Chap 13 AMINE

परिचय -

Amine, N-युक्त क्रियात्मक समूह वाले यौगिक हैं।
NH_3 के alkyl / aryl व्युत्पन्न amine कहलाते हैं।
सा० सूत्र : $C_nH_{2n+3}N$ या $C_nH_{2n+1}NH_2$ (Aliphatic)

$$R-H \xrightarrow[-H]{+NH_2} R-NH_2 \qquad C_6H_5-H \xrightarrow[-H]{+NH_2} C_6H_5-NH_2$$

* Aliphatic amine :

$$\ddot{N}H_3 \xrightarrow[-H]{+R} \underset{(1^\circ)}{NH_2-R} \xrightarrow[-H]{+R} \underset{(2^\circ)}{R-NH-R} \xrightarrow[-H]{+R} \underset{(3^\circ)}{R_3-N} \xrightarrow{R-X} R_4\overset{\oplus}{N}X^{\ominus}$$

$R_4\overset{\oplus}{N}X^{\ominus}$: अमो० चतुष्क लवण

* Aromatic amine :

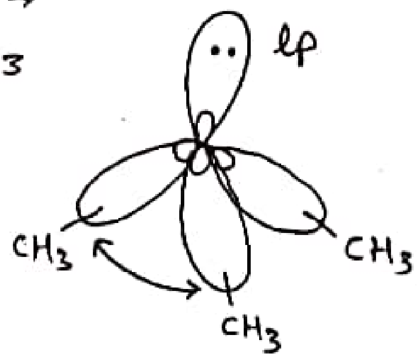
(i) Aryl amine → $C_6H_5-NH_2$ aniline (1°), $(C_6H_5)-NH$ diphenyl amine (2°), $(C_6H_5)_3-\ddot{N}$ triphenylamine (3°)

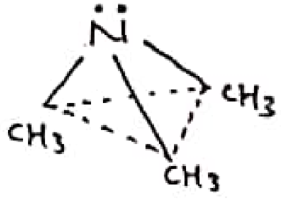
(ii) Aryl alkyl amine → benzyl amine.

$C_6H_5-CH_2-NH_2$ (1°) $(C_6H_5-CH_2)_2-NH$ (2°) $(C_6H_5-CH_2)_3-\ddot{N}$ (3°)

Structure of $(CH_3)_3-\ddot{N}$ ⇒

N की संकरित अवस्था : sp^3
N पर 3 bp + 1 lp
आकृति ⇒ पिरेमिड
बंध कोण ⇒ 108°





प्रकार / Types :

सरल एमीन - $R-NH_2$ (1°) R_2-NH (2°) R_3-N (3°)
$Ar-NH_2$ (1°) Ar_2-NH (2°) $Ar_3-\ddot{N}$ (3°)

मिश्रित एमीन - $CH_3-NH-C_2H_5$, $C_6H_5-NH-CH_3$ (only 2° & 3°)

Naming of Amine :

सामान्य नामकरण - aliphatic : alkyl + amine
aromatic : aryl + amine ⇒ aniline

सरल एमीन ⇒ 1° alkylamine, 2° dialkyl amine
3° ~~alkyl~~ trialkyl amine.

मिश्रित एमीन ⇒ 2° alkyl alkyl amine

Scanned with CamScanner

Ex: $C_3H_7-NH_2$, $CH_3-NH-CH_3$, $(CH_3)_2-CH-NH_2$, $(CH_3)_3$...

IUPAC नामकरण - alkane + amine ⇒ alkanamine (1°)
N-alkyl alkanamine (2°),

* small (-R) समूह को N के साथ लिखा जाता है - [N-alkyl (small)]

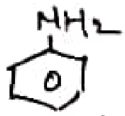
Ex: $CH_3-NH-CH_3$, $CH_3-NH-C_3H_7$ N-methyl propanamine

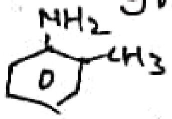
* 3° amine का नाम : N,N-dialkyl alkanamine.

