(एल्डिहाइड, किटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल)

* कार्बोनिल यौगिक :-

वे यौगिक जिनमे क्रियात्मक समूह $-\overset{O}{\overset{||}{C}}-$ (कार्बोनिल समूह) होता है, कार्बोनिल यौगिक कहलाते है।

इन्हे दो वर्गों मे बांटा जाता है-

(i) एल्डिहाइड (एल्केनैल) (ii) कीटोन (एल्केनोन)

(1) एल्डिहाइड या एल्केनैल –

इनका क्रियात्मक समूह $-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H$ होता है।

नामकरण –

अणुसूत्र	संरचना सूत्र	सामान्य नाम	व्युत्पन्न नाम	IUPAC नाम
CH_2O	HCHO	फार्मएल्डिहाइड	×	मेथेनैल
C_2H_4O	CH_3-CHO	एसिट एल्डिहाइड	एसिट एल्डिहाइड	एथेनैल
C_3H_6O	CH_3-CH_2-CHO	प्रोपिओनेल्डिहाइड	मेथिल एसिट एल्डिहाइड	प्रोपेनैल
C_4H_8O	(i) $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$	n-ब्यूटिरैल्डिहाइड	एथिल एसिट एल्डिहाइड	ब्यूटेनैल
	(ii) $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-CHO$	iso-ब्यूटिरैल्डिहाइड	डाई मेथिल एसिट एल्डि॰	2-मेथिल प्रोपेनैल

(2) कीटोन या एल्केनोन –

इसके क्रियात्मक समूह $-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R$ की दोनों संयोजकताओं से दो एल्किल समूह जुड़े होते है।

Ex- $R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R'$ यदि $R = R'$ हो तो सरल कीटोन एवं $R \neq R'$ होतो मिश्रित कीटोन के नाम से जाने जाते है।

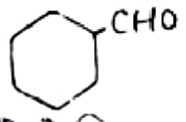
एल्डिहाइड & कीटोन का सामान्य अणुसूत्र $C_nH_{2n+1}-CHO$ या $C_nH_{2n}O$

नामकरण –

अणुसूत्र	संरचना सूत्र	सामान्य नाम	व्युत्पन्न नाम	IUPAC नाम
C_3H_6O	$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	डाई मेथिल कीटोन	एसीटोन	प्रोपेनोन
C_4H_8O	$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_3$	एथिल मेथिल कीटोन	मेथिल एसिटोन	2-ब्यूटेनोन
$C_5H_{10}O$	(i) $CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$	मेथिल -n-प्रोपिल कीटोन	एथिल एसिटोन	2-पेन्टेनॉन
	(ii) $CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{CH}-CH_3$	मेथिल iso प्रोपिल कीटोन	1,1-डाई मेथिल एसिटोन	3-मेथिल 2-ब्यूटेनॉन
	(iii) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_3$	डाई एथिल कीटोन	1,3 डाई मेथिल एसिटोन	3-पेन्टेनॉन

NOTE- 3C- का कीटोन सबसे छोटा कीटोन होता है।

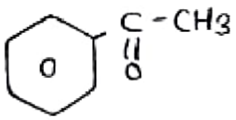
Example-



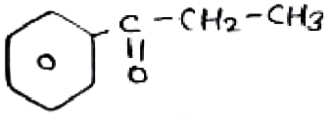
बेन्जेल्डिहाइड

$\overset{\gamma}{CH_3}-\underset{\underset{Br}{\mid}}{\overset{\beta}{CH}}-\overset{\alpha}{CH_2}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-H$

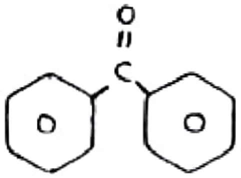
β - ब्रोमो ब्युटिरैल्डिहाइड

⇒ 

एसीटोफीनॉन



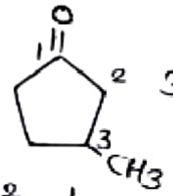
प्रोपिओफीनॉन



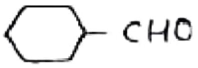
बेन्जोफीनॉन

⇒ $\overset{7}{CH_3}-\overset{6}{CH_2}-\overset{5}{CH_2}-\underset{\underset{Br}{\mid}}{\overset{4}{CH}}-\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{\overset{3}{CH}}-\overset{2}{CH_2}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{1}{C}}-H$

4-ब्रोमो - 3 - मेथिल हैप्टेनैल



3-मेथिल साइक्लो पेन्टेनॉन

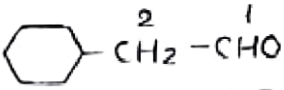


साइक्लो हैक्सेन कार्बेल्डिहाइड

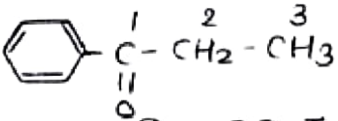
$\overset{5}{CH_3}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH}=\overset{2}{CH}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{1}{C}}-H$

पेन्ट - 2 - ईनैल

या 2-पेन्टीनैल



2-साइक्लो हेक्सिल एथेनैल



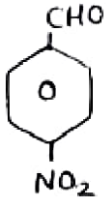
1-फैनिल प्रोपेनॉन

⇒ $\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}(=O)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}(=O)-H$

3-आक्सोपेन्टेनैल

$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}(=O)-\overset{4}{C}H(CH_3)-\overset{5}{C}H_3$

2,4-डाई मेथिल पेन्टेन-3-ऑन

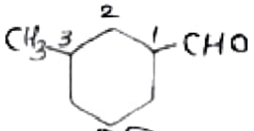


4-नाइट्रो बेन्जैल्डिहाइड

या 4-नाइट्रो बेन्जीन कार्बेल्डिहाइड

$OHC-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H(CHO)-\overset{3}{C}H_2-CHO$

प्रोपेन-1,2,3-ट्राइकार्बेल्डिहाइड

⇒ 

3-मेथिल साइक्लो हेक्सेन कार्बेल्डिहाइड

(सा. नाम – γ-मेथिलसाइक्लो हेक्सेनकार्बेल्डि.)

$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H(OCH_3)-\overset{1}{C}HO$

2-मेथाक्सी प्रोपेनैल

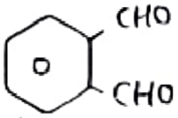
(α-मेथाक्सी प्रोपिऑनेल्डिहाइड)

⇒ $\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}HO$

एक्रोलीन

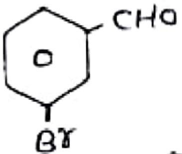
प्रोप-2-इनैल

(2-प्रोपीनैल)



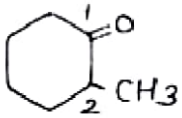
थैलैल्डिहाइड

बेन्जीन-1,2-डाई कार्बेल्डिहाइड



m-ब्रोमोबेन्जैल्डिहाइड

(3-ब्रोमो बेन्जैल्डिहाइड)



2-मेथिल साइक्लो हेक्सेनोन

(α-मेथिल साइक्लो हेक्सेनोन),

$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}(CH_3)=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}(=O)-\overset{1}{C}H_3$

(मेसिटिल ऑक्साइड)

4-मेथिल-पेन्ट-3-ईन-2-ऑन

पाठ्यनिहित प्रश्न –

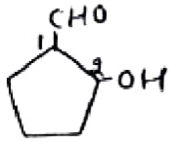
12.1 निम्न यौगिकों की संरचना लिखो –

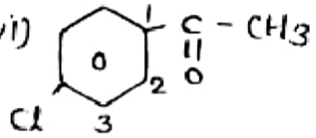
(i) α-मेथाक्सी प्रोपिआन एल्डिहाइड (ii) 3-हाइड्राक्सी ब्युटेनैल

(iii) 2-हाइड्राक्सी साइक्लो पेन्टेन कार्बेल्डिहाइड (iv) 4-ऑक्सो पेन्टेनैल

(v) डाई-द्वितीयक ब्यूटिल कीटोन (vi) 4-क्लोरो एसीटो फीनोन

Ans. — (i) $CH_3-\overset{\alpha}{C}H(OCH_3)-C(=O)-H$ (ii) $\overset{3}{C}H_3-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}(=O)-H$

(iii)  (iv) $\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}(=O)-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}(=O)-H$

(v) $C-C(C-C)-C(=O)-C(C-C)-C$ (vi) 

* **एल्डिहाइड एवं कीटोन बनाने की विधियां अर्थात् कार्बोनिल यौगिक बनाने की सामान्य विधियां** - निम्न तीन भाग हैं-

Ⓐ वे विधियां जिनमें एल्डिहाइड & किटोन दोनों बनाए जा सकते हैं।

Ⓑ केवल एल्डिहाइड बनाने की विधियां

Ⓒ केवल कीटोन बनाने की विधियां

Ⓐ एल्डिहाइड & किटोन बनाने की सामान्य विधियां-

(1) एल्कोहल के उत्प्रेरकी विहाइड्रोजनन से- एल्कोहल की वाष्प को 300°C तक तप्त उत्प्रेरक Cu से प्रवाहित करने पर प्राथमिक & द्वितीयक एल्कोहल से क्रमश: एल्डिहाइड & कीटोन बनते हैं।

$$R-CH_2-OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} R-CHO + H_2\uparrow$$
एल्डिहाइड

$$R-CH(OH)-R \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} R-C(=O)-R + H_2\uparrow$$
किटोन

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} CH_3-CHO + H_2$$

$$CH_3-CH(CH_3)-OH \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} CH_3-C(CH_3)=O + H_2\uparrow$$
कीटोन

(2) एल्काइनो के जल योजन से (कुचेराफ अभिक्रिया) -

यदि $80^\circ C$ ताप पर Hg^{+2} आयनों की उपस्थिति में Dil H_2SO_4 से एल्काइनो को प्रवाहित किया जाता है तो एल्काइनो का जल योजन होकर कार्बोनिल यौगिक बनते है।

$$\overset{\delta-}{CH}\equiv\overset{\delta+}{CH} + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OH} \xrightarrow[Dil\ H_2SO_4]{80^\circ C,\ HgSO_4} \overset{\delta-}{CH_2}=\overset{\delta+}{CH}-\ddot{O}H \text{ (अनुनाद)} \xrightarrow{\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OH}} CH_3-CH\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} \text{ (अस्थाई)}$$

$$CH_3-CH\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CHO$$

एसिट एल्डिहाइड

$$\Rightarrow CH_3\rightarrow\overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{CH} + H-OH \xrightarrow[Dil\ H_2SO_4\ (\text{मारकोनी})]{80^\circ C,\ HgSO_4} CH_3\rightarrow\underset{:\ddot{O}H}{C}=CH_2 \text{ (+I \& अनुनाद)} \xrightarrow{\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OH}} CH_3-\underset{OH}{\overset{OH}{C}}-CH_3 \text{ (अस्थाई)}$$

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{OH}{C}}-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3$$

प्रोपेनान

(3) कार्बोक्सिलिक अम्ल के Ca या Ba लवण का शुष्क आसवन करने पर -

$$\begin{matrix}H-COO\\H-COO\end{matrix}\!>Ca \xrightarrow{\Delta} HCHO + CaCO_3$$

Ca. फार्मेट → फार्म एल्डिहाइड

$$\begin{matrix}CH_3-COO\\CH_3-COO\end{matrix}\!>Ca \xrightarrow{\Delta} CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3 + CaCO_3$$

एसिटोन

$$\begin{matrix}CH_3-COO\\CH_3-COO\end{matrix}\!>Ca + Ca<\!\begin{matrix}OOCH\\OOCH\end{matrix} \xrightarrow{\Delta} 2\,CH_3-CHO + 2\,CaCO_3$$

Ca. एसिटेट + Ca. फार्मेट → एसिट एल्डिहाइड

(4) कार्बोक्सिलिक अम्ल की वाष्प को 300°C तक तप्त MnO या ThO_2 (थोरिया) से प्रवाहित करने पर -

$$H-COOH + H-COOH \xrightarrow[300^\circ C]{MnO} HCHO + H_2O + CO_2$$

फार्म एल्डिहाइड

$$CH_3-COOH + H-COOH \xrightarrow[300^\circ C]{MnO} CH_3-CHO + CO_2 + H_2O$$

एसिट एल्डिहाइड

$$CH_3-COOH + CH_3-COOH \xrightarrow[300^\circ C]{MnO} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CO_2 + H_2O$$

एसिटिक अम्ल → एसिटोन

(5) जैम डाई हैलाइड के जलीय क्षार द्वारा जल अपघटन से -

$$CH_3-CH\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\,Aq\,K-OH \xrightarrow{-2KCl} CH_3-CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \xrightarrow[\Delta]{-H_2O} CH_3-CHO$$

एथीलिडीन क्लोराइड (जैम) → अस्थाई → एसिट एल्डि.

$$CH_3-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-CH_3 + 2\,Aq\,K-OH \xrightarrow{-2KCl} CH_3-\underset{OH}{\overset{O-H}{C}}-CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

आइसो प्रोपिलीडीन क्लोराइड → (अस्थाई) → एसिटोन

V.V. DMP.

