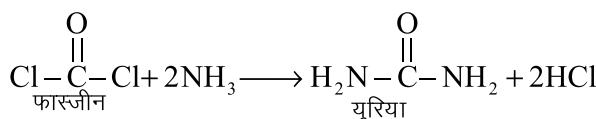
युरिया प्रथम कार्बनिक यौगिक है जिसे 1828 में व्होलर ने अकार्बनिक यौगिक से बनाया था।

13.4.1 विरचन की विधियाँ (Preparation method):

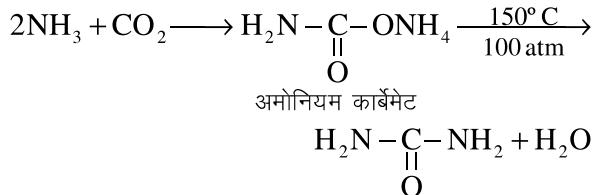
1. **व्होलर विधि—** पोटेशियम सल्फेट एवं अमोनियम सल्फेट की क्रिया पर अमोनियम सायनेट बनता है जिसके पुर्नविन्यास द्वारा युरिया प्राप्त होता है।



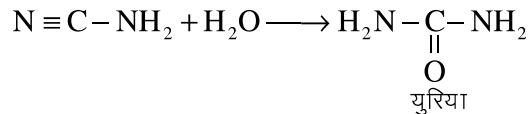
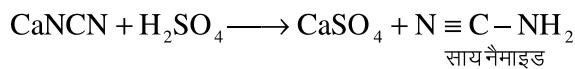
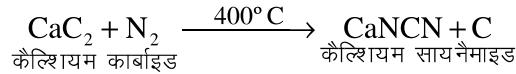
2. **प्रयोगशाला विधि—** प्रयोगशाला में द्रवित अमोनिया की क्रिया कार्बोनिल क्लोराइड अथवा एथिल कार्बोनेट अथवा एथिल युरिथेन से कराने पर युरिया प्राप्त होती है।



3. **औद्योगिक विधि—** कार्बन डाई ऑक्साइड एवं द्रवित अमोनिया की अभिक्रिया पर अमोनियम कार्बमेट बनता है जो कि उच्च दाब एवं उच्च ताप पर अपघटित होकर युरिया देता है।



4. **सायनैमाइड से—** उच्च ताप पर कैल्शियम कार्बाइड की नाइट्रोजन से क्रिया पर कैल्शियम सायनैमाइड बनता है जिसको H₂SO₄ द्वारा उदासीकरण पर सायनैमाइड प्राप्त होता है जो कि जल अपघटन पर युरिया देता है।

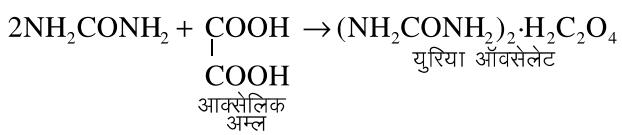
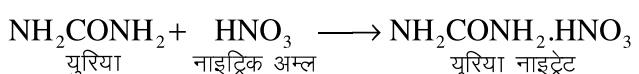
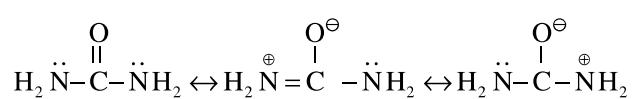


13.4.2 भौतिक गुण (Physical properties) :

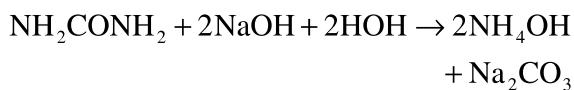
युरिया श्वेत क्रिस्टलीय ठोस यौगिक है। इसका गलनांक 132°C होता है। यह जल में आसानी से विलेय होता है एवं कार्बनिक विलायक में अविलेय होता है।

13.4.3 रासायनिक गुण (Chemical properties) :

1. **क्षारीय प्रकृति—** प्रबल अम्लों के प्रति युरिया एक दुर्बल मोनो अम्लीय क्षारक है। मोनो अम्लीय क्षारक गुण का मुख्य कारण युरिया को अनुनादी संरचना है।