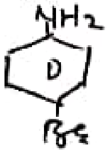
Ex: $(CH_3)_2-N$ $(CH_3)_2-N-C_2H_5$

N,N-dimethyl methanamine

* [Ar-NH₂] ⇒ benzene + amine ⇒ benzanamine
प्रतिस्थापी + aniline

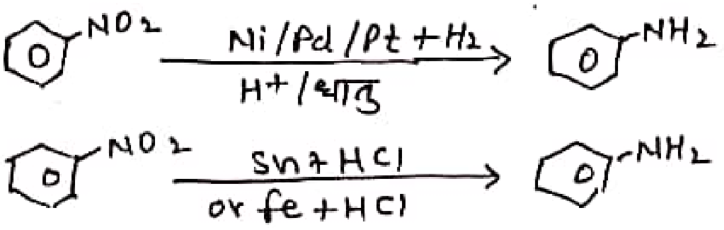

aniline


2-methyl aniline


4-bromo aniline.
4-bromo benzanamine.

विरचन

a/ Nitro यौगिक से - (अपचयन द्वारा)



b/ अमोनी अपघटन से - (हॉफमान अमोनी अपघटन अभि०)

alkyl/Aryl halide $\xrightarrow[\text{विलयन (SN)}]{\text{अमो० का ethanolic}}$ 1°, 2°, 3° amine मिश्रण

[NH_3 द्वारा R-X के C-X बंध का विदलन ⇒ अमोनी अपघटन]

$\ddot{N}H_3 + R-X \longrightarrow R-\overset{+}{N}H_3X^- \xrightarrow{-HX} R-NH_2 \text{ (1°)} \xrightarrow[-HX]{+R-X} R-NH-R \text{ (2°)}$

(नाभिकरागी) (अमो० लवण)

$R-NH-R \text{ (2°)} \xrightarrow[-HX]{+R-X} R_3-N: \text{ (3°)} \xrightarrow{+R-X} \boxed{R_4\overset{+}{N}X^-}$ चतुष्क अमो० लवण

* R-X की क्रियाशीलता : R-I > R-Br > R-Cl

* NH_3 का आधिक्य होनेपर प्राथ० एमीन मुख्य उत्पाद प्राप्त होगा!

c/ नाइट्राइल (-C≡N) का अपचयन - (एमीन श्रेणी की आरोहण अभि०)

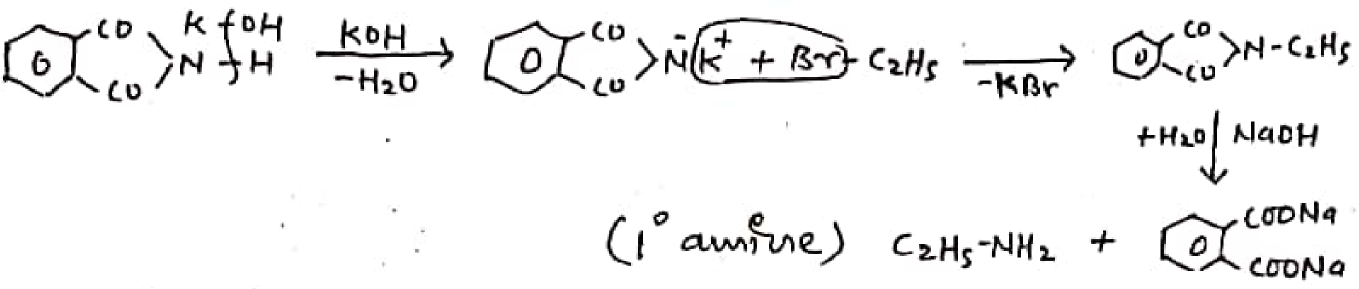
$R-C\equiv N \xrightarrow[\text{red.}]{LiAlH_4 / Ni + H_2 / Na(Hg) + alc.} R-CH_2-NH_2$

Scanned with CamScanner

एमाइड ($-CONH_2$) का अपचयन -

$$R-CONH_2 + 4[H] \xrightarrow[-H_2O]{LiAlH_4} R-CH_2-NH_2$$

e/ **ग्रेब्रियल थैलिमाइड संश्लेषण अभि०** : (केवल 1° amine का विरचन)



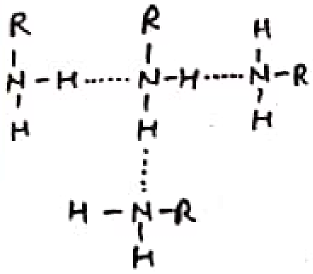
f/ **हॉफमान ब्रोमएमाइड निम्नीकरण अभि०** - (C का अवरोहण)

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

भौतिक गुणधर्म -

अवस्था व गंध :- C_1 से C_2 (gas) मत्स्य गंध, रंगहीन
C_3 से उच्चतर (Liquid) & solid.