(6) एल्कीनो के ओजोनी अपघटन से -

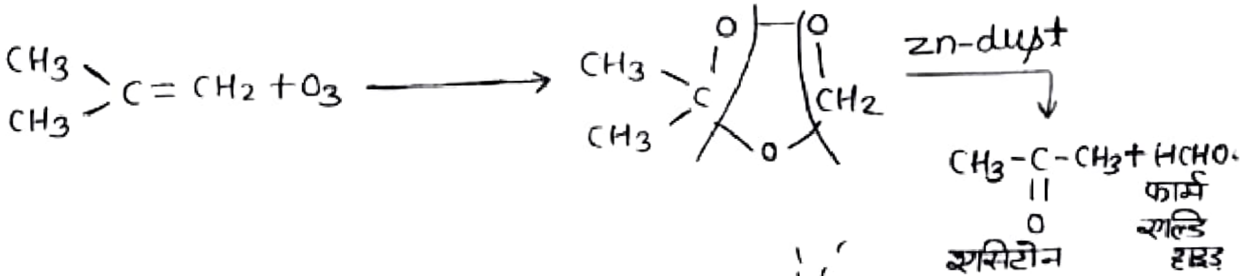
एल्कीनो की O_3 से क्रिया कराने पर चक्रीय यौगोत्पाद ओजोनाइड बनता है जिसका Zn-dust (यशदरजा) की उपस्थिति में अपघटन कराने पर दो अणु कार्बोनिल यौगिक बनते हैं।

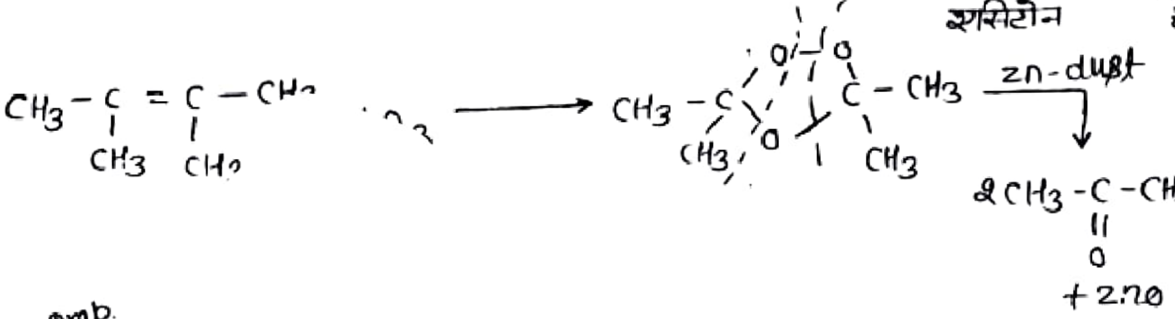
$$CH_2=CH_2 + O_3 \longrightarrow \text{(एथिलीन ओजोनाइड)} \xrightarrow{Zn\text{-}dust} 2\,HCHO + ZnO$$

एथीन

$$CH_3-CH=CH_2 + O_3 \longrightarrow CH_3-CH(O_3)CH_2 \xrightarrow{Zn\text{-}dust} CH_3-CHO + HCHO + ZnO$$

(प्रोपीन)





V.V. Imp.

(7) ऑक्सीकरण - सामान्यतः प्राथमिक एल्कोहल के ऑक्सीकरण पर एल्डिहाइड एवं द्वितीयक एल्कोहल के ऑक्सीकरण पर किटोन बनता है।

ऑक्सीकारक पदार्थ - अम्लीय $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$, अम्लीय $KMnO_4$, क्रोमिक एनहाइड्राइड (CrO_3), कौलीन अभिकर्मक (Collins Reagent), PCC (पिरीडिनियम क्लोरो क्रोमेट)

* Collins Reagent (chromium trioxide-pyridine complex) ⇒ $CrO_3 \cdot 2C_5H_5N / CH_2Cl_2$

* PCC (Pyridinium chloro chromate) = $CrO_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl / CH_2Cl_2$

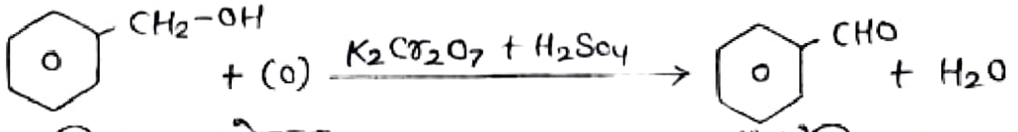
⇒ कौलीन अभिकर्मक को पिरिड़ीन (C_5H_5N) एवं CrO_3 को CH_2Cl_2 में डालकर बनाया जाता है।

⇒ PCC को पिरिड़ीन (C_5H_5N), CrO_3 एवं HCl को CH_2Cl_2 में डालकर बनाते है।

$$CH_3-OH + (O) \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4} H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + H_2O$$

मेथिल एल्कोहल → फार्म एल्डिहाइड

$$CH_3-CH_2-OH + (O) \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4} CH_3-CHO + H_2O$$



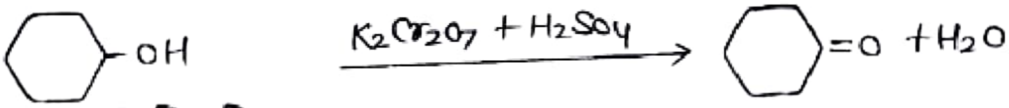
बेन्जिल एल्कोहल — बेन्जेल्डिहाइड

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!>\! CH-OH + (O) \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!>\! C=O + H_2O$$

आइसो प्रोपिल एल्कोहल — एसिटोन

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix} \!>\! CH-OH + (O) \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix} \!>\! C=O + H_2O$$

Sec Butyl alchal — एथिल मेथिल किटोन



साइक्लोहेक्सेनॉल — साइक्लोहेक्सेनॉन

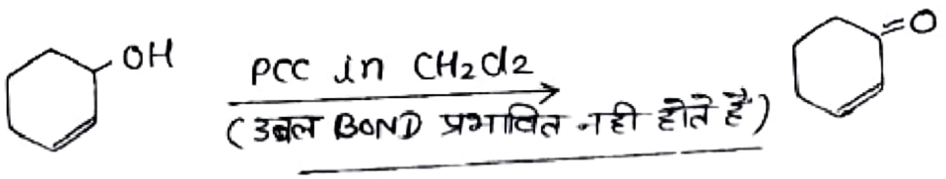
$$R-CH_2-OH \xrightarrow[\text{या } CrO_3 \text{ या PCC या Collins Reagent}]{\text{अम्लीय } KMnO_4 \text{ या अम्लीय } K_2Cr_2O_7} R-CHO \text{ (एल्डिहाइड)}$$

प्राथमिक एल्कोहल

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!>\! CH-OH \xrightarrow[\text{या } CrO_3 \text{ या PCC या Collins Reagent}]{\text{अम्लीय } KMnO_4 \text{ या अम्लीय } K_2Cr_2O_7} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!>\! C=O$$

(किटोन)

द्वितीयक एल्कोहल

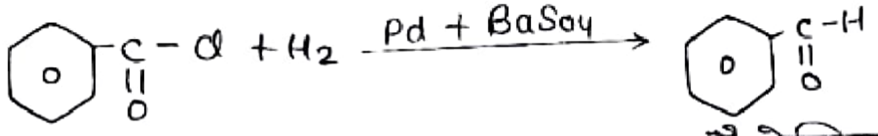


(B) केवल एल्डिहाइड बनाने की विधियाँ :-

V.Imp (1) रोजेनमुण्ड अपचयन - जब अम्ल क्लोराइड की Pd + $BaSO_4$ की उपस्थिति में H_2 से क्रिया कराते है तो समान कार्बन का एल्डिहाइड बनता है।

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + H_2 \xrightarrow{Pd + BaSO_4} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + HCl$$

अम्ल क्लोराइड   एल्कैनैल



बेन्जॉयल क्लोराइड   बैन्जेल्डिहाइड

NOTE - (i) इस विधि मे फार्म एल्डिहाइड नही बनाया जा सकता है क्योंकि फार्मिल क्लोराइड कमरे के ताप पर अस्थाई होता है।

(ii) इस अभिक्रिया मे $BaSO_4$ उत्प्रेरक विष का काम करता है अर्थात अम्ल क्लोराइड को एल्कोहल मे अपचयित होने से रोकता है।

(iii) इस अभिक्रिया मे $BaSO_4$ के साथ उत्प्रेरक विष के रूप और अन्य पदार्थ जैसे सल्फर & quinoline भी मिला सकते है।

V.Imp (2) नाइट्राइल एवं एस्टर से -

(a) स्टीफैन अभिक्रिया (stephen Reaction) —

$R-C\equiv N$ (एल्केन नाइट्राइल) का पहले $SnCl_2 + HCl$ से अपचयन कराते है तो एल्डिमीन बनता है इसके बाद जल अपघटन कराने पर एल्डिहाइड बनता है यह क्रिया स्टीफैन अभिक्रिया कहलाती है।

$$R-C\equiv N + 2H \xrightarrow{SnCl_2 + HCl} R-\overset{\delta+}{CH}=\overset{\delta-}{NH} \xrightarrow{\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OH}} R-\overset{\delta+}{\underset{\underset{OH}{|}}{CH}}-\overset{\delta-}{NH_2}$$

एल्डिमीन

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-OH \xleftarrow[-NH_3]{\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OH}} R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-NH_2$$

अस्थाई

$$R-CHO \xleftarrow{-H_2O} R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-OH$$

एल्डिहाइड

(b) DIBAL-H उत्प्रेरक की उपस्थिति मे (डाइआइसो ब्यूटिल एल्युमिनियम हाइड्राइड) —

$$R-C\equiv N \xrightarrow[H_2O]{DIBAL-H \text{ या } AlH(i-Bu)_2} R-CHO$$

* यह उत्प्रेरक C–C के मध्य बहुबन्ध को एकल मे परिवर्तित नहीं करते।

$$[((CH_3)_2CH-CH_2)_2AlH]$$

$$\Rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-C\equiv N + 2H \xrightarrow{AlH(i-Bu)_2} CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=N$$

एल्डिमीन

$$\xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} \overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H=\overset{4}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}HO$$

4-हैक्सीनैल

⇒

$$\text{एस्टर} \xrightarrow{DIBAL-H} \text{एल्डिहाइड}$$

$$\text{सायनाइड} \xrightarrow{DIBAL-H} \text{एल्डिहाइड}$$

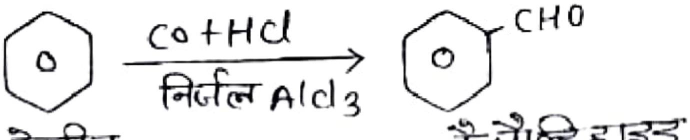
$$\Rightarrow CH_3-(CH_2)_9-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{DIBAL-H} CH_3(CH_2)_9-CHO$$

Ethyl undecanoate   undecanal

(3) हाइड्रोकार्बन से -

एरोमैटिक एल्डिहाइड (बैन्जैल्डिहाइड & इसके व्युत्पन्न) एरोमैटिक द्वारा निम्न प्रकार बनाए जाते है-