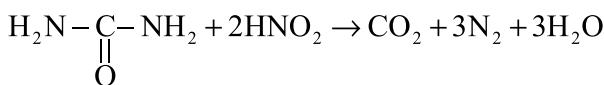


2. **जल अपघटन—** तनु अम्ल, क्षार अथवा उच्च ताप पर जल के साथ गर्म करने पर युरिया का जल अपघटन होता है।

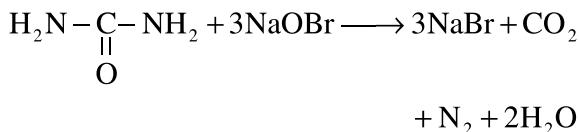


एंजाइम युरिएस की उपस्थिति में युरिया का जल अपघटन सामान्य ताप पर होता है।

- 3. नाइट्रस अम्ल से—** युरिया को नाइट्रस अम्ल से क्रिया पर यह नाइट्रोजन एवं कार्बन डाइऑक्साइड गैसों में अपघटित हो जाता है।

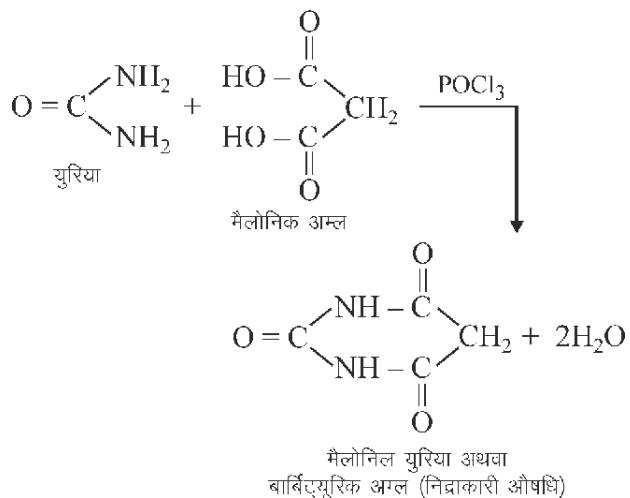
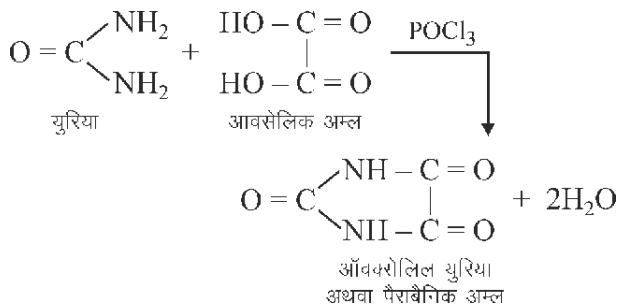


- 4. सोडियम हाइपोब्रोमाइट से—** क्षारीय हाइपोब्रोमाइट विलयन (NaOBr) की उपस्थिति में नाइट्रोजन के निष्कासन के साथ युरिया का विघटन हो जाता है।

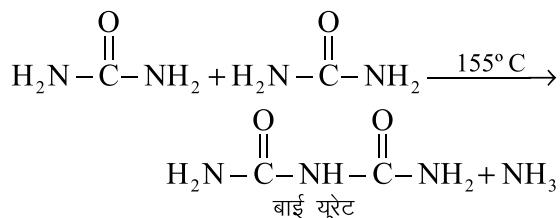


क्षारीय विलयन में CO_2 घुल जाती है अतः निष्कासित N_2 गैस का आयतन माप कर युरिया की मात्रा एवं प्रतिशतता को ज्ञात किया जा सकता है।

- 5. डाई कार्बोक्सिलिक अम्लों से—** फॉस्फोरस ऑक्सी-क्लोरोइड की उपस्थिति में डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों से अभिकृत होकर युरिया विषम चक्रीय यौगिक बनाता है।

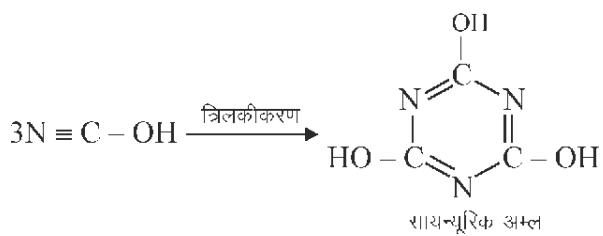
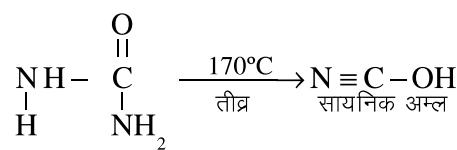