विलेयता :- निम्नतर Aliphatic Amine जल में विलेय (अंतराणुक H-bond)



* amine का अणुभार या Ⓡ समूह का आकार $\propto \frac{1}{\text{विलेयता}}$
* जल विरागी Ⓡ समूह विलेयता को घटाता है।
* कार्बनिक विलायक - alcohol, ether, benzene में विलेय
* H-bond का क्रम : $R-NH_2 > R-NH-R > R_3N$
* BP का क्रम : 1° > 2° > 3° (कारण - H-bonding)

रासा० गुणधर्म -

1/ **क्षारकीय व्यवहार** : Amines की क्षारकता $R-\ddot{N}H_2$ (लुईस क्षार)

$$R-\ddot{N}H_2 + HX \longrightarrow R-\overset{\oplus}{N}H_3X^{\ominus}$$

$$R-\ddot{N}H_2 + H-OH \longrightarrow R-\overset{\oplus}{N}H_3\,OH^{\ominus}$$

$$C_6H_5-\ddot{N}H_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5-\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$$

aniline → anilinium chloride

amine लवण + NaOH ⟶ जनक / मूल एमीन

$$R-\overset{\oplus}{N}H_3X^{\ominus} + NaOH \longrightarrow R-NH_2 + H_2O + NaX$$

* एमीन + खनिज अम्लों ⟶ लवण (क्षारीय प्रकृति दर्शाना)

Scanned with CamScanner

Amine के क्षारीय व्यवहार हेतु K_b व pK_b

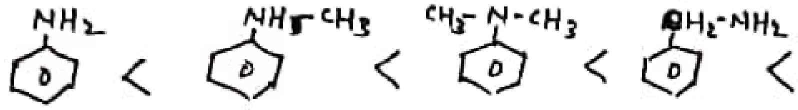
$$R-\ddot{N}H_2 + H-OH \longrightarrow R-\overset{\oplus}{N}H_3 + OH^{\ominus}$$

$$K = \frac{[R-\overset{+}{N}H_3][OH^{\ominus}]}{[R-NH_2][H_2O]} \quad , \quad K[H_2O] = \frac{[R-\overset{\oplus}{N}H_3][OH^{\ominus}]}{[R-NH_2]}$$

$$K_b = \frac{[R-\overset{\oplus}{N}H_3][OH^-]}{[R-NH_2]}$$ अतः $\boxed{pK_b = -\log K_b}$

<u>क्षारकता</u> : $[K_b \propto$ क्षारकता$]$ $[pK_b \propto \frac{1}{\text{क्षारकता}}]$

Ex : $CH_3-NH_2 < CH_3-NH-CH_3 > (CH_3)_3N < C_2H_5-NH_2$


$< (CH_3)_3N < CH_3-NH_2 < C_2H_5-NH_2 < (CH_3)_2$

$(C_2H_5)_3N < (C_2H_5)_2NH$

प्राथमिक एमीन, अमोनिया से प्रबल क्षारक है।

$R-\ddot{N}H_2$ $-R$ समूह का $+I$ प्रभाव (EWG) N पर e घनत्व बढ़ाता है।

$H-\ddot{N}H_2$ H समूह का $+I$ प्रभाव $-R$ से निम्न होता है।

अतः $+I$ प्रभाव $\propto$ N पर ē घनत्व $\propto$ lp दाता प्रवृत्ति $\propto$ क्षारकता

