

ऐमीन

परिचय

ऐमीन, अमोनिया (NH_3) के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को ऐल्किल या ऐरिल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित करने पर बनने वाले कार्बनिक यौगिकों का एक महत्वपूर्ण वर्ग है।

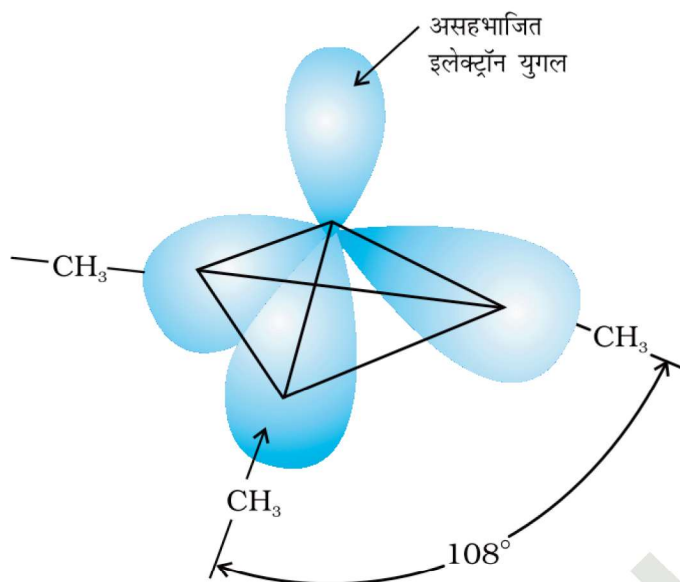
ये प्रकृति में प्रोटीन, विटामिन, ऐल्केलॉइड और हॉर्मोन में पाए जाते हैं।

इनका व्यावसायिक उपयोग औषधियों, रंजकों और बहुलकों के संश्लेषण में मध्यवर्ती के रूप में होता है।

ऐमीनों की संरचना (Structure of Amines)

- अमोनिया की तरह, ऐमीन में नाइट्रोजन परमाणु त्रिसंयोजी होता है और उस पर एक असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल (lone pair) होता है।
- ऐमीन में नाइट्रोजन के कक्षक sp^3 संकरित होते हैं और इसकी आकृति पिरैमिडी (pyramidal) होती है।
- असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल की उपस्थिति के कारण, $C-N-E$ (जहाँ $E = C$ या H) आबंध कोण चतुष्फलकीय कोण (109.5°) से कुछ कम होता है।

- उदाहरण: ट्राइमेथिलऐमीन $[(CH_3)_3 N]$ में यह कोण 108° होता है।



ऐमीनों का वर्गीकरण (Classification of Amines)

अमोनिया से प्रतिस्थापित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर ऐमीनों को तीन वर्गों में बांटा गया है:

प्राथमिक (1°) ऐमीन:

जब अमोनिया का एक हाइड्रोजन परमाणु एक ऐल्किल (R) या ऐरिल (Ar) समूह से प्रतिस्थापित होता है।

- सामान्य सूत्र: $R-NH_2$ या $Ar-NH_2$
- उदाहरण: CH_3-NH_2 (मेथिलऐमीन), $C_6H_5-NH_2$ (ऐनिलीन)

द्वितीयक (2°) ऐमीन:

जब अमोनिया के दो हाइड्रोजन परमाणु दो ऐल्किल या ऐरिल समूहों (समान या भिन्न) से प्रतिस्थापित होते हैं।

- सामान्य सूत्र: R_2NH या $R-NH-R'$

- उदाहरण: $(CH_3)_2NH$ (डाइमेथिलऐमीन), $CH_3-NH-C_2H_5$ (एथिलमेथिलऐमीन)

तृतीयक (3°) ऐमीन:

जब अमोनिया के तीनों हाइड्रोजन परमाणु तीन ऐल्किल या ऐरिल समूहों (समान या भिन्न) से प्रतिस्थापित होते हैं।

- सामान्य सूत्र: R_3N
- उदाहरण: $(CH_3)_3N$ (ट्राइमेथिलऐमीन)

सरल ऐमीन: यदि सभी ऐल्किल या ऐरिल समूह समान हों।

मिश्रित ऐमीन: यदि ऐल्किल या ऐरिल समूह भिन्न हों।

नामपद्धति (Nomenclature)

सामान्य पद्धति

- ऐलिफैटिक ऐमीन का नाम "ऐल्किलऐमीन" के रूप में लिखा जाता है।
- उदाहरण: $C_2H_5NH_2$ (एथिलऐमीन), $(CH_3)_2NH$ (डाइमेथिलऐमीन), $(C_2H_5)_3N$ (ट्राइएथिलऐमीन)।

IUPAC पद्धति

- ऐमीनों का नाम "ऐल्केनेमीन" (Alkanamine) के रूप में होता है, जिसमें ऐल्केन के अंत से 'e' हटाकर 'amine' जोड़ा जाता है।

- द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों में, सबसे बड़े ऐल्किल समूह को जनक श्रृंखला माना जाता है और छोटे समूहों को 'N-' के साथ प्रतिस्थापी के रूप में लिखा जाता है।