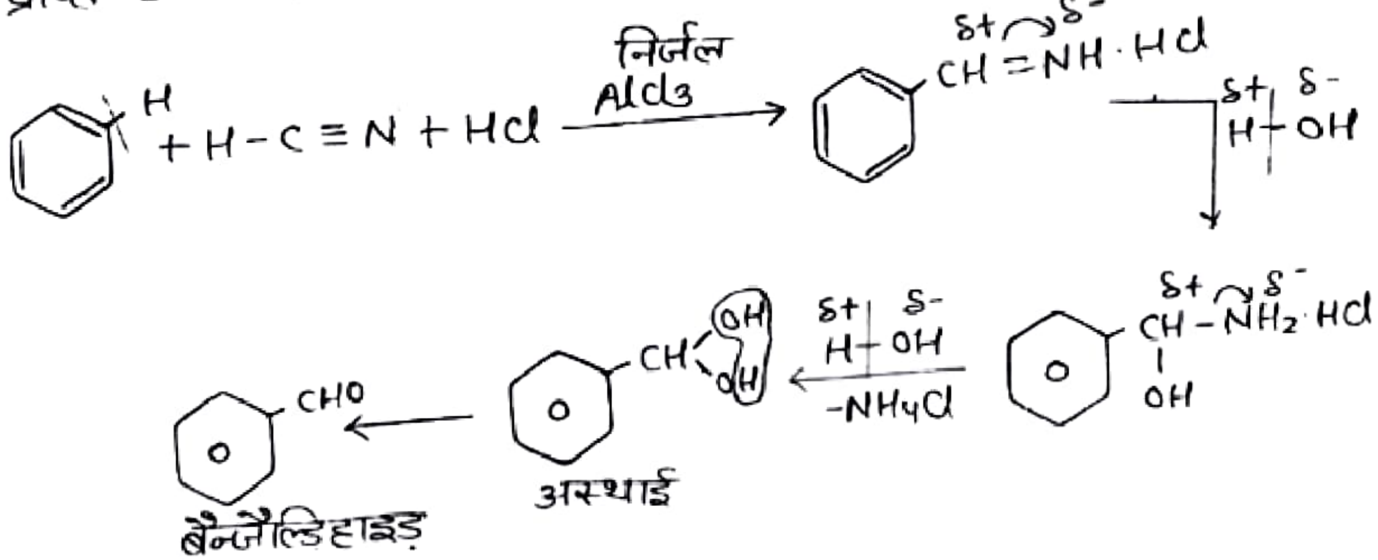
IMP (a) गाटरमान कौच अभिक्रिया — (फार्मिलीकरण) — जब बेन्जीन या इसके व्युत्पन्न निर्जल $AlCl_3$ या CuCl की उपस्थिति मे CO और HCl के साथ क्रिया करते है तो बैन्जैल्डिहाइड या प्रतिस्थापित बैन्जैल्डिहाइड प्राप्त होते है।



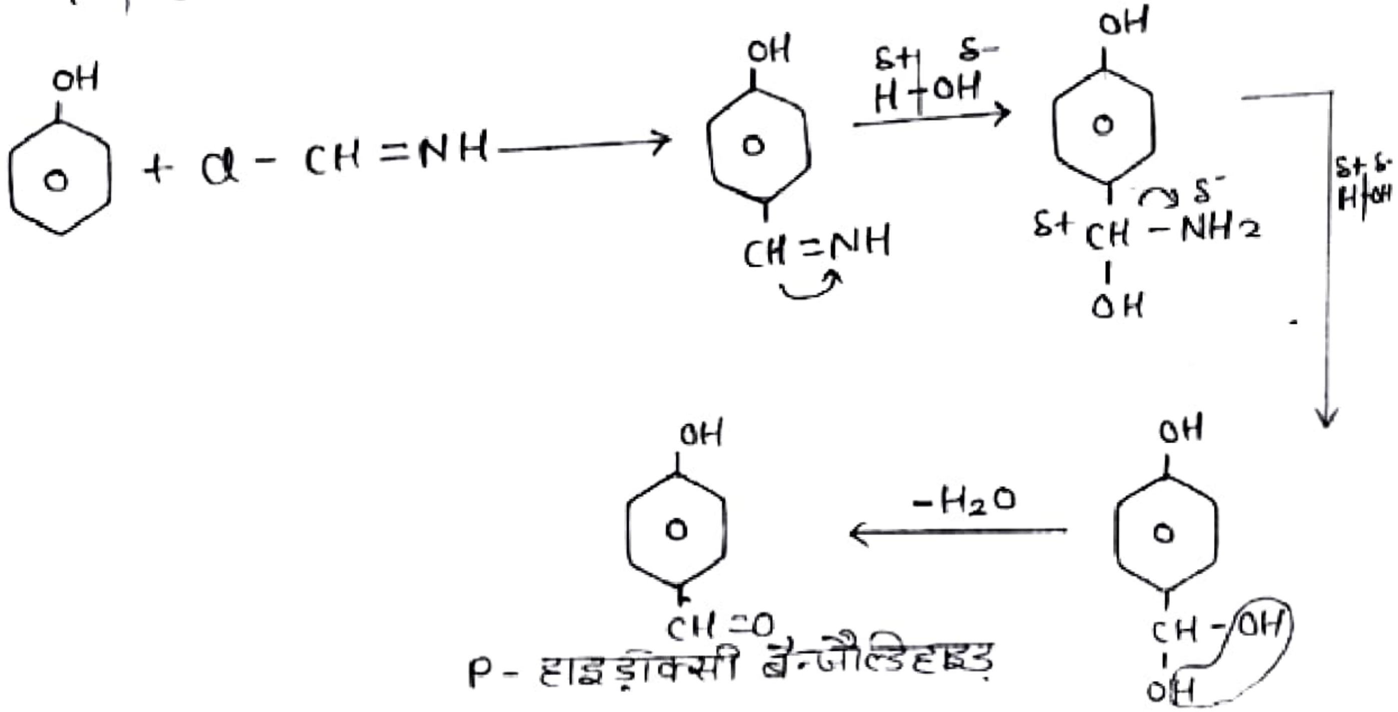
बैन्जीन   बैन्जैल्डिहाइड

Imp. (b) गाटरमान अभिक्रिया - (फार्मलीकरण) -

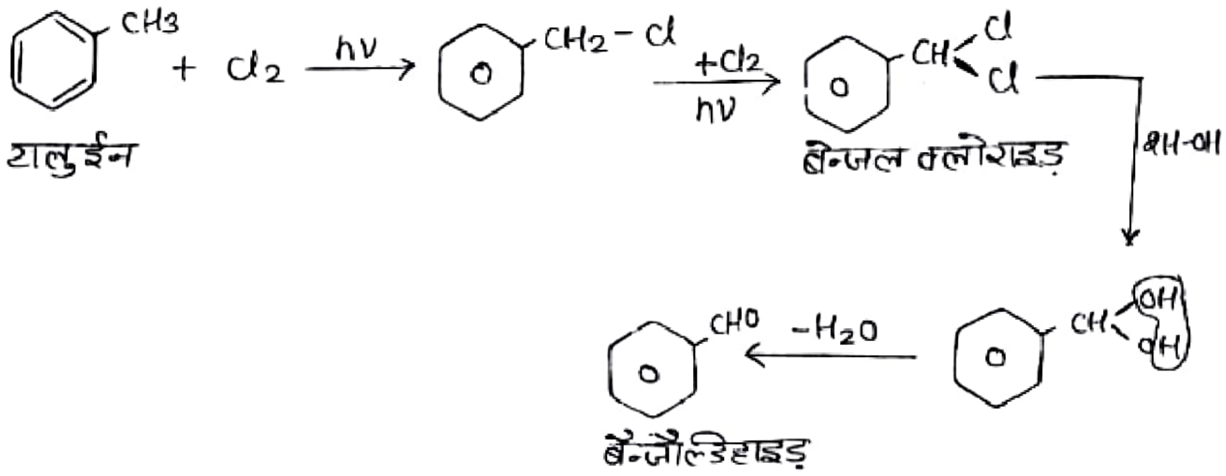
जब बेन्जीन या इसके व्युत्पन्न निर्जल $AlCl_3$ या $CuCl$ की उपस्थिति में $HCN + HCl$ के साथ क्रिया कर बेन्जौल्डिहाइड या प्रतिस्थापित बेन्जौल्डिहाइड प्राप्त होते है।



या $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl} + H-\overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{N} \xrightarrow{AlCl_3} Cl-CH=NH$



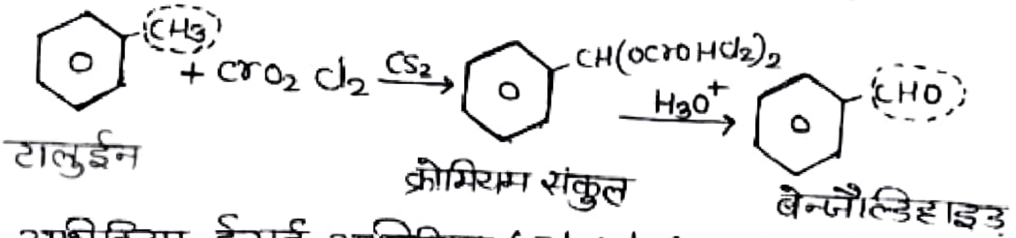
(c) पार्श्व श्रृंखला के क्लोरीनन के पश्चात् जल अपघटन से-



Imp.
(d) मेथिल बेन्जीन के ऑक्सीकरण द्वारा -

(a) क्रोमिल क्लोराइड के उपयोग से-

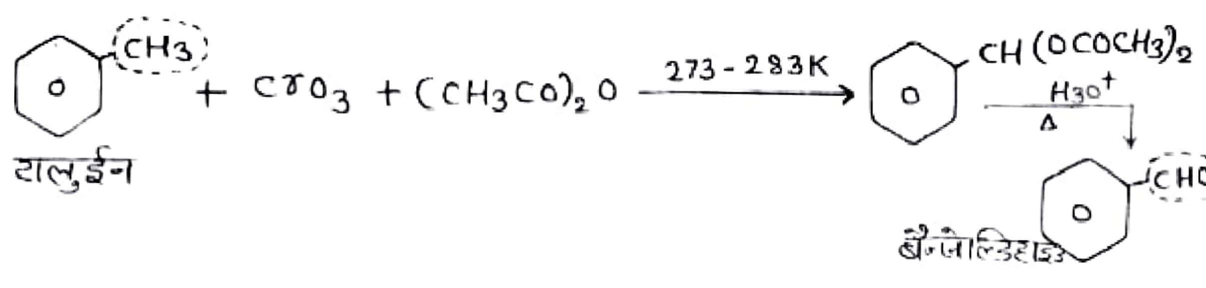
क्रोमिल क्लो. (CrO_2Cl_2)
मेथिल समूह को एक क्रोमियम संकुल में ऑक्सीकृत कर देता है जो जल अपघटन द्वारा संगत बैन्जैल्डिहाइड बनाता है।