Aliphatic amine, aromatic amine से प्रबल क्षारक है -

$R-\ddot{N}H_2$ $-R$ समूह का $+I$ (ē दाता) प्रभाव

$Ar-\ddot{N}H_2$ $-Ar$ समूह का $-I$ (ē ग्राही/अपनयक) प्रभाव

अतः $+I$ प्रभाव N पर ē घनत्व बढ़ाता है $[R \rightarrow\rightarrow \ddot{N}H_2]$

$-I$ प्रभाव N पर ē घनत्व घटाता है $[Ar \leftarrow\leftarrow \ddot{N}H_2]$

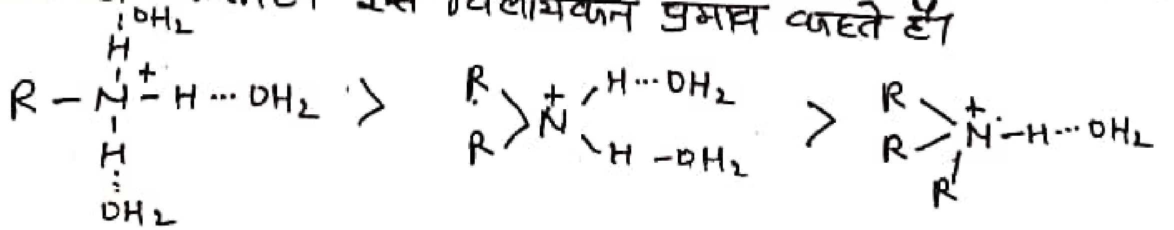
<u>Aliphatic</u> <u>amines</u> <u>की</u> <u>क्षारकता</u> (<u>जैसीय प्रावस्था मे</u> / H^+ विलायक मे) <u>क्रम</u> :

$R_3-N\ (3^\circ) > R_2NH\ (2^\circ) > R-NH_2\ (1^\circ) > NH_3$

<u>Aliphatic</u> <u>amines</u> <u>की</u> <u>क्षारकता</u> (<u>जलीय प्रावस्था में</u>) <u>क्रम</u> :

$R_2-NH > R-NH_2 > R_3N > NH_3 > C_6H_5-CH_2NH_2 > C_6H_5NH_2$

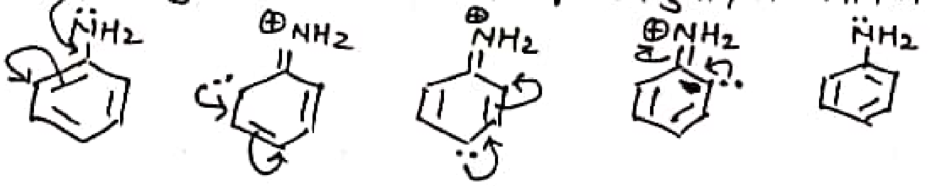
<u>Note</u> जल में H-bonding तथा विलायकन द्वारा स्थायीत्व कम होने पर क्षारकता घटती है। इसे विलायकन प्रभाव कहते हैं।



$Ar-NH_2$, $\ddot{N}H_3$ से भी दुर्बल क्षार है।

$Ar-\ddot{N}H_2$ में N का lp वलय के साथ संयुग्मन (अनुनाद) में प्रयुक्त

$\ddot{N}H_3$ में N का lp अनुनाद में भाग न लेकर प्रोटोनन में प्रयुक्त



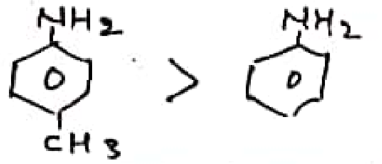
ऐनिलियम धनायन अनुनादी संरचना

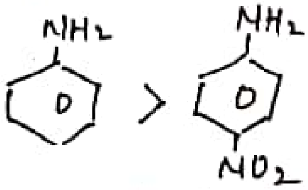
Note: Aniline में e^- विमोचक / मुक्त / दाता / प्रतिकर्षी समूहों की उपस्थिति इनकी क्षारकता में वृद्धि करती है -

$-OCH_3$, $-CH_3$.

Aniline में e^- आकर्षी / ग्राही समूह क्षारकता घटाते हैं।

$-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-X$

Ex: 

Ex! 

Note: Amines की क्षारकता के प्रभाव ⇒

① +I प्रभाव ② त्रिविम विन्यासी प्रभाव ③ विलायकन प्रभाव

(+I प्रभाव ∝ क्षारकता) (त्रिविम बाधा ∝ $\frac{1}{\text{क्षारकता}}$) (वि० प्रभाव ∝ क्षा०)