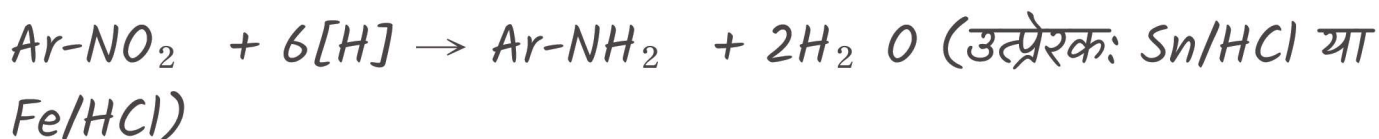
यौगिक	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$CH_3 - CH_2 - NH_2$	एथिलऐमीन	एथेनेमीन
$CH_3 - NH - CH_3$	डाइमेथिलऐमीन	N-मेथिलमेथेनेमीन
$(CH_3 CH_2)_3 N$	ट्राईएथिलऐमीन	N,N-डाइएथिलएथेनेमीन
$C_6H_5 - NH_2$	ऐनिलीन	बेन्जीनेमीन (ऐनिलीन भी स्वीकार्य)
$H_2 N - (CH_2)_6 - NH_2$	-	हेक्सेन-1, 6-डाइऐमीन

ऐमीनों का विरचन (Preparation of Amines)

1. नाइट्रो यौगिकों का अपचयन

नाइट्रो यौगिकों को सूक्ष्म विभाजित निकेल (Ni), पैलेडियम (Pd) या प्लैटिनम (Pt) की उपस्थिति में हाइड्रोजन गैस द्वारा या अम्लीय माध्यम में धातुओं (Sn+HCl या Fe+HCl) द्वारा अपचित करके ऐमीन बनाए जाते हैं।

• अभिक्रिया:



महत्वपूर्ण बिंदु: लोहे और HCl द्वारा अपचयन को वरीयता दी जाती है क्योंकि अभिक्रिया में बना FeCl_2 जलअपघटित होकर पुनः HCl बनाता है, जिससे अम्ल की कम मात्रा की आवश्यकता होती है।

2. ऐल्किल हैलाइडों का अमोनीअपघटन (Ammonolysis)

ऐल्किल हैलाइड की ऐथेनॉलिक अमोनिया विलयन के साथ अभिक्रिया कराने पर प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक ऐमीन और चतुष्क अमोनियम लवण का मिश्रण प्राप्त होता है।

● अभिक्रिया:



- **असुविधा:** इस विधि से शुद्ध ऐमीन बनाना कठिन है। यदि अमोनिया आधिक्य में ली जाए तो प्राथमिक ऐमीन मुख्य उत्पाद होता है।

3. नाइट्राइलों का अपचयन

नाइट्राइल (सायनाइड) लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड (LiAlH_4) या उत्प्रेरकी हाइड्रोजनन (H_2 / Ni) द्वारा अपचित होकर प्राथमिक ऐमीन बनाते हैं।

- **अभिक्रिया:** $\text{R-C}\equiv\text{N} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-NH}_2$ (उत्प्रेरक: Ni)

- **उपयोग:** यह अभिक्रिया कार्बन श्रृंखला में एक कार्बन बढ़ाने (आरोहण) के लिए उपयोगी है।

4. ऐमाइडों का अपचयन

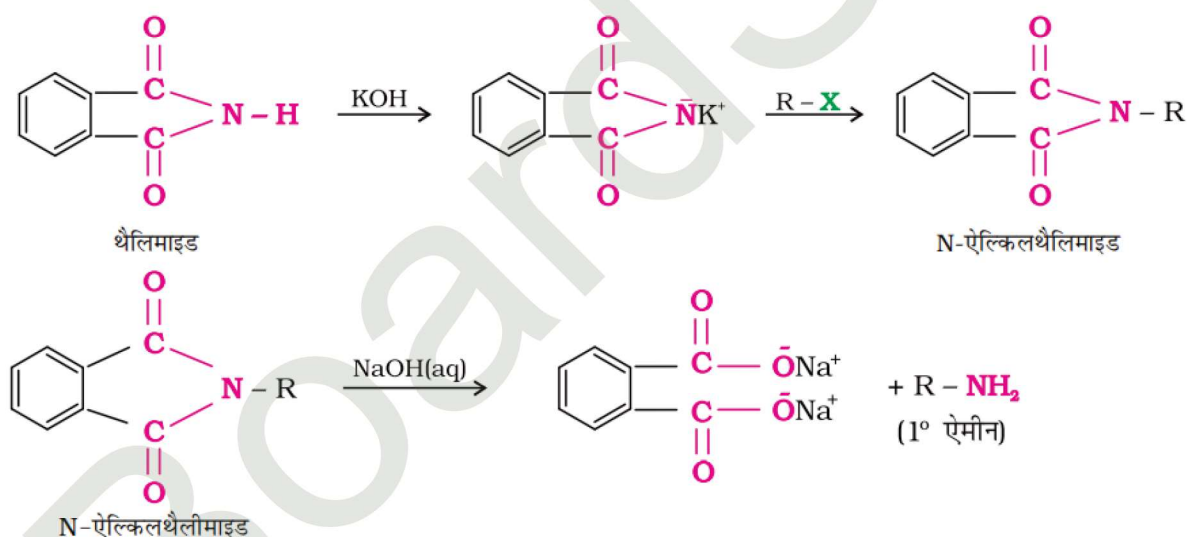
ऐमाइड, LiAlH_4 द्वारा अपचित होकर ऐमीन देते हैं।