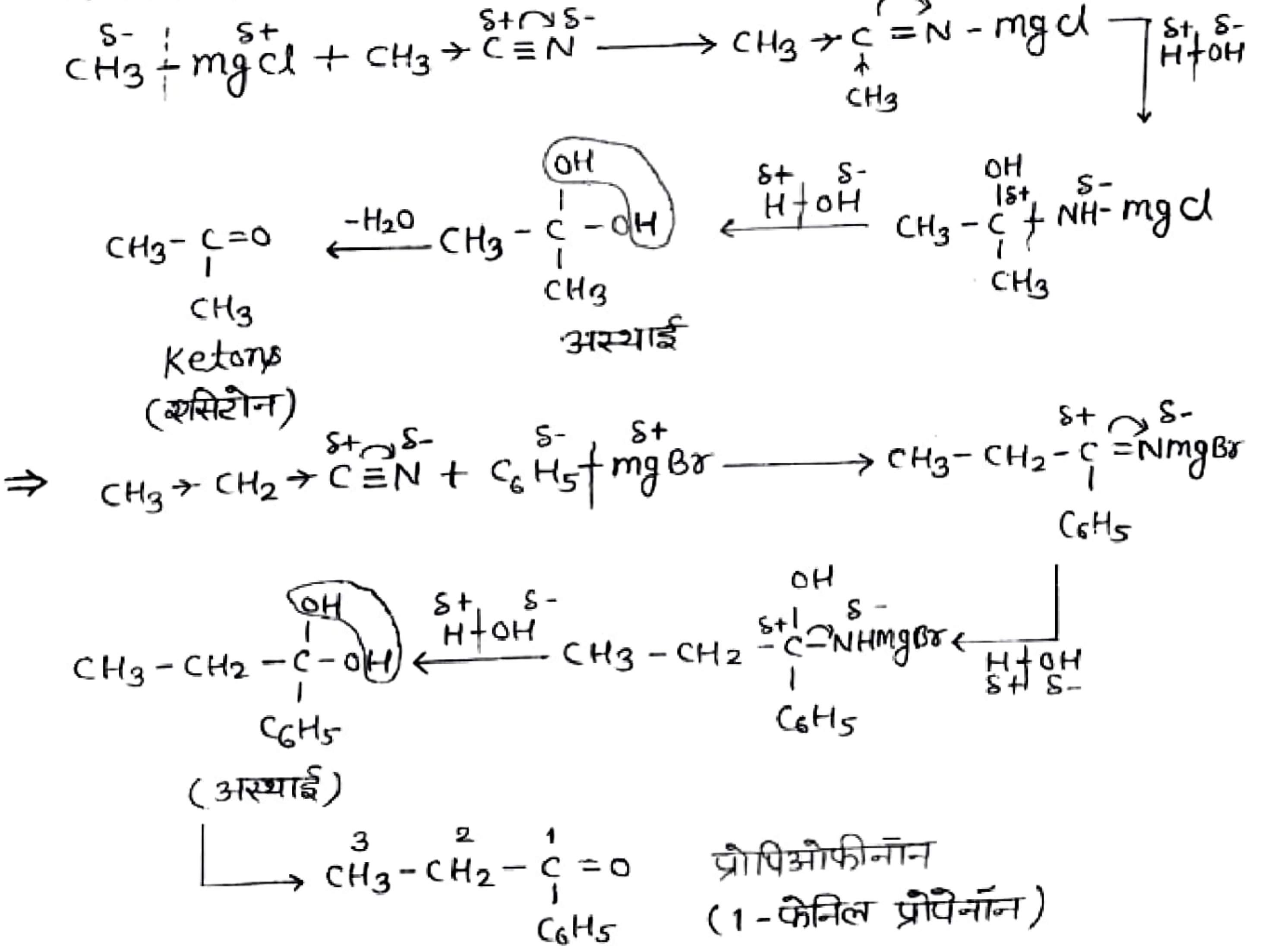
यह अभिक्रिया ईटार्ड अभिक्रिया (Etard Reaction) कहलाती है।

(b) क्रोमिक ऑक्साइड के उपयोग से - (CrO_3) -

टालुईन या प्रतिस्थापित टालुईन को ऐसिटिक एनहाइड्राइड में क्रोमिक ऑक्साइड के साथ अभिकृत कराने पर बेन्जिलिडीन डाइएसीटेट प्राप्त होता है। बेन्जिलिडीन डाइएसीटेट जलीय अम्ल के साथ जल अपघटित होकर संगत बैन्जैल्डिहाइड बनता है।



(1) नाइट्राइल से- R/Ar-mgx को R-C≡N (एल्कन नाइट्राइल) से क्रिया द्वारा बने उत्पाद का जल अपघटन कराने पर एल्केनोन बनते है।



(2) एसिल क्लोराइड से- ग्रीन्यार अभिकर्मक तथा कैडमियम क्लो॰ की अभिक्रिया से प्राप्त डाई एल्किल कैडमियम की एसिल क्लोराइड से अभिक्रिया कराने पर कीटोन प्राप्त होते है।

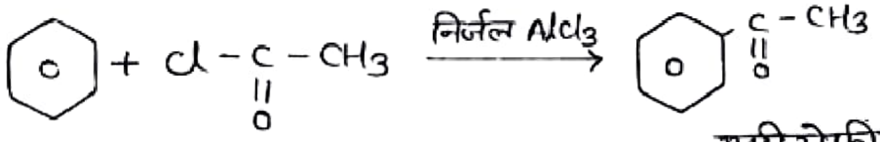
$$2R-mgX + CdCl_2 \xrightarrow{\text{ईथर}} R_2Cd + 2mg(X)Cl$$

डाई एल्किल कैडमियम

$$2R'-\underset{\|}{\overset{}{C}}(=O)-Cl + R_2Cd \xrightarrow{\text{ईथर}} 2R'-C(=O)-R + CdCl_2$$

Ketone

(3) फ्रीडल क्राफ्टस एसीटिलीकरण :- जब बेन्जीन या बेन्जीन के प्रतिस्थापी की अभिक्रिया एसिटिल क्लोराइड के साथ निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति मे कराई जाए तो फ्रीडल क्राफ्टस एसीटिलीकरण कहलाती है।



एसीटोफीनॉन

उदाहरण 12·1 निम्नलिखित रूपांतरणो को करने के लिए अभिकर्मको के नाम बताइए

(i) हेक्सेन - 1 - ऑल से हैक्सेनैल (ii) साइक्लोहेक्सेनॉल से साइक्लो-हेक्सेनॉन (iii) ऐलिल एल्कोहल से प्रोपिनैल (iv) एथेन नाइट्राइल से एथेनैल (v) P - फ्लुओरो टॉलुईन से P - फ्लुओरो बैन्जेल्डिहाइड (vi) ब्युट - 2 - ईन से एथेनैल

Ans.- (i) PCC ($C_6H_5NH^+CrO_3Cl^-$) या Collins Reagent ($CrO_3 \cdot 2C_5H_5N$) या $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$

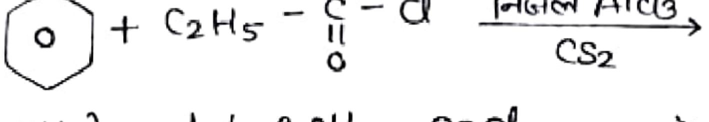
(ii) PCC या $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ या Collins Reagent

(iii) PCC / Collin's Reagent

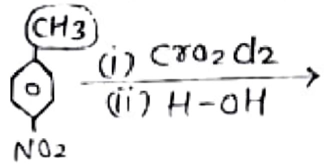
(iv) DIBAL-H (v) क्रोमिल क्लो. (CrO_2Cl_2)/H-OH या क्रोमिक ऑक्साइड (CrO_3)/$(CH_3CO)_2O$

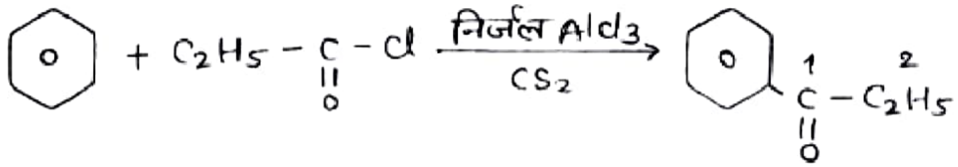
(vi) O_3/Zn-dust

⇒ **पाठ्यनिहित प्रश्न -** 12·2 - निम्न अभिक्रिया के उत्पादो की संरचना लिखिए-

(i) 

(ii) $(C_6H_5CH_2)_2Cd + 2CH_3-COCl \longrightarrow$

(iii) $CH_3-C \equiv CH \xrightarrow{Hg^+,\ H_2SO_4}$ (iv) 

Ans. - (i) 

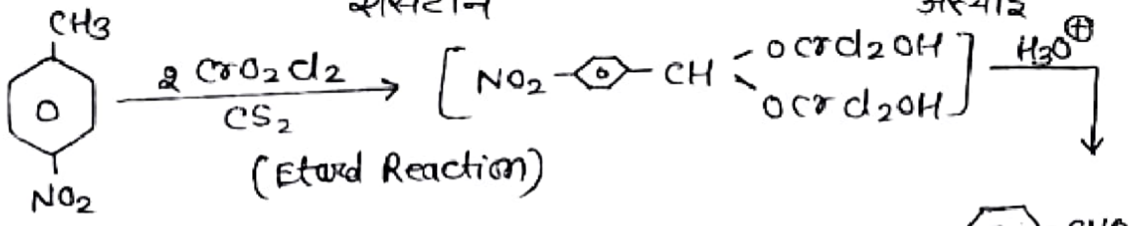
1 - फ़ेनिल प्रोपेनोन

(ii) $2(C_6H_5-CH_2)_2Cd + 2CH_3COCl \xrightarrow{\text{ईथर}} 2C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CdCl_2$

(iii) $CH_3 \rightarrow \overset{\delta+}{C} \equiv \overset{\delta-}{C}H \xrightarrow[\overset{\delta+}{H}\,+\,\overset{\delta-}{OH}]{H_2SO_4,\ Hg^{+2}} CH_3 \rightarrow \overset{\delta+}{\underset{\underset{:\ddot{O}H}{|}}{C}} = \overset{\delta-}{C}H_2$

(+I, अनुनाद)

$\xrightarrow{\overset{\delta+}{H}\,+\,\overset{\delta-}{OH}} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_3$ (अस्थाई) $\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (एसिटोन)

(iv) 

(Etard Reaction)

P - Nitrotoluene

P - नाइट्रोबेन्जेल्डिहाइड

* <u>भौतिक गुणधर्म</u> - एल्डिहाइड & कीटोनो के क्वथनांक समतुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले हाइड्रोकार्बन और ईथरो से ईथरो से अधिक होते है। यह एल्डिहाइड & किटोनो में द्विध्रुव - द्विध्रुव आर्कषण के फलस्वरूप उत्पन्न दुर्बल आण्विक संगुणन के कारण होते है।

क्वथनांक क्रम: n - ब्युटेन < मैथॉक्सीएथेन < प्रोपेनैल < एसीटोन < प्रोपेनॉल

Ques. निम्न को क्वथनांको के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित करो -

$CH_3-CH_2-CH_2-CHO$, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $C_2H_5-O-C_2H_5$, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

Ans- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 < H_5C_2-O-C_2H_5 < CH_3-CH_2-CH_2-CHO$
$< CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

* रासायनिक अभिक्रियाएं -

कार्बोनिल यौगिको की क्रियाओं को 4 वर्गों में बांटा गया है-

(a) $-\underset{\underset{O}{||}}{C}-$ समूह की नाभिक स्नेही योगात्मक क्रियाएं

(b) ऑक्सीकरण, अपचयन, हैलोजेनीकरण

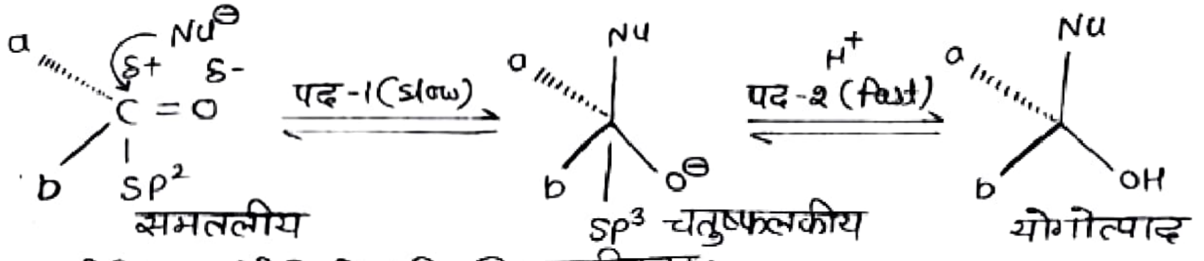
(c) केवल एल्डिहाइड की क्रियाएं

(d) केवल कीटोनो की क्रियाएं

(a) $-\underset{\underset{O}{||}}{C}-$ समूह की नाभिक स्नेही योगात्मक क्रियाएं-

नाभिक रागी अर्थात नाभिक स्नेही ध्रुवीय कार्बोनिल समूह के इलेक्ट्रॉन रागी कार्बन पर उस दिशा में आक्रमण करता है जो कार्बोनिल कार्बन के sp^2 संकरित कक्षको के तल के लगभग लंब पर होती है।