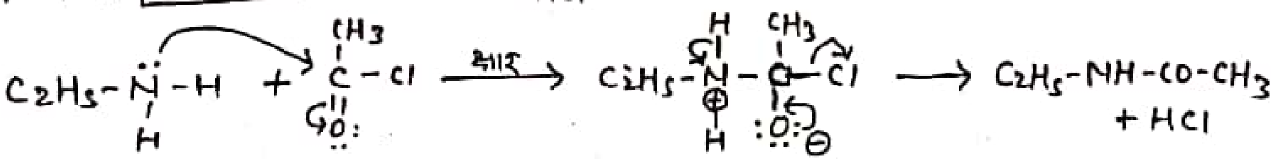
✱ 2/ एल्किलीकरण :

$$R-NH_2 \xrightarrow[-HX]{+RX} R-NH-R \xrightarrow[-HX]{+RX} R_3N \xrightarrow{+RX} R_4\overset{\oplus}{N}X^{\ominus}$$

(चतुष्क लवण)

3/ ऐसिलिकरण :

$$R-NH\boxed{H + Cl}-CO-R \xrightarrow{-HCl} R-NH-CO-R$$ N-alkyl alkamide



$$R_2N\boxed{H + Cl}-CO-R \xrightarrow{-HCl} R_2N-CO-R$$ N,N-dialkyl alkanamide

$$C_2H_5-\ddot{N}H(C_2H_5) + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{\text{क्षार}} C_2H_5-\ddot{N}(C_2H_5)-CO-CH_3 + HCl$$

Scanned with CamScanner

4/ बेंजॉइलीकरण : $CH_3-NH_2 + Cl-CO-C_6H_5 \longrightarrow CH_3-NH-C$... + H...

5/ कार्बिल एमीन अभि० : (आइसोसाइनाइड परीक्षण) 1° amine Te...

⇒ aliphatic /aromatic amine + $CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\Delta}$ कार्बिल एमीन (Isocyanide) (अरूचिकर गंध)

⇒ 2° तथा 3° amine यह परीक्षण नहीं देते हैं।

$$R-NH_2 + CHCl_3 + \underset{(alc.)}{3KOH} \xrightarrow{\Delta} R-NC + 3KCl + 3H_2O$$

6/ नाइट्रस अम्ल के साथ :

$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2$ (स्व स्थान) (in situ)

1° amine : $R-NH_2 + HNO_2 \xrightarrow[+HCl]{NaNO_2} [R-\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl}] \xrightarrow{H_2O} R-OH + N_2 + HCl$

यह अभि० amine में N की मात्रा आंकलन में उपयोगी।

2° amine : $R-NH-R + HNO_2 \longrightarrow R_2-N-N=O + H_2O$

N-nitroso dialkyl amine.

3° amine : $R_3-\ddot{N} + \overset{+}{H}-\overset{-}{NO_2} \longrightarrow [R_3-NH]^{\oplus}NO_2^{\ominus}$ (salt)

trialkyl amm. nitrite.

* Aromatic amine: $\underset{\text{aniline}}{C_6H_5-NH_2} \xrightarrow[+HCl]{NaNO_2} C_6H_5-\overset{+}{N_2}\overset{-}{Cl} + NaCl + 2H_2O$ (BDC)

7/ ऐरिल सल्फोनिल क्लोराइड (हिंसबर्ग अभिकर्मक) :

हिंसबर्ग अभिकर्मक : $C_6H_5-SO_2-Cl$ (बेन्जिन सल्फोनिल क्लोराइड)

(1°) $C_2H_5-NH_2 + Cl-SO_2-C_6H_5 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5-SO_2-NH-C_2H_5$

N-ethyl benzene sulphonamide.
(क्षार में विलेय)

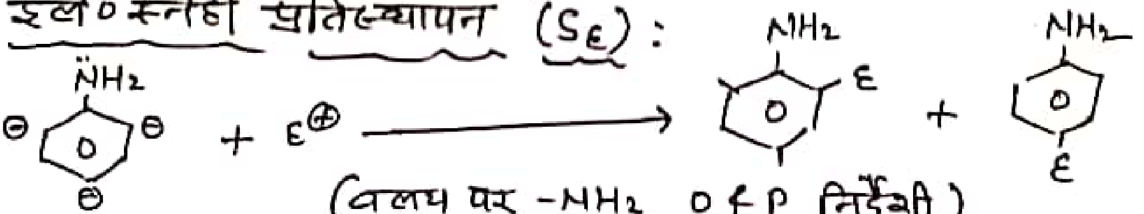
* इसमें N से जुड़ा H, SO_2 के पास होने से प्रबल अम्लता दर्शाता है।