- 6. ताप का प्रभाव—** युरिया को धीमी गति से 155°C पर गर्म करने पर दो अणुओं की परस्पर क्रिया एवं अमोनिया के निष्कासन द्वारा श्वेत क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ बाईयुरेट बनता है।

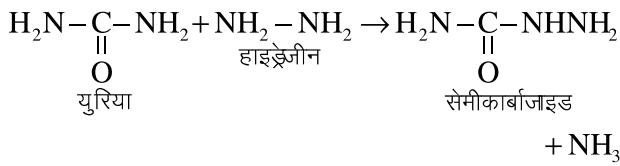


उपरोक्त क्रिया युरिया का परीक्षण है क्योंकि प्राप्त श्वेत ठोस बाईयुरेट में कॉपर सल्फेट का क्षारीय विलयन मिलाने पर बैंगनी रंग प्राप्त होता है।

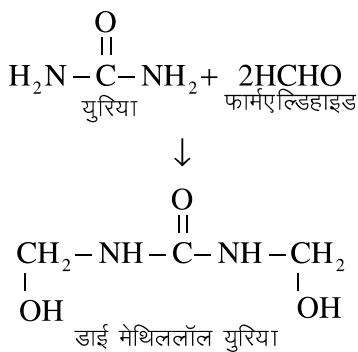
- (ii) युरिया को तीव्र गति से 170°C पर गर्म करने पर एक अणु की अन्तःक्रिया से सायनिक अम्ल निर्मित होकर त्रिलकीकरण द्वारा सायन्यूरिक अम्ल में परिवर्तित हो जाता है।



7. हाइड्रेजीन से— हाइड्रेजोन से अभिकृत होकर युरिया, सेमीकार्बाजाइड बनाता है।



8. फार्मएलिडहाइड से— अम्ल अथवा क्षार की उपस्थिति में युरिया का एक अणु फार्मएलिडहाइड के दो अणु से डाई मेथिललॉल युरिया बनाता है।

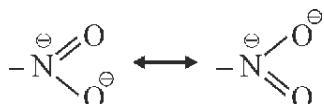


13.4.4 युरिया के उपयोग

- निद्राकारी औषधियों के निर्माण में (बार्बिट्यूरेट)
 - कृत्रिम नाइट्रोजनी खाद के रूप में
 - यूरिया-फार्मल्डीहाइड प्लास्टिक के रूप में
 - सेमीकार्बाजाइड के विरचन में
- भाग (y)

13.5 नाइट्रो यौगिक (Nitro compound)

एलिफेटिक अथवा ऐरामेटिक हाइड्रोकार्बनों के एक या अधिक H-परमाणु के नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापन पर नाइट्रो यौगिक प्राप्त होते हैं।



13.5.1 नामकरण (Nomenclature) — नाइट्रो यौगिकों को जनक हाइड्रोकार्बन के नाम से पहले नाइट्रो पूर्वलन लिखकर नाइट्रो एल्केन एवं नाइट्रो ऐरीन के रूप में इनका नाम लिखा जाता है।

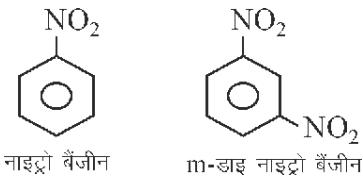
एलिफेटिक नाइट्रो यौगिक तीन प्रकार के प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°), तृतीयक (3°) होते हैं।

उदाहरण —

1° CH_3-NO_2 नाइट्रो मेथेन $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ नाइट्रो एथेन