इस प्रक्रिया मे कार्बन की संकरण अवस्था $sp^2 - sp^3$ हो जाती है एक चतुष्फलकीय एल्कोक्साइड मध्यवर्ती बनता है यह मध्यवर्ती अभि. माध्यम से एक प्रोटॉन प्राप्त करके वि० उदासीन उत्पाद देता है अर्थात C & O द्विक आबन्ध पर $Nu^{\ominus}$ & $H^{\oplus}$ का योग होता है।



कार्बोनिल यौगिको की क्रियाशीलता:-

कार्बोनिल यौगिक सामान्यतः नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया प्रदर्शित करते है। कार्बोनिल समूह के कार्बन पर जितना अधिक धनावेश होगा अर्थात जितना कम e^- घनत्व होगा उतना ही आसानी से कार्बोनिल समूह नाभिक स्नेही के द्वारा आक्रमण किया जायेगा।

अत: उन कार्बोनिल यौगिको की क्रियाशीलता उतना ही अधिक होती है।

(a) प्रेरणिक प्रभाव :- कार्बोनिल यौगिको पर +I प्रभाव जितना अधिक होगा उनकी क्रियाशीलता उतनी ही कम होगी।

$$H \rightarrow \underset{\underset{O}{||}}{C} - H \;>\; R \rightarrow \underset{\underset{O}{||}}{C} - H \;>\; R \rightarrow \underset{\underset{O}{||}}{C} \leftarrow R$$

+I   +I   +I

⟶ क्रियाशीलता का घटता क्रम

(b) त्रिविम बाधा (Sterric effect):- कार्बोनिल समूह पर एल्किल समूह का बढ़ना या आकार बढ़ने पर नाभिकस्नेही के आक्रमण की सम्भावना कम हो जाती है।

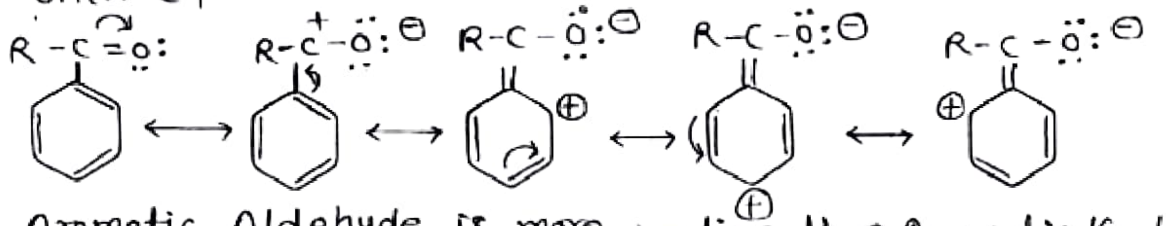
$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > C=O \;>\; \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C=O \;>\; \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C=O \;>\; \begin{matrix} (CH_3)_2CH \\ (CH_3)_2CH \end{matrix} > C=O \;>\; \begin{matrix} (CH_3)_3C \\ (CH_3)_3C \end{matrix} > C=O$$

formuldehyde   Acetaldehade   Acetene   Dia - iso Propil Ketone   Dia-t Butyl Ketone

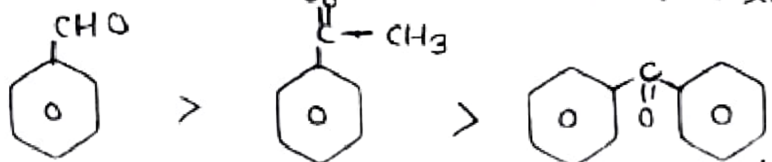
⟶ क्रियाशीलता का घटता क्रम

एरोमैटिक एल्डिहाइड & किटोन ; एलिफैटिक कार्बोनिल यौगिको मे कम क्रियाशील होते हैं कारण +R प्रभाव (अनुनाद) के कारण

अनुनाद के कारण बेन्जीन वलय के द्वारा कार्बोनिल समूह के कार्बन का e^- घनत्व बढ़ जाता है। अत: क्रियाशीलता कम हो जाती है।



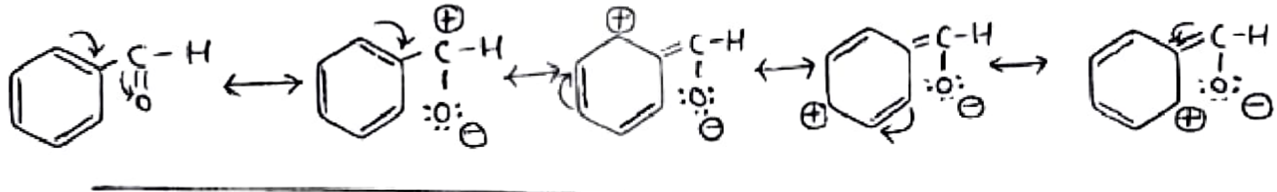
* Aromatic Aldehyde is more reative than Aromatic Ketone



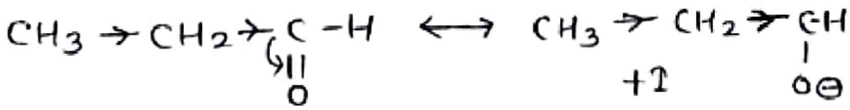
Benzaldehyde   Acetophenone   Benzophenone

Ques. नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया मे बैन्जैल्डिहाइड प्रोपेनैल से कम अभिक्रियाशील होगा अथवा अधिक, आप क्या अपेक्षा करेगे? समझाइए।

Ans.- बैन्जैल्डिहाइड मे अनुनाद पाए जाने के कारण कार्बोनिल समूह के कार्बन का e^- घनत्व बहुत अधिक हो जाता है। जिससे नाभिक स्नेही आसानी से आक्रमण नही कर पाता है अतः Nu के लिए क्रियाशीलता कम पाई जाती है।



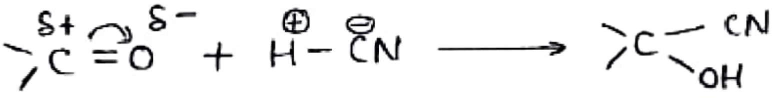
अनुनादी संरचना



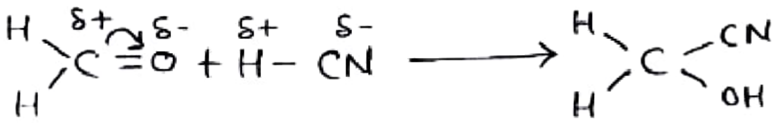
Ex- (A) नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया:-

(1) हाइड्रोजन सायनाइड (H-C≡N) का योग -

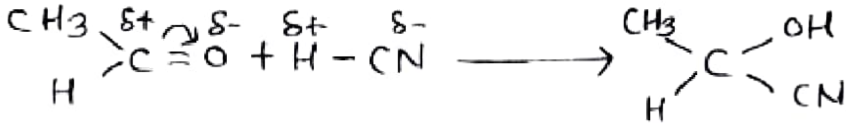
जब कार्बोनिल यौगिक के साथ HCN का योग किया जाता है तो योगात्मक सायनो हाइड्रिन बनता है।



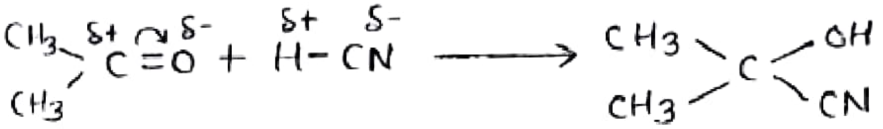
कार्बोनिल समूह — सायनो हाइड्रिन यौगिक



फार्म एल्डिहाइड — फार्म एल्डिहाइड सायनो हाइड्रीन

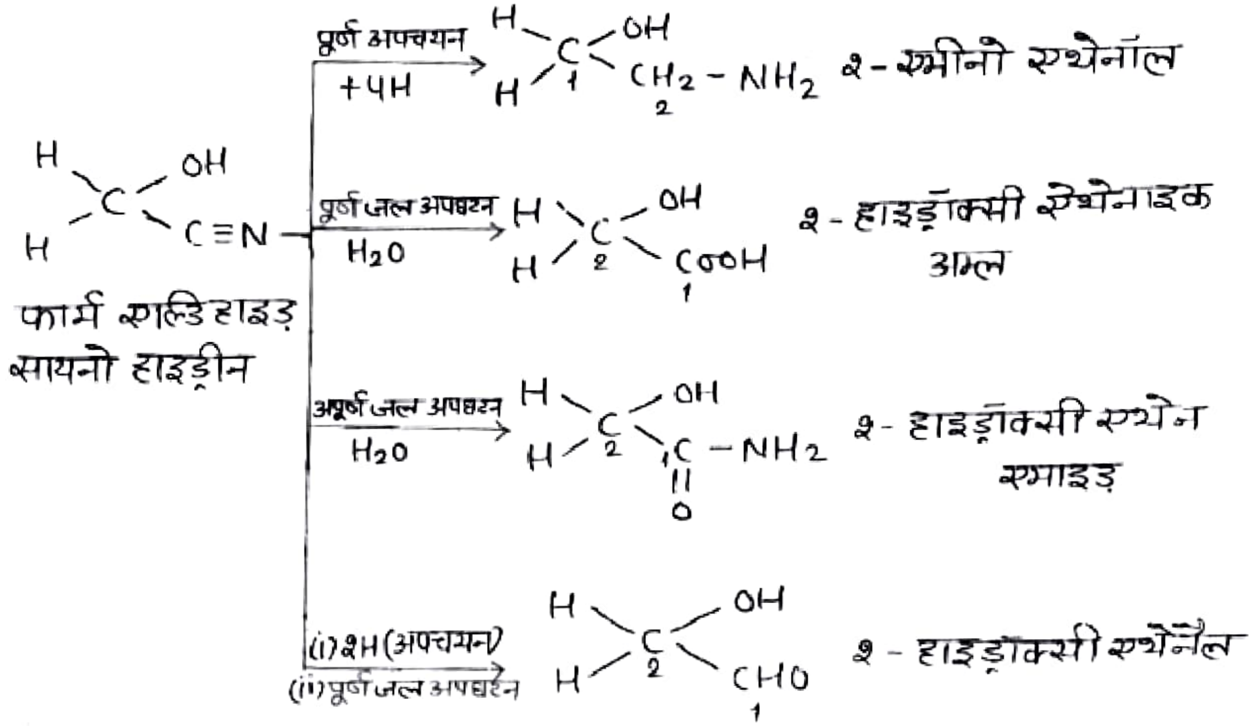


एसिट एल्डिहाइड — एसिट एल्डिहाइड सायनो हाइड्रिन

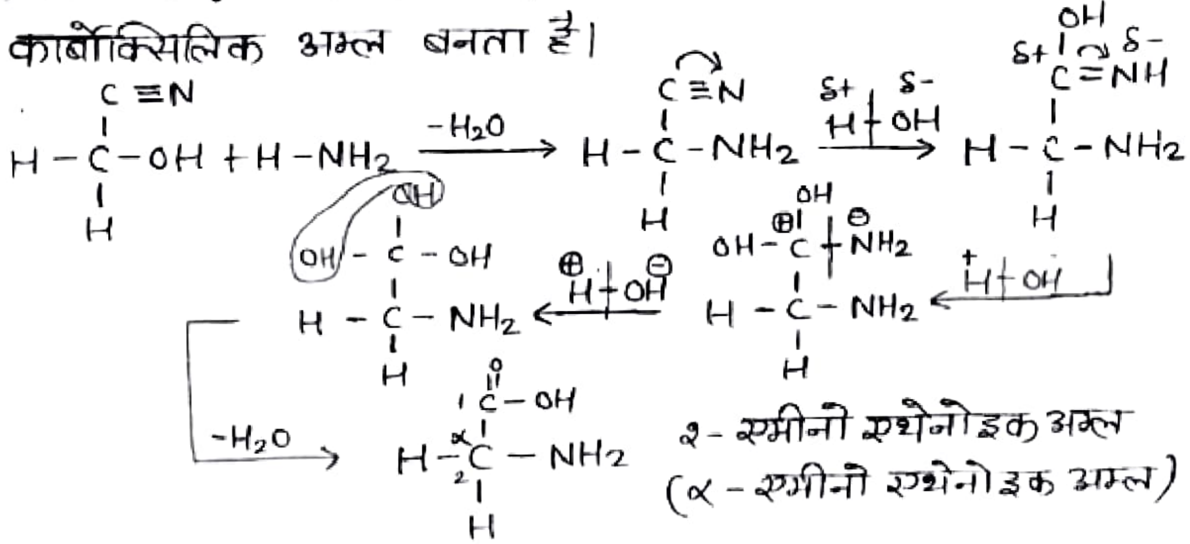


एसिटोन   एसिटोन सायनो हाइड्रेन

सायनो हाइड्रीन को अन्य यौगिक मे परिवर्तित कर सकते है।



* **स्ट्रेकर अभिक्रिया** - सायनो हाइड्रिन की NH_3 से क्रिया द्वारा बने उत्पाद का पूर्ण जल अपघटन किया जाए तो α-एमीनो कार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है।