(2°) $C_2H_5-\underset{H}{\ddot{N}}-C_2H_5 + Cl-SO_2-C_6H_5 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5-SO_2-\overset{C_6H_5}{N}-C_6H_5$

H-नहीं, अम्लीय नहीं
(क्षार में अविलेय)

(3°) NO Rxn with HBR

8/ इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन (S_E) :

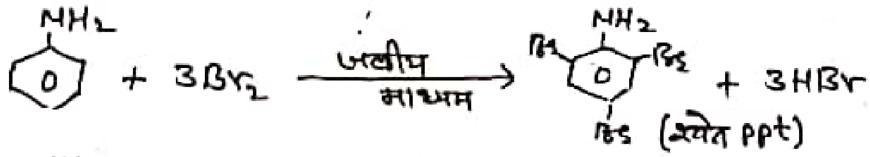


(वलय पर $-NH_2$ O & P निर्देशी)

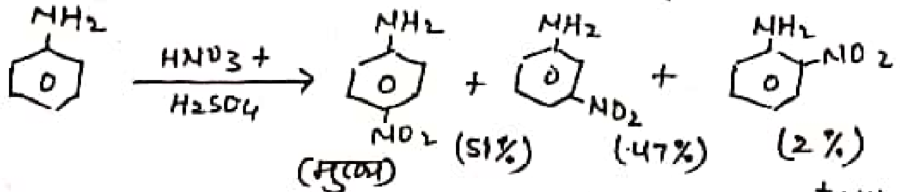
Scanned with CamScanner

E Reactions –

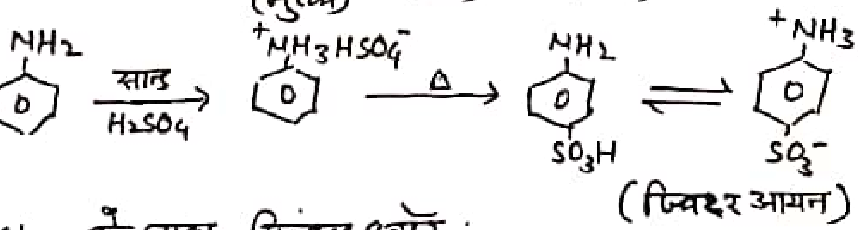
a/ ब्रोमिनीकरण :



b/ नाइट्रीकरण :



c/ सल्फोनीकरण :



NOTE: Aniline, $AlCl_3$ के साथ फ्रिडल क्राफ्ट एल्किलन / एसिटिलन नहीं देते हैं, क्योंकि, $AlCl_3$ (LA), aniline क्षार से क्रिया कर लवण बना लेता है। तथा N पर +ve होने से यह प्रबल निष्क्रियक का व्यवहार करता है।

---

* Diazonium Salt *

⇒ diazo समूह (−N=N−) युक्त लवण है।

⇒ सामान्य सूत्र : $[R-\overset{+}{N}_2\overset{-}{X}]$ या $[Ar-\overset{\oplus}{N}_2X^{\ominus}]$ Ar = Aryl समूह.

⇒ $X^{\ominus}$ समूह ⇒ Cl^-, Br^-, HSO_4^-, BF_4^-

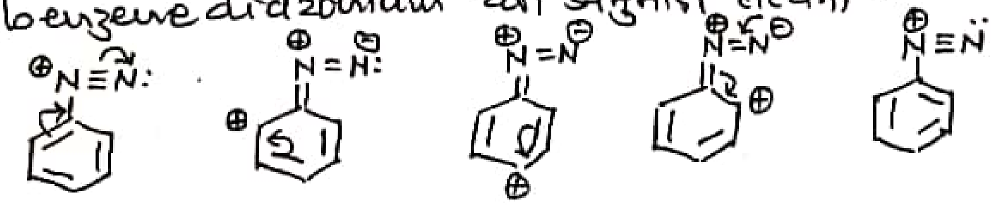
⇒ Examples : $C_6H_5-\overset{+}{N}_2Cl^-$ Benzene diazonium chloride (BDC)

$C_6H_5-\overset{+}{N}_2HSO_4^-$ benzene diazonium hydrogen sulphate.