- अभिक्रिया: $\text{R-CO-NH}_2 \rightarrow \text{R-CH}_2\text{-NH}_2$ (उत्प्रेरक: $\text{LiAlH}_4 / \text{H}_2 \text{ O}$)

5. गैब्रिएल थैलिमाइड संश्लेषण

यह विधि शुद्ध प्राथमिक (1°) ऐमीन बनाने के लिए उत्तम है।

- थैलिमाइड, ऐथेनॉलिक KOH से अभिक्रिया कर पोटैशियम थैलिमाइड बनाता है।
- यह ऐल्किल हैलाइड (R-X) से अभिक्रिया कर N-ऐल्किलथैलिमाइड बनाता है।
- इसके क्षारीय जलअपघटन से शुद्ध प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होता है।



- सीमा:** इस विधि से ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन (जैसे ऐनिलीन) नहीं बनाए जा सकते क्योंकि ऐरिल हैलाइड नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया आसानी से नहीं देते।

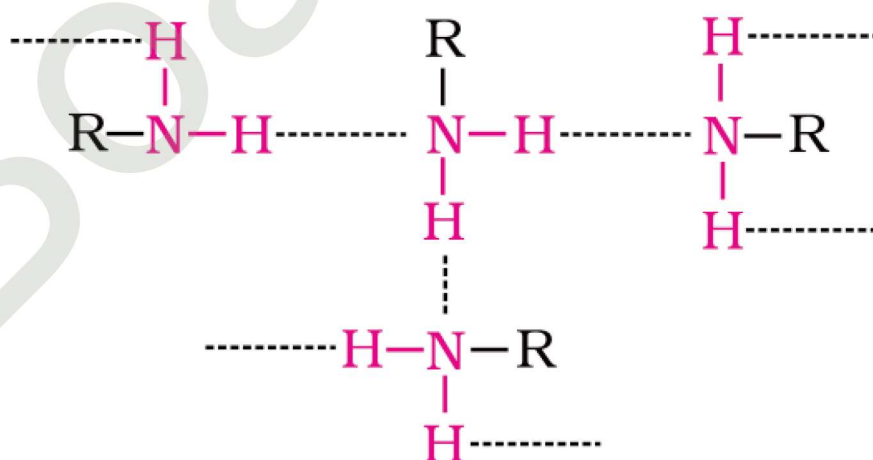
6. हॉफमान ब्रोमामाइड निम्नीकरण अभिक्रिया

जब किसी ऐमाइड को ब्रोमीन और जलीय या ऐथेनॉलिक NaOH विलयन के साथ गर्म किया जाता है, तो एक प्राथमिक ऐमीन बनता है जिसमें ऐमाइड से एक कार्बन कम होता है।

- अभिक्रिया: $R-CO-NH_2 + Br_2 + 4NaOH \rightarrow R-NH_2 + Na_2CO_3 + 2NaBr + 2H_2O$
- उपयोग: यह अभिक्रिया कार्बन श्रृंखला में एक कार्बन कम करने (अवरोहण) के लिए उपयोगी है।

भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

- गंध: निम्नतर ऐलिफैटिक ऐमीन मछली जैसी गंध वाली गैसों हैं।
- अवस्था: 3 या अधिक कार्बन वाले ऐमीन द्रव तथा उच्चतर ऐमीन ठोस होते हैं।
- रंग: ऐनिलीन तथा अन्य ऐरिलऐमीन सामान्यतः रंगहीन होते हैं, परन्तु हवा में ऑक्सीकृत होकर रंगीन हो जाते हैं।
- विलेयता:
 - निम्नतर ऐमीन जल में विलेय हैं क्योंकि वे जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकते हैं।



- अणुभार बढ़ने के साथ जलविरागी ऐल्किल भाग बढ़ता है, जिससे विलेयता घटती है।

● क्वथनांक:

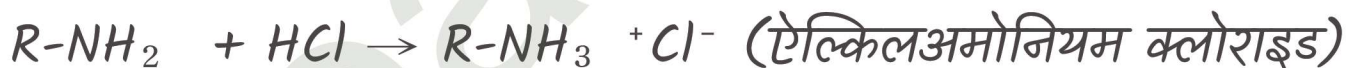
- ऐमीनों के क्वथनांक लगभग समान अणुभार वाले ऐल्केनों से अधिक होते हैं क्योंकि ऐमीनों में अंतराआण्विक हाइड्रोजन आबंधन होता है।
- **क्वथनांक का क्रम:** प्राथमिक (1°) > द्वितीयक (2°) > तृतीयक (3°), क्योंकि प्राथमिक ऐमीन में दो, द्वितीयक में एक और तृतीयक में कोई हाइड्रोजन परमाणु नाइट्रोजन से नहीं जुड़ा होता है, जिससे हाइड्रोजन आबंधन की प्रबलता घटती है।
- ऐल्कोहॉल के क्वथनांक समान अणुभार वाले ऐमीनों से अधिक होते हैं क्योंकि ऑक्सीजन की विद्युतऋणात्मकता नाइट्रोजन से अधिक होती है, जिससे ऐल्कोहॉल में प्रबल H-आबंध बनते हैं।

रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical Reactions)

1. ऐमीनों का क्षारकीय गुण (Basic Character of Amines)

- नाइट्रोजन पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युगल के कारण ऐमीन लूईस क्षारक की तरह व्यवहार करते हैं।

- वे अम्लों से अभिक्रिया करके लवण बनाते हैं।



● क्षारकीय प्रबलता:

- **ऐल्केनेमीन बनाम अमोनिया:** ऐल्किल समूहों के +I प्रभाव (इलेक्ट्रॉन दाता प्रभाव) के कारण नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है, जिससे ऐल्केनेमीन अमोनिया से प्रबल क्षारक होते हैं।
- **जलीय विलयन में क्रम:** क्षारकीयता केवल +I प्रभाव पर ही नहीं, बल्कि विलायकयोजन प्रभाव और त्रिविम बाधा पर भी निर्भर करती है।

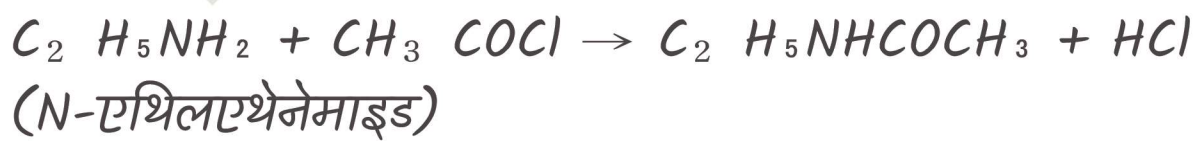
- मेथिल समूह के लिए: $(CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > (CH_3)_3N > NH_3$
- एथिल समूह के लिए: $(C_2H_5)_2NH > (C_2H_5)_3N > C_2H_5NH_2 > NH_3$

- **ऐरिलऐमीन बनाम अमोनिया:** ऐनिलीन में, $-NH_2$ समूह का एकाकी इलेक्ट्रॉन युगल बेन्जीन वलय के साथ अनुनाद में भाग लेता है, जिससे यह प्रोटॉन के लिए कम उपलब्ध होता है। इसलिए, ऐरिलऐमीन अमोनिया से दुर्बल क्षारक होते हैं।
- **प्रतिस्थापियों का प्रभाव:** इलेक्ट्रॉन दाता समूह (जैसे $-CH_3$, $-OCH_3$) क्षारकीय प्रबलता बढ़ाते हैं, जबकि इलेक्ट्रॉन ग्राही समूह (जैसे $-NO_2$, $-X$) क्षारकीय प्रबलता घटाते हैं।

2. ऐसिलन (Acylation)

प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीन, ऐसिड क्लोराइड या ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया करके ऐमाइड बनाते हैं।

● अभिक्रिया:



- यह अभिक्रिया प्रबल क्षारक (जैसे पिरिडीन) की उपस्थिति में होती है जो बने हुए HCl को उदासीन कर देता है।

- **बेन्ज़ॉयलन:** जब अभिक्रिया बेन्ज़ॉयल क्लोराइड (C_6H_5COCl) से होती है।

3. कार्बिलऐमीन अभिक्रिया (आइसोसायनाइड परीक्षण)

- केवल प्राथमिक (1°) ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक ऐमीन यह अभिक्रिया देते हैं।
- जब प्राथमिक ऐमीन को क्लोरोफॉर्म ($CHCl_3$) और ऐल्कोहॉलिक KOH के साथ गर्म किया जाता है, तो तीव्र दुर्गंध वाला पदार्थ आइसोसायनाइड (कार्बिलऐमीन) बनता है।



- **उपयोग:** यह प्राथमिक ऐमीनों के परीक्षण के लिए उपयोग होता है। द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन यह अभिक्रिया नहीं देते।

4. नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया (HNO_2)

- **प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन:** नाइट्रस अम्ल ($NaNO_2 + HCl$) से अभिक्रिया कर अस्थायी डाइऐज़ोनियम लवण बनाती है, जो विघटित होकर ऐल्कोहॉल बनाता है और नाइट्रोजन गैस निकलती है।

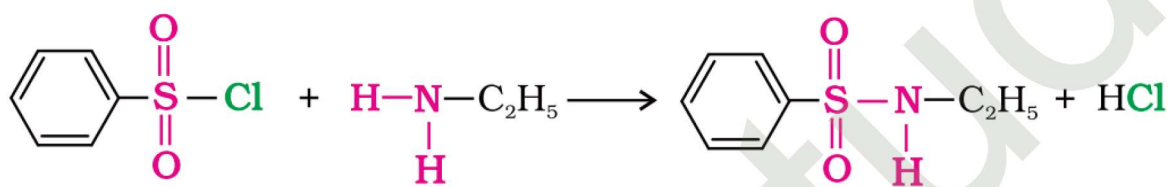


- **प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन:** $273-278\text{ K}$ (ठंडे में) पर नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया कर स्थायी बेन्जीनडाइऐज़ोनियम लवण बनाती है।