(2) सोडियम बाई सल्फाइट का योग –

इस क्रिया का उपयोग कार्बोनिल यौगिको के पृथक्करण मे किया जाता है।

$$>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} + Na^+ HSO_3^- \rightleftharpoons >C<^{\bar{O}Na^+}_{SO_3H} \xrightleftharpoons{\text{proton transfer}} >C<^{OH}_{SO_3^- Na^+}$$

$$\frac{CH_3}{H}>C=O + NaHSO_3 \longrightarrow \frac{CH_3}{H}>C<^{OH}_{SO_3^- Na^+}$$

सोडियम एसिट एल्डिहाइड बाई सल्फाइट (योगात्पाद)
(ठोस)

$$\frac{CH_3}{CH_3}>C=O + NaHSO_3 \longrightarrow \frac{CH_3}{CH_3}>C<^{OH}_{SO_3Na}$$

एसिटोन — सोडियम बाई सल्फाइट — सोडियम एसीटोन बाई सल्फाइट

बाई सल्फाइट योगात्पाद ठोस होते है इन्हे अगर तनु अम्ल या जलीय क्षार मे डाला जाता है तो इन्हे पुनः वाष्प कार्बोनिल यौगिक बनते है अतः इसलिए इन्हे कार्बोनिल यौगिको मे उपस्थित अ-कार्बोनिल यौगिको (Non-Carbonil Compound) को अलग करने मे लिया जाता है।

$$>C<^{OH}_{SO_3^- Na^+} + HCl \longrightarrow >C=O + NaCl + SO_2 + H_2O$$

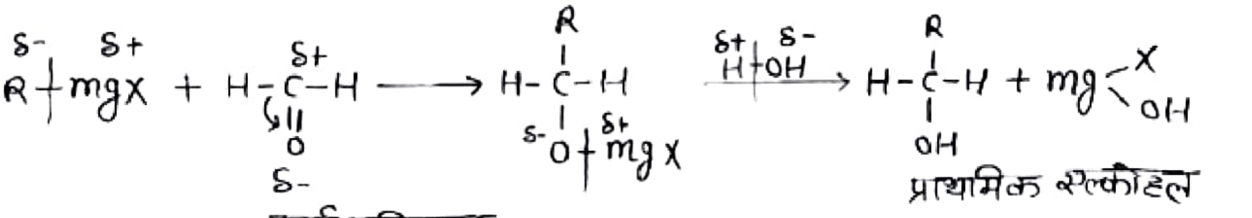
$$>C<^{OH}_{SO_3^{\ominus} Na^{\oplus}} + NaOH \longrightarrow >C=O + Na_2SO_3 + H_2O$$

(3) ग्रिन्यार अभिकर्मक से –

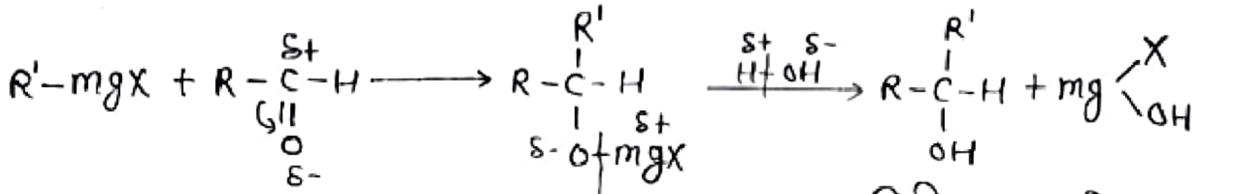
$$R-MgX + \underset{\underset{O}{\|}}{-C-} \xrightarrow{H_2O} \text{एल्कोहल}$$

कार्बोनिल यौगिक

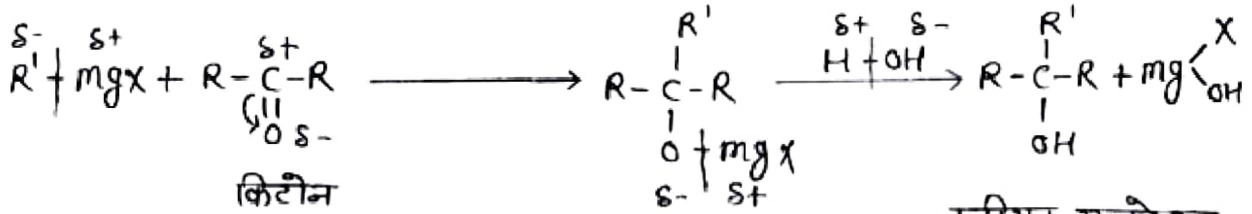
$$\left\{\begin{array}{l} R-MgX + HCHO \xrightarrow{H_2O} \text{प्राथमिक एल्कोहल} \\ R-MgX + R-CHO \xrightarrow{H_2O} \text{द्वितीयक एल्कोहल} \\ R-MgX + RCOR \xrightarrow{H_2O} \text{तृतीयक एल्कोहल} \end{array}\right\}$$



फार्मएल्डिहाइड — प्राथमिक एल्कोहल



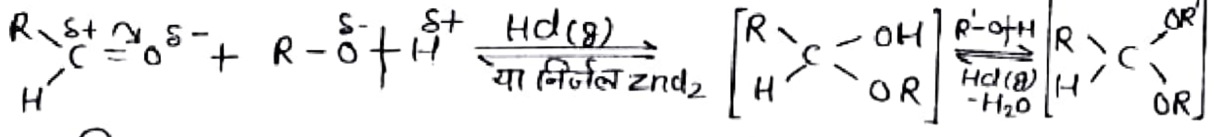
द्वितीयक एल्कोहल



किटोन — तृतीयक एल्कोहल

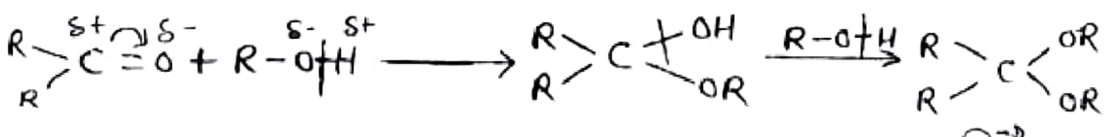
(5) एल्कोहल का संयोजन :- एल्डिहाइड, मोनो हाइड्रिक एल्कोहल की तुल्यांक मात्रा के साथ शुष्क HCl या निर्जल $ZnCl_2$ की उपस्थिति में अभिक्रिया कर एल्कॉक्सी एल्कोहल मध्यवर्ती बनाते हैं, जिन्हे हेमिएसिटैल कहते है।

यह पुनः एक मोल एल्कोहल से अभिक्रिया कर जैम डाइ एल्कोक्सी यौगिक बनाते है अर्थात श्रृंखला के छोर के C पर दो एल्कोक्सी समूह है तो एसीटैल कहते है।



एल्डिहाइड — हेमिएसिटैल — "एसिटैल"

⇒ कीटोन की अभिक्रिया दो अणु मोनो हाइड्रिक एल्कोहल से कराने पर किटैल का निर्माण होता है अर्थात् ऐसे यौगिक जिसमे एक मध्यवर्ती C पर दो −OR समूह जुड़े होतो किटैल कहते है।



किटैल

$$\underset{R}{\overset{R}{>}}C=O + \begin{matrix} HO-CH_2 \\ | \\ HO-CH_2 \end{matrix} \underset{HCl}{\overset{HCl\ gas}{\rightleftharpoons}} \underset{R}{\overset{R}{>}}C<\begin{matrix} O-CH_2 \\ | \\ O-CH_2 \end{matrix} + H_2O$$

एथिलीन ग्लायकॉल कीटॅल

(5) अमोनिया के व्युत्पन्नो के साथ :-

ये योगात्मक विलोपन प्रकार की अभिक्रिया है इसमें H_2O अणु का विलोपन होकर क्रिस्टलीय योगोत्पाद बनाते है।

$$>C=O + H_2-N-G \longrightarrow >C=N-G + H_2O$$

अमोनिया व्युत्पन्न — उत्पाद

अमोनिया व्युत्पन्न – NH_2-OH (हाइड्रॉक्सिल एमीन), NH_2-NH_2 (हाइड्रेजीन), $NH_2-NH-C_6H_5$ (फेनिल हाइड्रेजीन)

$NH_2-NH-C_6H_3(NO_2)_2$, 2,4-डाईनाइट्रो फेनिल हाइड्रेजीन, $NH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ सैमी कार्बेसाइड

(a) हाइड्राक्सिल एमीन (NH_2-OH) से अभिक्रिया -

ऑक्सिम प्राप्त होता है।

$$\underset{H}{\overset{CH_3}{>}}C=O + H_2N-OH \xrightarrow{H^+} \underset{H}{\overset{CH_3}{>}}C=N-OH + H_2O$$

एसिट एल्डिहाइड — हाइड्राक्सिल एमीन — एसिटैडोक्सिम

$$\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{>}}C=O + H_2N-OH \xrightarrow{H^+} \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{>}}C=N-OH + H_2O$$

एसिटोन — एसिटोक्सिम

$$\underset{H}{\overset{H}{>}}C=O + H_2N-OH \xrightarrow{H^+} \underset{H}{\overset{H}{>}}C=N-OH$$

फार्म एल्डिहाइड — फार्म एल्डोक्सिम

$$\Delta = O + H_2-OH \longrightarrow \Delta = N-OH$$

साइक्लो प्रोपेनान ऑक्सिम

(b) हाइड्रेजीन (NH_2-NH_2) से अभिक्रिया -

$$H_2C=O + H_2N-NH_2 \longrightarrow H_2C=N-NH_2$$

फार्म एल्डिहाइड + हाइड्रेजीन → फार्म एल्डिहाइड हाइड्रेजोन

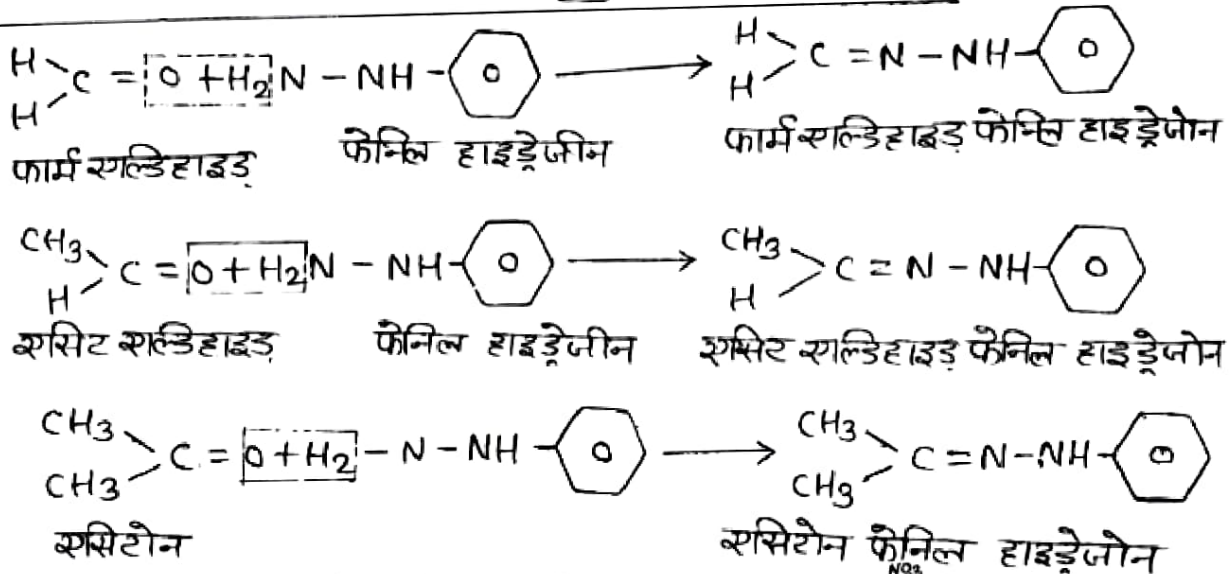
$$(CH_3)(H)C=O + H_2N-NH_2 \longrightarrow (CH_3)(H)C=N-NH_2$$