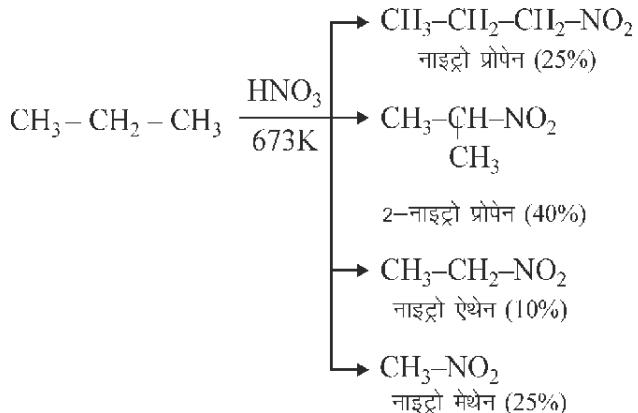
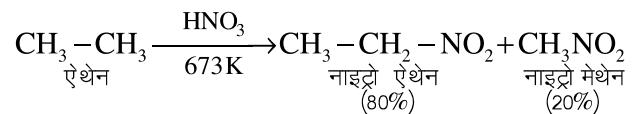
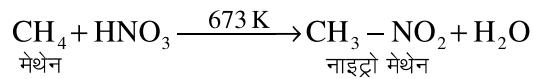
2° $\text{CH}_3-\underset{\substack{| \\ \text{NO}_2}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 2-नाइट्रो प्रोपेन

3° $\text{CH}_3-\underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{C}}-\text{NO}_2$ 2-मेथिल-2-नाइट्रो प्रोपेन

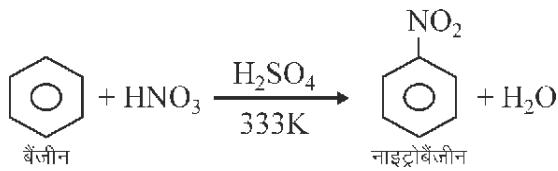


13.5.2 नाइट्रो यौगिक के विरचन की विधियाँ (Preparation method of nitrocompound)

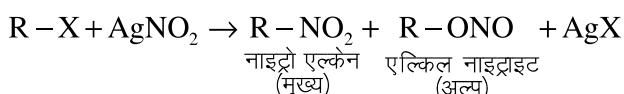
1. हाइड्रोकार्बन से— एल्केन वाष्प अवस्था में प्यूमिंग HNO_3 से 673 K ताप पर क्रिया कर विभिन्न नाइट्रो एल्केन का मिश्रण बनाता है।



नाइट्रोबैंजीन को प्रयोगशाला में प्राप्त करने के लिए बैंजीन को नाइट्रीकारक मिश्रण (सान्द्र HNO_3 + सान्द्र H_2SO_4) के साथ गर्म किया जाता है।



2. **एल्किल हैलाइड से—** एल्किल ब्रोमाइड एवं एल्किल आयोडाइड को AgNO_2 के साथ एल्कोहल में क्रिया कराने पर नाइट्रो एल्केन बनते हैं।



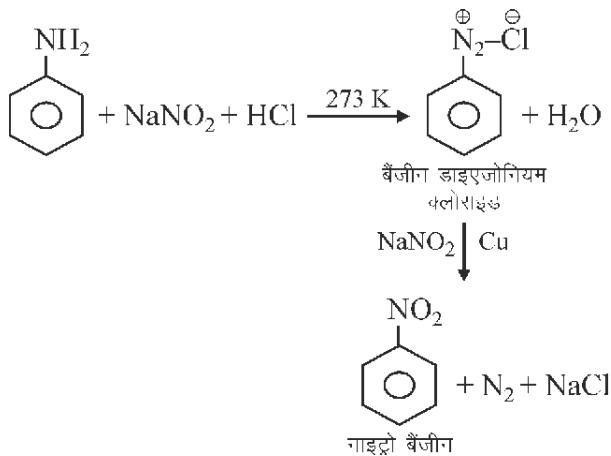
इस क्रिया में कुछ मात्रा में एल्किल नाइट्रोइट भी बनते हैं चूंकि NO_2^- आयन समूह एक उभयदंतुक नाभिक स्नेही है। यह एल्किल समूह पर N या O परमाणु द्वारा प्रहार कर सकता है।



सिल्वर नाइट्रोइट सहसंयोजक यौगिक है अतः नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी e^- युग्म प्रहार के लिए उपलब्ध है, इस कारण नाइट्रो एल्केन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

ऐरिल हैलाइड नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन क्रिया में अल्प क्रियाशील है अतः ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक इस विधि से प्राप्त नहीं होते हैं।