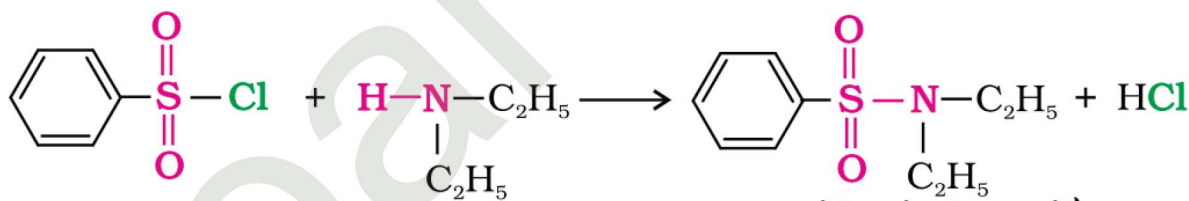
5. हिन्सबर्ग अभिकर्मक से अभिक्रिया

- हिन्सबर्ग अभिकर्मक: बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड ($C_6H_5SO_2Cl$)
- उपयोग: प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐमीनों में विभेद करने के लिए
 - प्राथमिक ऐमीन: अभिक्रिया करके सल्फोनेमाइड बनाता है जो क्षार (KOH) में विलेय होता है।



N-एथिलबेन्जीनसल्फोनेमाइड
(क्षार में विलेय)

-
- द्वितीयक ऐमीन: अभिक्रिया करके सल्फोनेमाइड बनाता है जो क्षार में अविलेय होता है।



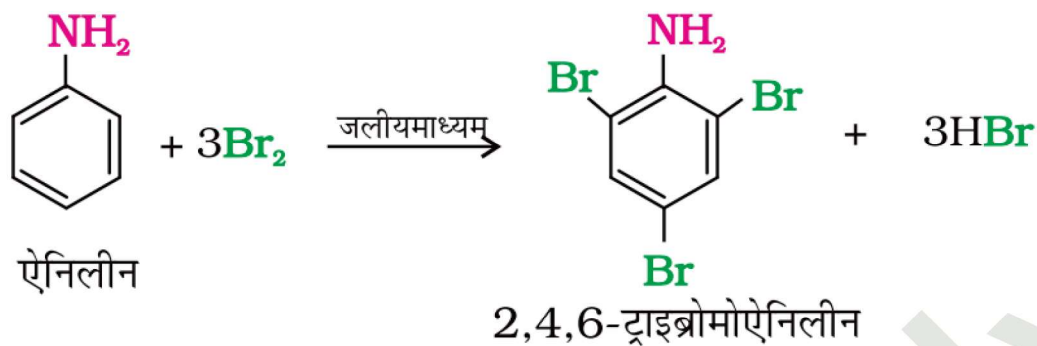
N,N-डाइएथिलबेन्जीनसल्फोनेमाइड

- तृतीयक ऐमीन: अभिक्रिया नहीं करती है।

6. इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन (केवल ऐरोमैटिक ऐमीनों में)

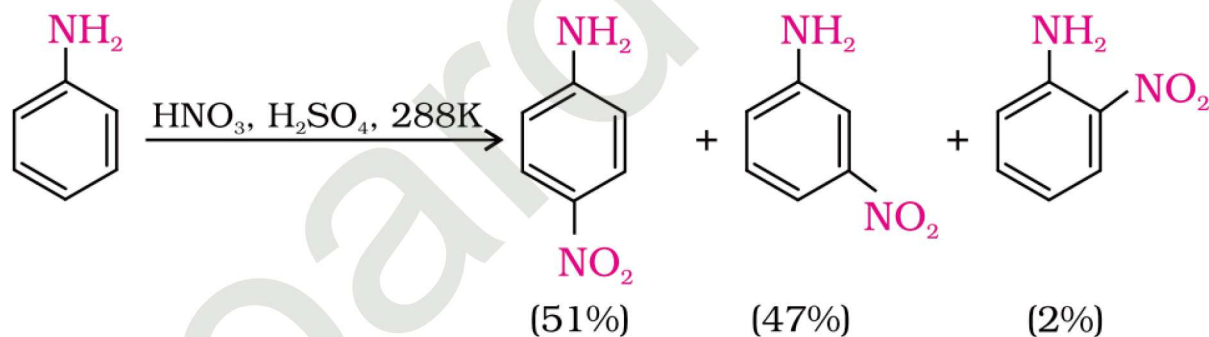
- $-NH_2$ समूह एक शक्तिशाली सक्रियक और ऑर्थो-पैरा निर्देशक समूह है।

- **ब्रोमीनन:** ऐनिलीन, ब्रोमीन जल से अभिक्रिया कर 2,4,6-ट्राइब्रोमोऐनिलीन का सफेद अवक्षेप देता है।