एसिट एल्डिहाइड + हाइड्रेजीन → एसिट एल्डिहाइड हाइड्रेजोन

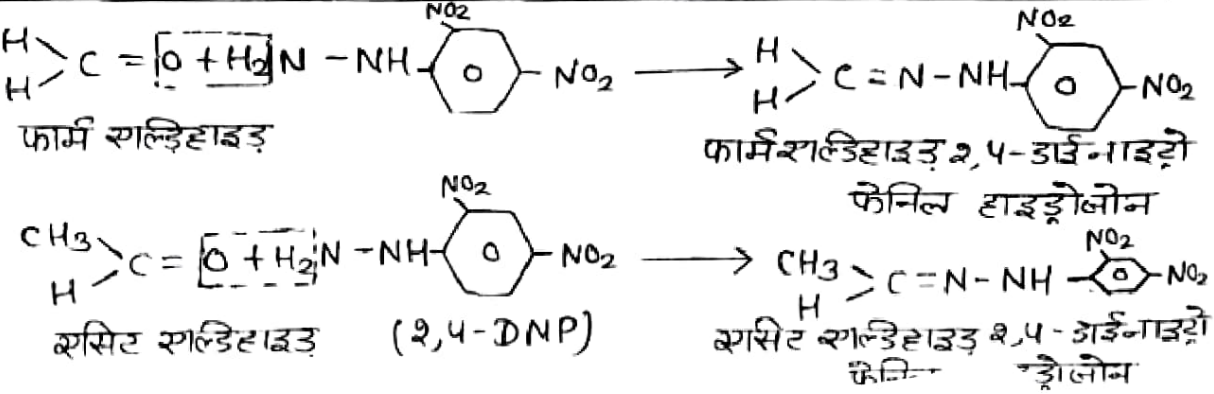
$$(CH_3)_2C=O + H_2N-NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C=N-NH_2$$

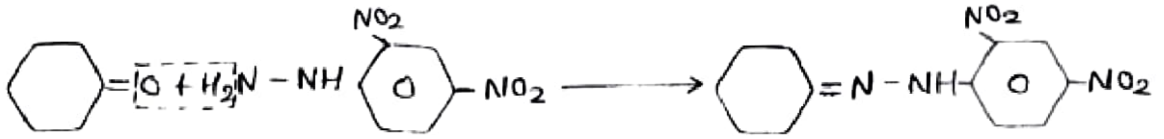
एसिटोन → एसिटोन हाइड्रेजोन

(c) फेनिल हाइड्रेजीन [$NH_2-NH-C_6H_5$] से अभिक्रिया -

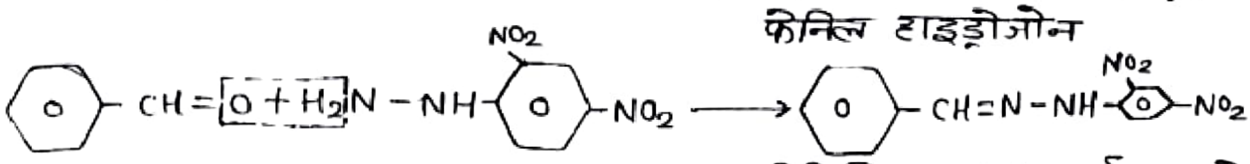


(d) २,४ - डाई नाइट्रो फेनिल हाइड्रेजीन [$H_2N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$] से क्रिया-





साइक्लो हैक्सैनान → साइक्लो हैक्सैनान -2,4-डाई नाइट्रो फेनिल हाइड्रोजोन



बेन्जिल्डिहाइड 2,4 - डाई नाइट्रो फेनिल हाइड्रोजोन

(e) सैमीकार्बेसाइड ($H_2N-NH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2$) से क्रिया –

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C=\boxed{O+H_2}N-NH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2 \longrightarrow \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C=N-NH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2$$

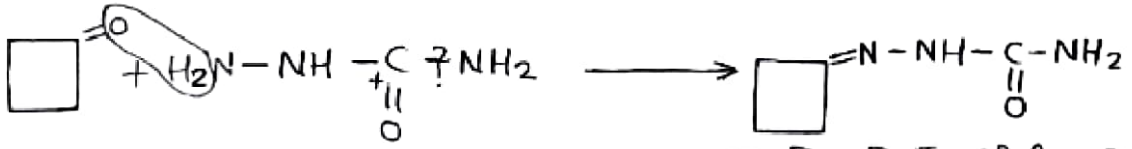
फार्म एल्डिहाइड सैमी कार्बेसाइड → फार्म एल्डिहाइड सैमी कार्बेजोन

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>C=\boxed{O+H_2}N-NH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>C=N-NH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2$$

एसिट एल्डिहाइड सैमी कार्बेजोन

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=\boxed{O+H_2}N-NH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=N-NH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2$$

एसिटोन → एसिटोन सैमी कार्बेजोन



साइक्लो ब्युटेनॉन सैमी कार्बेजोन

(6) प्राथमिक एमीन ($R-NH_2$) के साथ क्रिया –

H_2O का निष्कासन होकर शिफ क्षारक [N - एल्किल एल्डिमीन ($-CH=N-R$)] बनते हैं जिन्हें शेजो मिथाइन या एनिल या इमीन भी कहते हैं। कीटोन की $R-NH_2$ के साथ क्रिया उत्प्रेरक $ZnCl_2$ की उपस्थिति में होती है।

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C=\boxed{O+H_2}N-R \longrightarrow R-CH=N-R + H_2O$$ शिफक्षार

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=\boxed{O+H_2}O-R \xrightarrow[ZnCl_2]{\text{निर्जल}} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=N-R$$ शिफक्षार

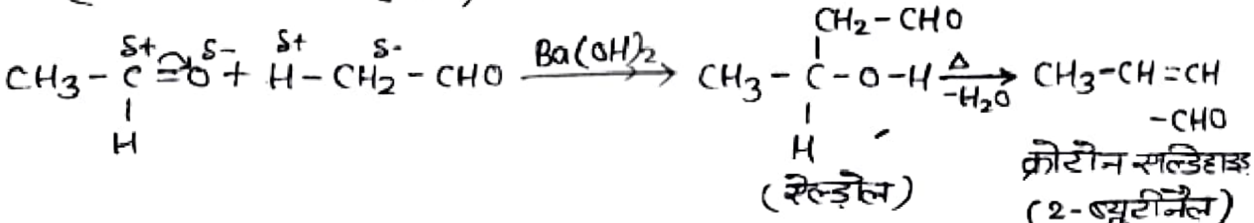
(7)

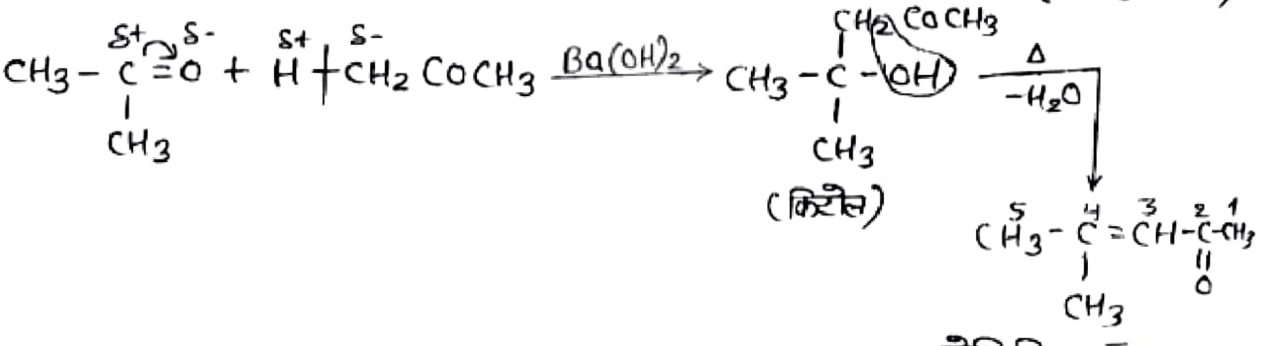
(a) ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया (Aldol Condensation Reaction) -

वे एल्डिहाइड या किटोन जिनमे कम से कम एक α - H परमाणु उपस्थिति हो वे दुर्बल क्षार या तनु क्षार Ex- $Ba(OH)_2$ या तनु NaOH , $Ca(OH)_2$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 etc की उपस्थिति ऐल्डोल (β - हाइड्रॉक्सी एल्डिहाइड) अथवा किटोल (β - हाइड्रॉक्सी कीटोन) बनाते हैं इसे ऐल्डोल अभिक्रिया या ऐल्डोल संघनन कहते है।

(इनमे दो अणु जुडने के कारण ऐल्डोल संघनन कहते है।)

[एल्डोल = एल्डिहाइड (CHO) + ऑल (-OH)]