3. **ऐनीलीन से—** ऐनीलीन का नाइट्रस अम्ल ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) द्वारा डाइएजोनियम करके प्राप्त लवण का ताप्र चूर्ण युक्त जलीय सोडियम नाइट्रोइट से क्रिया कराने पर नाइट्रो बैंजीन प्राप्त होती है।



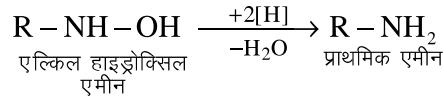
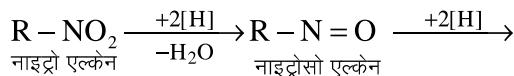
13.5.3 भौतिक गुण (Physical Properties)

- नाइट्रो एल्केन रंगहीन, मधुर गंध वाले द्रव होते हैं।
- नाइट्रो बैंजीन पीले रंग का द्रव है जिसकी कड़वे बादाम जैसी गंध है।
- नाइट्रो एल्केन जल में अल्प विलेय जबकि नाइट्रो ऐरीन जल में अविलेय है।
- द्विधुव आघूर्ण (3 से 4D) उच्च होने से इनका क्वथनांक हाइड्रोकार्बन से अधिक होता है।

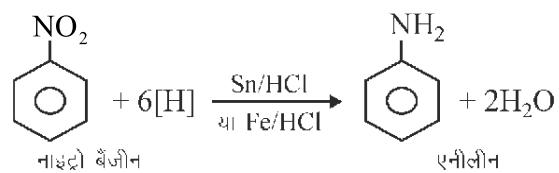
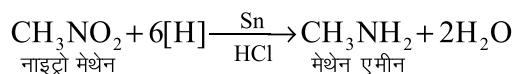
13.5.4 रासायनिक गुण (Chemical properties)

नाइट्रो एल्केन एवं नाइट्रो बैंजीन की प्रमुख रासायनिक अभिक्रियाएँ निम्नांकित हैं—

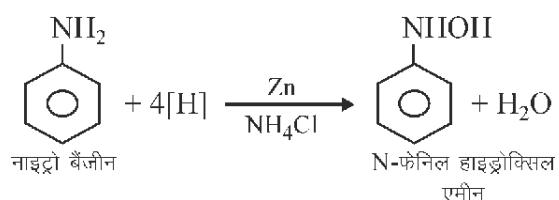
1. **अपचयन—** इसमें अपचयन विभिन्न पदों में होता है एवं प्राप्त अंतिम उत्पाद अपचायक एवं अभिक्रिया में माध्यम पर निर्भर करता है।



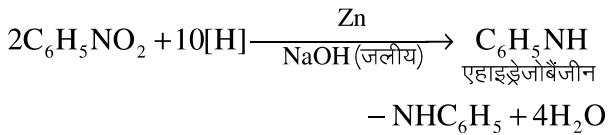
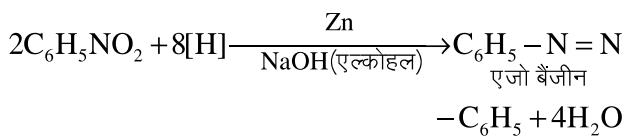
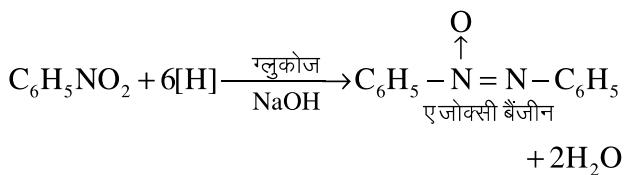
(अ) अम्लीय माध्यम



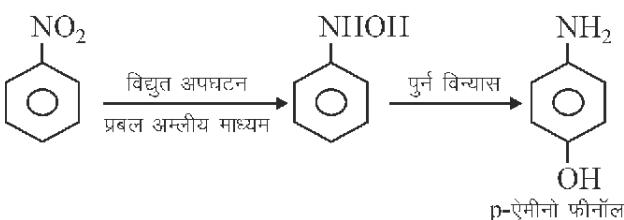
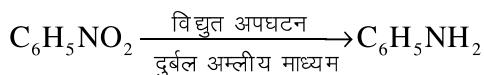
(ब) उदासीन माध्यम