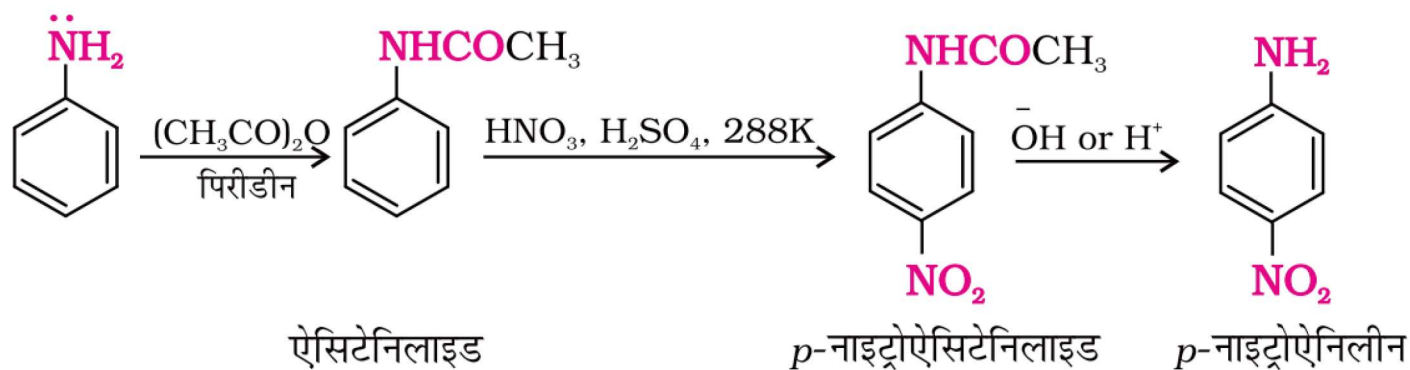


● नाइट्रोकरण:

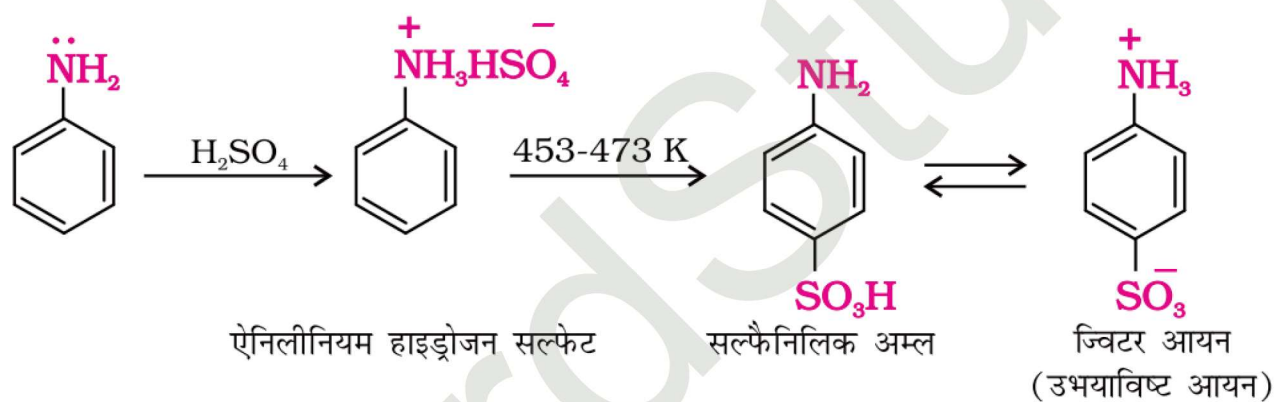
- ऐनिलीन का सीधा नाइट्रोकरण (सांद्र HNO₃ + सांद्र H₂SO₄) करने पर ऑर्थो, पैरा और मेटा-नाइट्रोऐनिलीन का भी मिश्रण प्राप्त होता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि अम्लीय माध्यम में ऐनिलीन प्रोटॉनित होकर ऐनिलीनियम आयन (NH₃⁺) बनाती है, जो एक मेटा-निर्देशक समूह है।



- पैरा-उत्पाद को मुख्य बनाने के लिए, पहले -NH₂ समूह का एसिलन द्वारा परिरक्षण किया जाता है, फिर नाइट्रोकरण और अंत में जल-अपघटन किया जाता है।



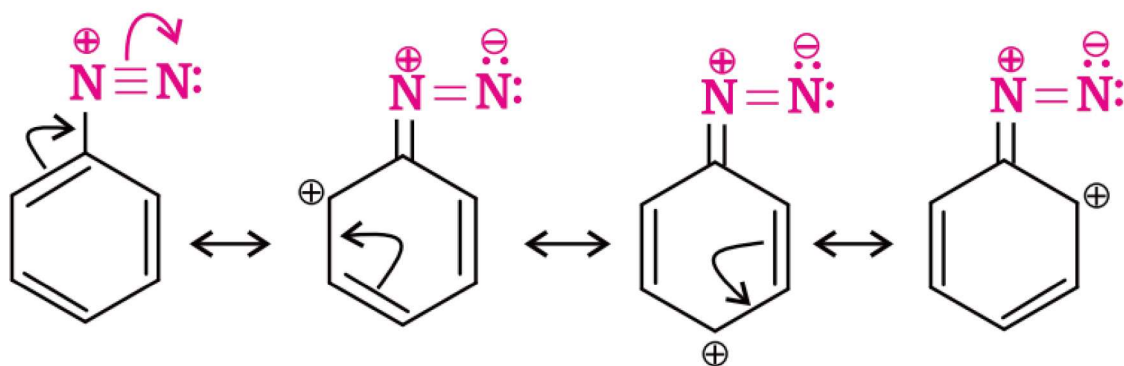
- **सल्फोनेशन:** ऐनिलीन, सांद्र H_2SO_4 से अभिक्रिया कर सल्फैनिलिक अम्ल (p -ऐमीनोबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल) बनाती है, जो एक ज्विटर आयन (zwitterion) के रूप में मौजूद होता है।