⇒ Aliphatic 1° amine अस्थायी $R-\overset{+}{N}_2X^-$ बनाते हैं।

⇒ Aromatic diazonium salt, निम्न ताप (273-278K) पर अल्प स्थायी होते हैं। अतः इन्हें हिमशीतित विलयन में ही अभिकृत करते हैं

⇒ benzene diazonium की अनुनादी संरचना -



विरचन :- (डाइऐजोटीकरण अभि०)

$$C_6H_5-NH_2 + NaNO_2 + HCl \xrightarrow{273-278K} C_6H_5-\overset{\oplus}{N}_2-Cl^{\ominus} + NaCl + 2H_2O$$

Note: BDC की अस्थायी प्रकृति के कारण इसका भण्डारण नहीं करते हैं।

भौतिक गुण ⇒

रंगहीन, क्रिस्टलीय ठोस, जल में विलेय, 0-5°C (ठण्डा) पर स्थायी, गरम जल में अस्थायी, ठोस अवस्था में विघटित

Scanned with CamScanner

रासा० गुणधर्म :

(A) N- प्रतिस्थापन अभि०-

diazonium एक उत्तम अवशिष्ट / Leaving group है। जो सरलता से प्रतिस्थापित हो जाता है -

a/ हेलाइड व सायनाइड द्वारा -

$$C_6H_5-\overset{\oplus}{N_2}\overset{\ominus}{X} \begin{cases} \xrightarrow{Cu_2Cl_2/HCl} C_6H_5-Cl + N_2 \\ \xrightarrow{Cu_2Br_2/HBr} C_6H_5-Br + N_2 \\ \xrightarrow{CuCN/KCN} C_6H_5-CN + N_2 \end{cases} \Rightarrow \text{आधिक्य लब्धि}$$

(सैण्ड मायर अभिक्रियाएँ)

$$C_6H_5-\overset{+}{N_2}X^- \begin{cases} \xrightarrow{Cu/HCl} C_6H_5-Cl + N_2 + CuX \\ \xrightarrow{Cu/HBr} C_6H_5-Br + N_2 + CuX \end{cases}$$

(गाटर मान अभिक्रिया)

b/ आयोडाइड द्वारा प्रतिस्थापन -

$$C_6H_5-\overset{\oplus}{N_2}\overset{\ominus}{Cl} + KI \longrightarrow C_6H_5-I + KCl + N_2$$

c/ flouride द्वारा प्रतिस्थापन - (बाल्ज शीमॉन अभि०)

$$C_6H_5-N_2Cl + HBF \longrightarrow C_6H_5-\overset{+}{N_2}\overset{-}{BF_4} \xrightarrow{\Delta} C_6H_5-F + BF_3 + N_2$$

d/ H द्वारा प्रतिस्थापन -

$$C_6H_5-N_2-Cl + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_6 + N_2 + H_3PO_3 + HCl$$

$$C_6H_5-N_2-Cl + CH_3-CH_2-OH \longrightarrow C_6H_6 + N_2 + CH_3CHO + HCl$$

e/ OH^- द्वारा प्रतिस्थापन -

$$C_6H_5-N_2-Cl + H-OH \xrightarrow{\text{भाप}} C_6H_5-OH + N_2 + HCl$$

f/ $-NO_2$ द्वारा प्रतिस्थापन -

$$C_6H_5-N_2Cl + HBF_4 \longrightarrow C_6H_5-\overset{+}{N_2}\overset{-}{BF_4} \xrightarrow[Cu+\Delta]{NaNO_2} C_6H_5-NO_2 + N_2 + NaBF_4$$

(B) diazo समूह सुरक्षित वाली अभि० - (युग्मन अभि०)

i/ BDC + Phenol : $C_6H_5-N=N-Cl + H-C_6H_4-OH \xrightarrow{-HCl} C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$

p-hydroxy azo benz. (नारंगी रंजक)

ii/ BDC + Aniline : $C_6H_5-N=N-Cl + H-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$

p-amino azo benzene (पीला रंजक)

महत्व => diazo समूह, वलय पर $-F, -Cl, -Br, -I, -CN, -OH, -NO_2$ इत्यादि समूहों के प्रवेश के लिए उत्तम है। Ar-F, Ar-I आसानी से प्राप्त नही Ar-Cl से Ar-CN संभव नही, परन्तु BDC से संभव है

→ END ←

Scanned with CamScanner