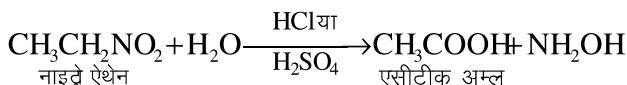
(स) क्षारीय माध्यम



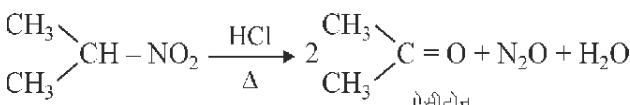
(द) विद्युत अपघटन अपचयन— विद्युत अपघटन अपचयन में नाइट्रो बैंजीन दुर्बल अम्ल या क्षार की उपस्थिति में पुर्णविन्यास किया द्वारा पैरा एमीनो फीनॉल बनाता है।



2. जल अपघटन— प्राथमिक नाइट्रो एल्केन को सान्द्र HCl या 85% H_2SO_4 के साथ गर्म किया जाए तो कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं हाइड्रोक्सिल एमीन बनते हैं।

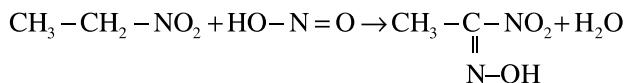


द्वितीयक नाइट्रो एल्केन उच्च ताप पर HCl के साथ कीटोन देते हैं।

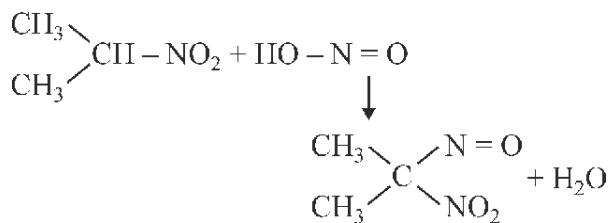


तृतीयक नाइट्रो एल्केन जल अपघटित नहीं होते हैं।

3. नाइट्रस अम्ल से— α -H युक्त प्राथमिक नाइट्रो एल्केन, HNO_2 के साथ क्रिया कर नाइट्रोलिक अम्ल बनाते हैं जो क्षार और जल में विलेय होकर लाल रंग का विलयन बनाते हैं।

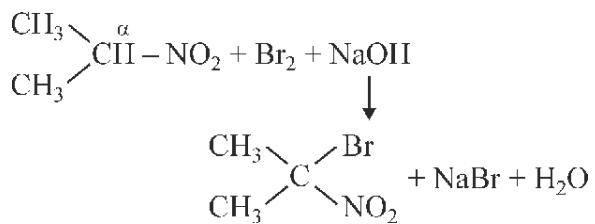
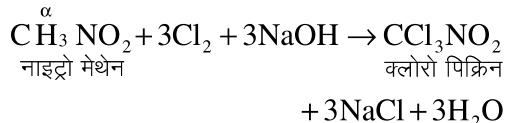


α -H युक्त द्वितीयक नाइट्रो एल्केन, HNO_2 के साथ क्रिया कर स्यूडो नाइट्रॉल बनाते हैं जिसका नीला रंग होता है और ये क्षार में अविलेय होता है।



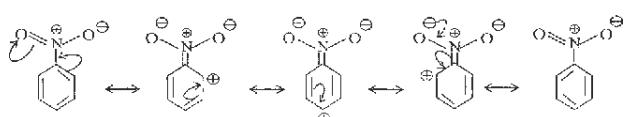
α -H की अनुपस्थिति से तृतीयक नाइट्रो एल्केन, HNO_2 से क्रिया नहीं करते हैं।

4. हैलोजीनीकरण— α -H युक्त प्राथमिक एवं द्वितीयक नाइट्रो एल्केन NaOH की उपस्थिति में हैलोजन से क्रिया करते हैं।