- **फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया:** ऐनिलीन यह अभिक्रिया नहीं देती क्योंकि यह लूईस अम्ल उत्प्रेरक (AlCl_3) के साथ लवण बना लेती है, जिससे नाइट्रोजन पर धनावेश आ जाता है और वलय निष्क्रिय हो जाता है।

डाइऐज़ोनियम लवण (Diazonium Salts)

- **सामान्य सूत्र:** $\text{Ar-N}_2^+ \text{X}^-$ (जहाँ Ar = ऐरिल समूह, $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, HSO_4^- , BF_4^- आदि)
- **नामकरण:** बेन्जीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$)



विश्चन (डाइऐज़ोकरण)

ऐनिलीन की अभिक्रिया सोडियम नाइट्राइट (NaNO_2) और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (HCl) के साथ $273-278 \text{ K}$ ($0-5^\circ\text{C}$) पर कराने से बेन्जीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड बनता है।



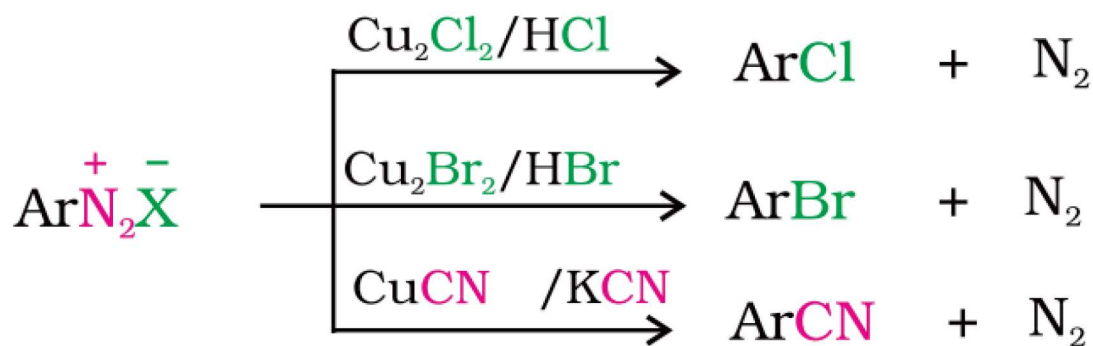
रासायनिक अभिक्रियाएँ

डाइऐज़ोनियम लवण संश्लेषित कार्बनिक रसायन में बहुत उपयोगी मध्यवर्ती हैं।

1. नाइट्रोजन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

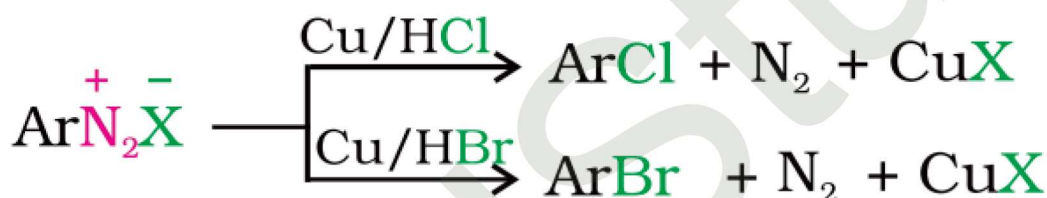
सैन्डमायर अभिक्रिया:

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2/\text{HCl}$, $\text{Cu}_2\text{Br}_2/\text{HBr}$ या CuCN/KCN का उपयोग करके $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ या $-\text{CN}$ समूह को वलय में जोड़ा जाता है।



गाटरमान अभिक्रिया:

कॉपर चूर्ण और संगत हैलोजन अम्ल (Cu/HCl या Cu/HBr) का उपयोग करके $-\text{Cl}$ या $-\text{Br}$ जोड़ा जाता है।



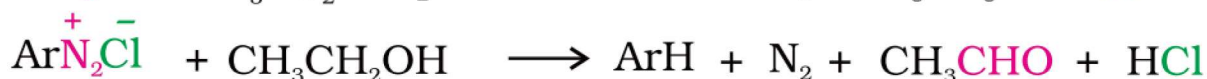
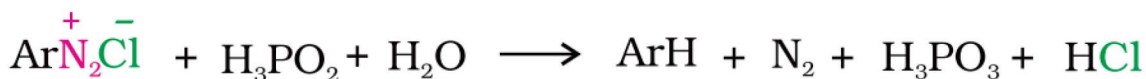
आयोडाइड द्वारा प्रतिस्थापन:

KI विलयन के साथ गर्म करने पर आयोडोबेन्जीन बनती है।



H द्वारा प्रतिस्थापन (अपचयन):

हाइपोफॉस्फोरस अम्ल (H_3PO_2) या एथेनॉल के साथ अभिक्रिया कराने पर बेन्जीन बनती है।



हाइड्रॉक्सिल समूह (-OH) द्वारा प्रतिस्थापन:

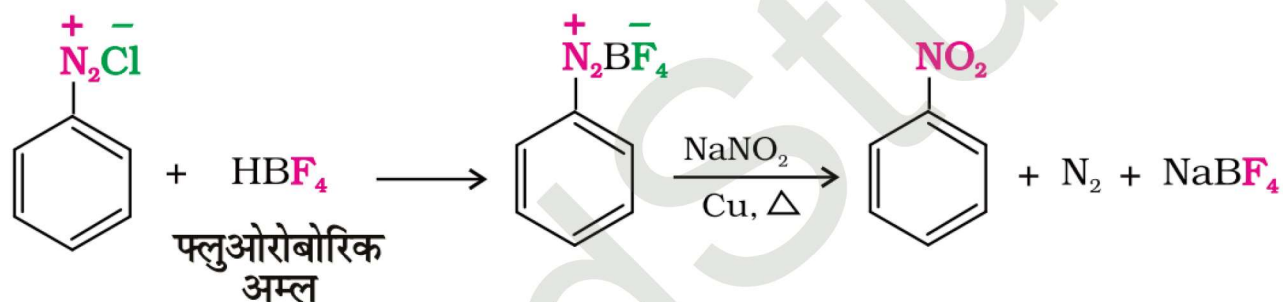
जलीय विलयन को गर्म करने पर फिनॉल बनता है।



फ्लुओराइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन



-NO₂ समूह द्वारा प्रतिस्थापन

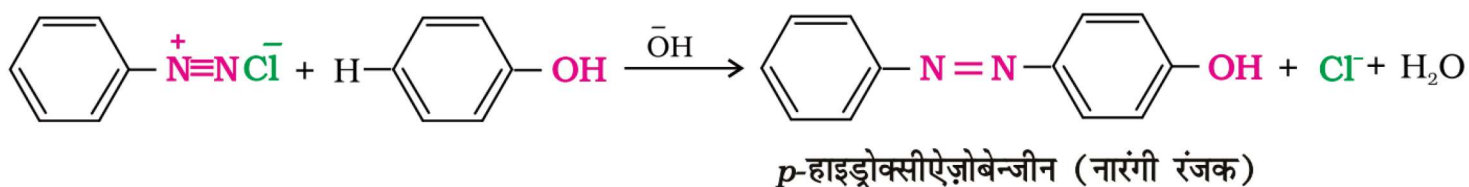


युग्मन अभिक्रिया (Coupling Reactions)

डाइऐज़ोनियम लवण, फिनॉल या ऐनिलीन जैसे इलेक्ट्रॉन-धनी यौगिकों के साथ युग्मन करके ऐज़ो यौगिक बनाते हैं। ये यौगिक रंगीन होते हैं और रंजक (dyes) के रूप में उपयोग होते हैं।

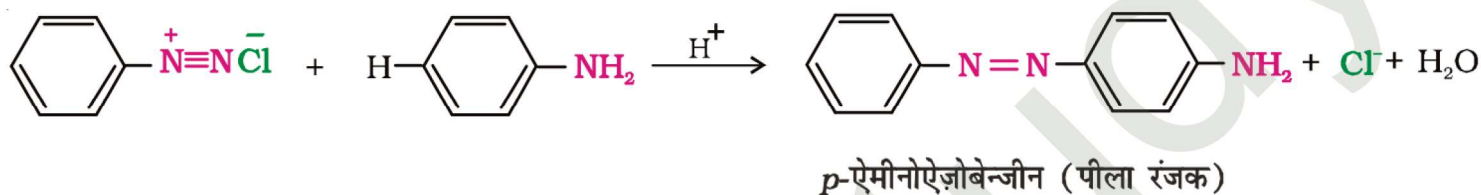
फिनॉल के साथ:

क्षारीय माध्यम (pH 9-10) में अभिक्रिया कर *p*-हाइड्रॉक्सीऐज़ोबेन्जीन (नारंगी रंजक) बनाता है।



ऐनिलीन के साथ:

अम्लीय माध्यम (pH 4-5) में अभिक्रिया कर *p*-ऐमीनोऐज़ोबेन्जीन (पीला रंजक) बनाता है।



ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में डाइऐज़ोनियम लवणों का महत्व

डाइऐज़ोनियम लवण कार्बनिक संश्लेषण में अत्यंत महत्वपूर्ण मध्यवर्ती हैं क्योंकि डाइऐज़ो समूह ($-\text{N}_2^+$) एक बहुत अच्छा अवशिष्ट समूह (leaving group) है, जिसे विभिन्न नाभिकरागी समूहों द्वारा आसानी से प्रतिस्थापित किया जा सकता है।

- इनकी सहायता से बेन्जीन वलय में $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$ जैसे समूहों को प्रवेश कराया जा सकता है, जिन्हें सीधे प्रतिस्थापन द्वारा आसानी से नहीं जोड़ा जा सकता।
- उदाहरण 1:** ऐरिल फ्लुओराइड और ऐरिल आयोडाइड को सीधे हैलोजनन द्वारा नहीं बनाया जा सकता। लेकिन डाइऐज़ोनियम लवणों से इन्हें सरलता से बनाया जा सकता है।

- **उदाहरण 2:** क्लोरोबेन्जीन में नाभिकरागी प्रतिस्थापन द्वारा सायनाइड ($-CN$) समूह का प्रवेश नहीं कराया जा सकता, किंतु डाइऐज़ोनियम लवण से सायनोबेन्जीन को सरलता से बनाया जा सकता है।
- इस प्रकार, डाइऐज़ो समूह का अन्य समूहों द्वारा प्रतिस्थापन उन ऐरोमैटिक यौगिकों को बनाने में सहायक है, जो सीधे बेन्जीन या प्रतिस्थापित बेन्जीन से नहीं बनते।