13.5.5 नाइट्रो बैंजीन की वलय प्रतिस्थापी अभिक्रियाएँ

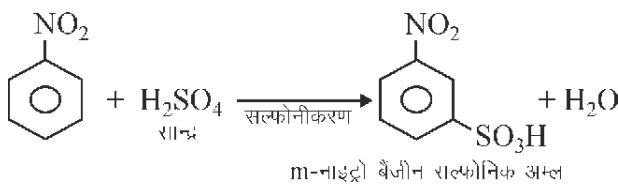
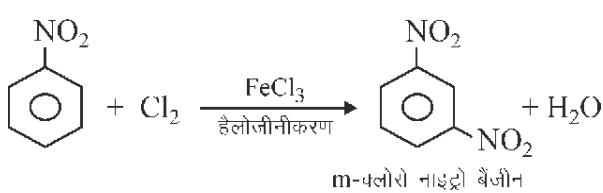
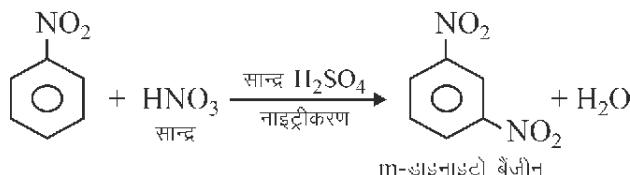
(अ) इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापी अभिक्रियाएँ (Electrophilic substitution reactions)— नाइट्रो बैंजीन में उपस्थित नाइट्रो समूह मेटा निर्देशी एवं विसक्रयणकारी समूह है। इसे हम निम्न अनुनादी संरचनाओं के आधार पर समझा सकते हैं।



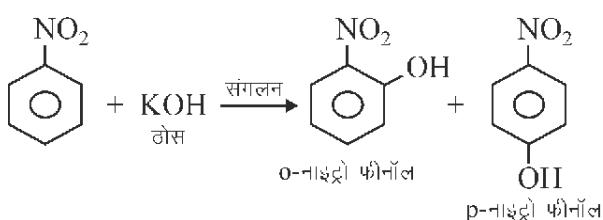
NO_2 समूह के $-I$ प्रभाव व $-M$ प्रभाव के कारण वलय की स्थितियों पर e^- घनत्व में कमी आ जाती है इसलिए यह इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापी अभिक्रियाओं के प्रति कम क्रियाशील हो जाता है। मेटा स्थान पर इलेक्ट्रॉन घनत्व आर्थी एवं पैरा

स्थिति की तुलना में अधिक होने से आने वाला इलेक्ट्रॉन स्नेही समूह मैटा स्थिति पर प्रतिस्थापित होता है।

उदाहरण—



(b) **नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Nucleophilic substitution reactions)**— उपरोक्त अनुनादी संरचनाओं में ऑर्थो एवं पैरा स्थिति पर घनावेश उपरिथित है अतः प्रबल क्षार (ठोस KOH) की उपस्थिति में नाभिक स्नेही, नाइट्रो बैंजीन में आर्थो एवं पैरा स्थिति पर योग करता है।



अभ्यास प्रश्न

(I) बहुचयनात्मक प्रश्न :

- निम्नांकित में से सर्वाधिक क्षारीय है—
(अ) CH3NH2 (ब) (CH3)2NH
(स) (CH3)3N (द) C6H5NH2
- हिंसबर्ग अभिकर्मक है—
(अ) बैंजीन सल्फोनिल क्लोराइड
(ब) बैंजीन सल्फोनिक अम्ल

(स) बैंजीन सल्फोन एमाइड

(द) फेनिल आयसोसायनाइड

3. C3H9N प्रदर्शित नहीं करता है—

(अ) प्राथमिक एमीन (ब) चतुष्क लवण

(स) तृतीयक एमीन (द) द्वितीयक एमीन

4. एल्किल एमीन में N-परमाणु की संकरित अवस्था है—

(अ) sp^2 (ब) sp^3

(स) sp (द) sp^3d

5. सरसों के तेल जैसी गंध वाले यौगिक का सूत्र है—

(अ) RCN (ब) RNC

(स) RNCO (द) RNCS

6. क्लोरो प्रिक्रीन का सूत्र है—

(अ) C(NO2)Cl3 (ब) CCl(NO2)3

(स) C(NO2)2Cl2 (द) कोई नहीं

7. बैंजीन के नाइट्रीकरण में नाइट्रो बैंजीन प्राप्त होती है।

जहां HNO3 एवं H2SO4 क्रिया में भाग लेते हैं। यहाँ HNO3 व्यवहार करता है।

(अ) क्षार के समान (ब) अम्ल के समान

(स) अपचायक (द) उत्प्रेरक समान

8. बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड X से अभिक्रिया कर एक रंजक देता है अभिकारक X है—

(अ) C2H5OH (ब) C6H6

(स) C6H5NH2 (द) H2O

9. एसीटोनाइट्राइल का सूत्र है—

(अ) CH3CN (ब) CH3COCN

(स) CH3CH2CN (द) CN-CH2-COOH

10. मेथेन एमीन की टिल्डेन अभिकर्मक से क्रिया पर मुख्य उत्पाद का सूत्र है—

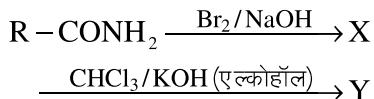
(अ) CH3OH (ब) CH3CHO

(स) CH3Cl (द) CH3COOH

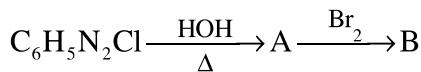
(II) अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :

- क्या करण है कि ऐरामेटिक डाइऐजोनियम लवण एलिफैटिक डाइऐजोनियम लवण की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं?

- एल्केन एमीन अमोनिया से प्रबल क्षारक है। कारण दीजिए।
- निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुक्रम में X तथा Y को पहचानिए।



- निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में A तथा B को पहचानिए।



- डाइमेथिल ऐमीन मेथिल ऐमीन से प्रबल क्षार है। कारण दीजिए।
- वाइनिल साइनाइड का संरचनात्मक सूत्र एवं IUPAC नाम लिखिए।
- मैंडियस अपचयन अभिक्रिया समीकरण लिखिए।
- एनीलिन से फेनिल आयसो सायनाइड प्राप्त करने की अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।
- ऐथेन ऐमीन से ऐथेनॉल प्राप्त करने की अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।
- युरिया का संरचनात्मक सूत्र बनाइए एवं IUPAC नाम लिखिए।
- नाइट्रोबैंजीन का $\text{Zn} + \text{HCl}$ की उपस्थिति में अपचयन पर अभिक्रिया समीकरण लिखिए।
- निम्नांकित अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए।



- ऐथेन ऐमीन की क्षारीय प्रकृति दर्शाने वाला एक समीकरण लिखिए।
- प्राथमिक ऐमीन का क्वथनांक, तृतीयक ऐमीन से अधिक है, क्यों?

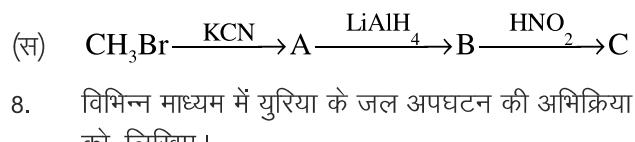
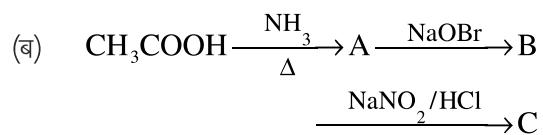
उत्तर— 1. (ब) 2. (अ) 3. (ब) 4. (ब) 5. (द)
6. (अ) 7. (अ) 8. (स) 9. (अ) 10. (स)

(III) लघुत्तरात्मक प्रश्न :

- युरिया का बाइयूरेट परीक्षण क्या है? रासायनिक समीकरण सहित दीजिए।
- युरिया की निम्न के साथ अभिक्रिया दीजिए।
(अ) फार्मलिडहाइड (ब) हाइड्रोजीन
(स) मैलोनिक अम्ल
- निम्नांकित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए। अपने उत्तर का कारण भी दीजिए।



- नाइट्रोबैंजीन के अपचयन की अभिक्रियाओं के संतुलित समीकरण दीजिए—
(अ) क्षारीय माध्यम में
(ब) उदासीन माध्यम में
- ऐलीफैटिक ऐमीनों को क्षारकता के बढ़ते क्रम में लिखिए एवं क्षारीयता पर टिप्पणी लिखिए।
- संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए। (अभिक्रिया सहित)
(अ) हाफमॉन ब्रोमाएमाइड अभिक्रिया
(ब) युरिया का दुर्बल मोनो अम्लीय क्षारक व्यवहार
- निम्न अभिक्रियाओं में A, B तथा C की संरचना दीजिए।



□□□