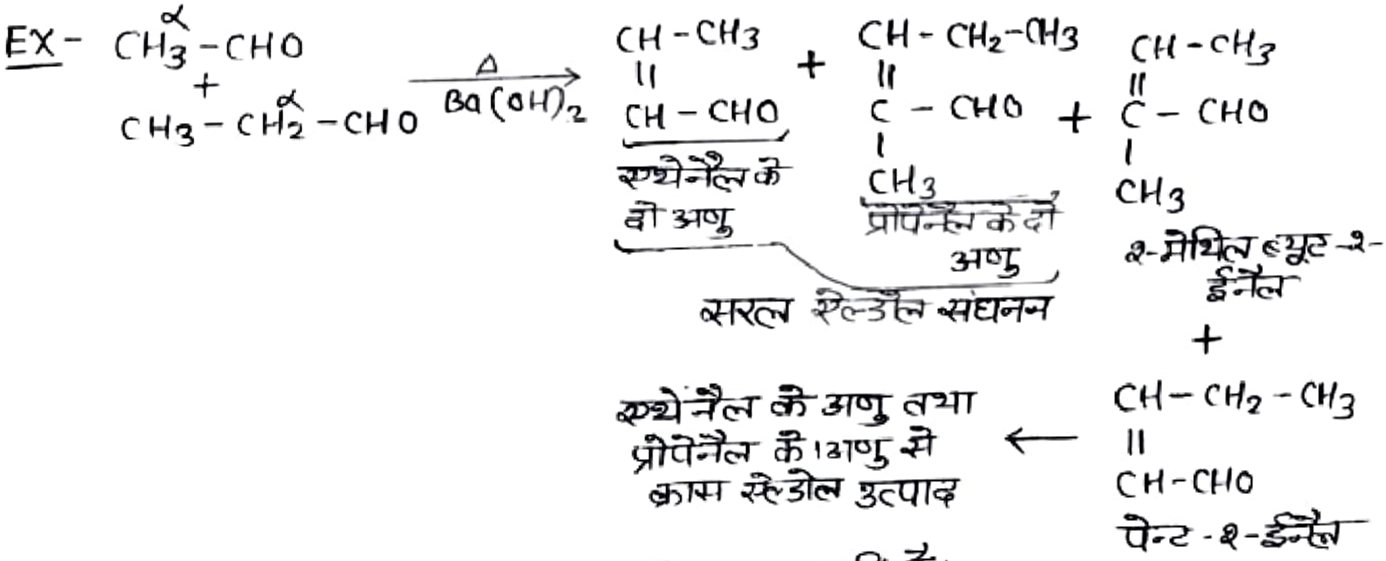




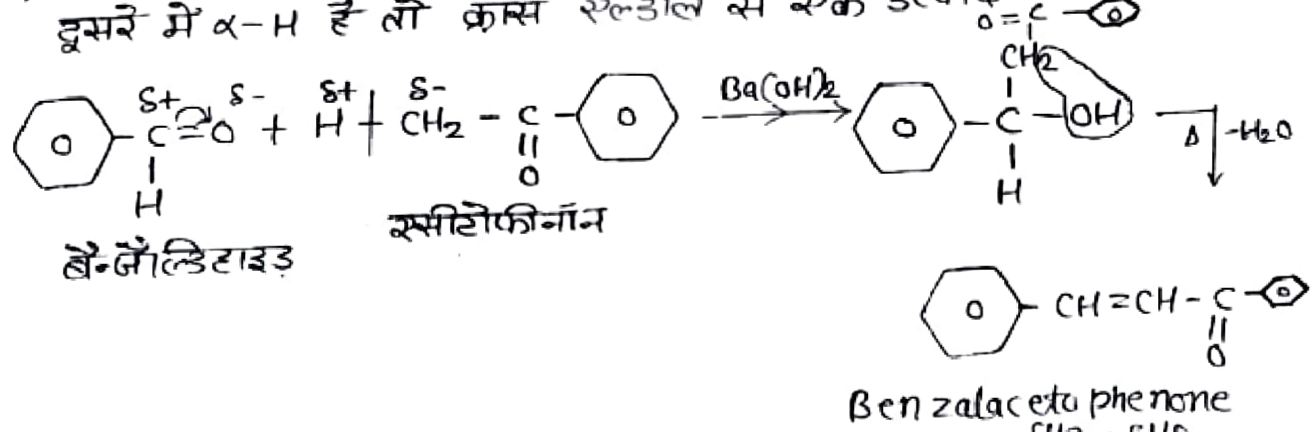
NOTE - किटोन, कीटोल (कीटो & एल्कोहल) निर्मित करते हैं, फिर भी उसकी एल्डिहाइड के साथ समानता के कारण उनकी अभिक्रिया भी ऐल्डोल संघनन के नाम से ही जानी जाती है।

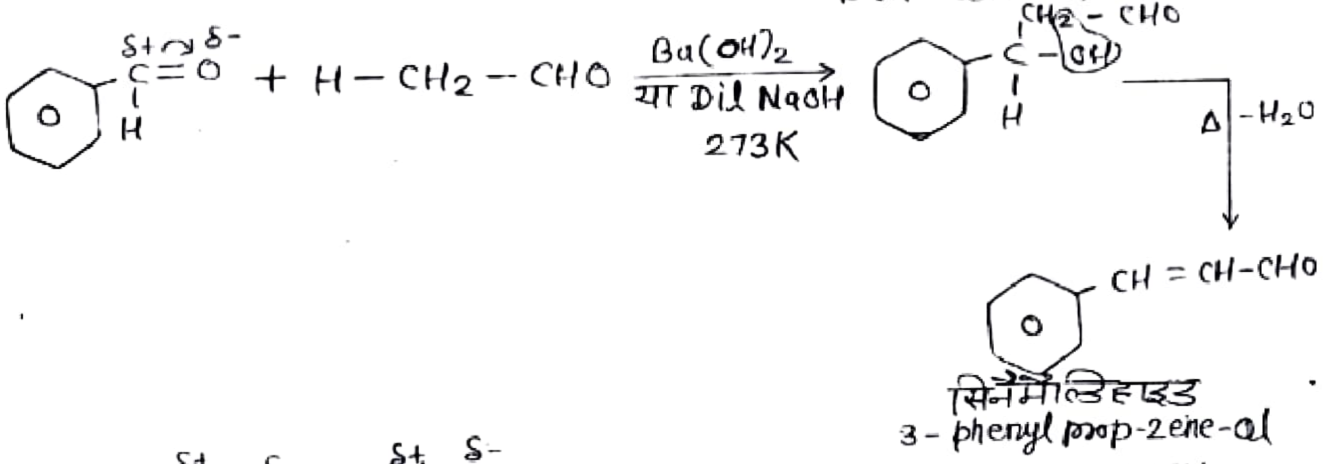
(b) क्रॉस या मिश्रित या विषम एल्डोल संघनन -

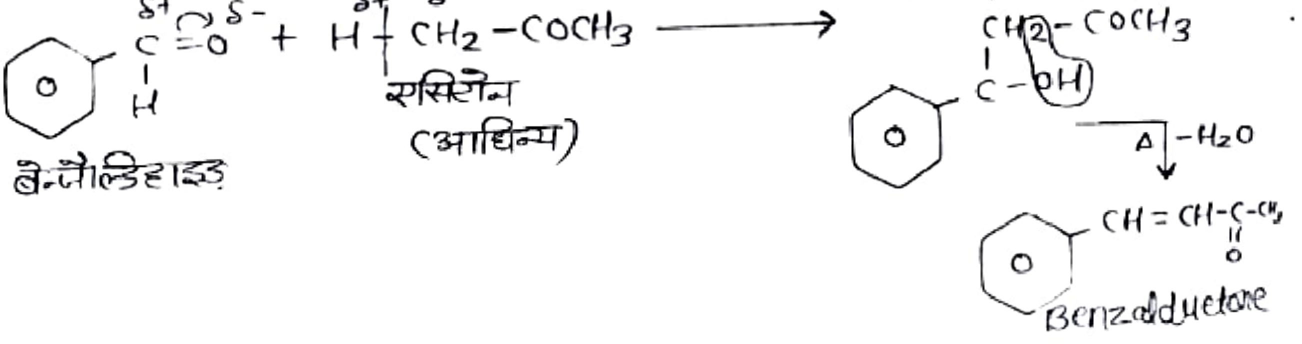
जब दो भिन्न-भिन्न एल्डिहाइड या कीटोन के मध्य एल्डोल संघनन होता है तो उसे क्रॉस एल्डोल संघनन कहते हैं। यदि प्रत्येक मे α - H हो तो ये चार उत्पादो का मिश्रण देते है।



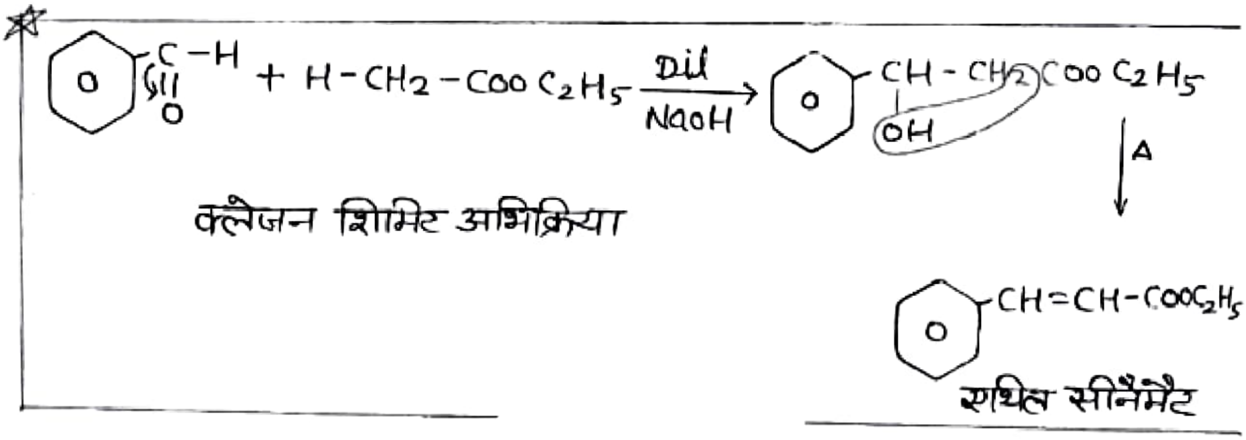
⇒ यदि एल्डिहाइड के एक अणु में α-H नहीं है। दूसरे में α-H है तो क्रास ऐल्डोल से एक उत्पाद बनता है।







NOTE - यदि दुर्बल क्षार की उपस्थिति में क्रास ऐल्डोल संघनन एक अणु ऐरोमैटिक एल्डिहाइड तथा दूसरा एलिफैटिक एल्डिहाइड या किटोन से कराने पर इस अभिक्रिया को क्लेजन अभिक्रिया या क्लेजन शिमिट अभिक्रिया (claisen - Schmidt Reaction) कहते हैं।



(II) अपचयन :-

(A) Na + C_2H_5OH से अपचयन -

एल्डिहाइड के अपचयन से प्राथमिक एल्कोहल तथा किटोन के अपचयन से द्वितीयक एल्कोहल बनता है यदि अपचायक पदार्थ क्रमशः $Na + C_2H_5OH$, NaH, $LiAlH_4$ लिए जायें तो क्रमशः बुवो ब्लाक अपचयन, डारजन अपचयन, नाइट्रस ब्राउन अपचयन अभि० कहलाती है।

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C=O + 2H \xrightarrow{Na + C_2H_5OH} \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\underset{H}{\underset{|}{C}}-OH$$ प्राथमिक एल्कोहल

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O + 2H \xrightarrow{Na + C_2H_5OH} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\underset{H}{\underset{|}{C}}-OH$$ द्वितीयक एल्कोहल

$Ni + H_2$ या $NaBH_4$ के द्वारा भी कार्बोनिल समूह को एल्कोहल में बदला जाता है।

(b) Redp + HI से अपचयन -

हमेशा समान कार्बन की स्ल्केन बनती है।

$$R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H + 4HI \xrightarrow{Red P} R-CH_3 + H_2O + 2I_2$$

$$R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-R + 4HI \xrightarrow{Red P} R-CH_2-R + H_2O + 2I_2$$

(c) क्लीमेन्सन अपचयन -

कार्बोनिल यौगिक का अपचयन Zn-Hg/ सान्द्र HCl की उपस्थिति में कराने पर समान कार्बन की स्ल्केन बनती है।

$$>C=\boxed{O + 4H} \xrightarrow[\text{सान्द्र HCl}]{Zn-Hg} >CH_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>C=\boxed{O + 4H} \xrightarrow[\text{सान्द्र HCl}]{Zn-Hg} \begin{matrix}H\\H\end{matrix}>CH_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}>C=\boxed{O + 4H} \xrightarrow[\text{सान्द्र HCl}]{Zn-Hg} CH_3-CH_3 + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=\boxed{O + 4H} \xrightarrow[\text{सान्द्र HCl}]{Zn-Hg} CH_3-CH_2-CH_3 + H_2O$$

(d) वुल्फ किशनर अपचयन -

सोडियम एथॉक्साइड (C_2H_5ONa) की उपस्थिति में कार्बोनिल यौगिक की हाइड्रेजीन (NH_2-NH_2) से क्रिया कराने पर समान कार्बन की स्ल्केन बनती है।

$$R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=\boxed{O + H_2}\boxed{N-N}H_2 \xrightarrow[180^\circ C]{C_2H_5ONa} R-CH_3 + N_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C=\boxed{O + H_2}\boxed{N-N}H_2 \xrightarrow[180^\circ C]{C_2H_5ONa} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}>CH_2 + N_2 + H_2O$$

NOTE - यदि उपरोक्त अभिक्रिया एथीलीन ग्लाइकॉल + K-OH की उपस्थिति में 150°C पर की जाए तो यह हांग-मिनलांग अपचयन कहलाती है।

$$R-C=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow[KOH,\ 150^\circ C]{\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}} R-CH_3 + N_2 + H_2O$$

Summery

$$>C=O \longrightarrow >CH_2$$

कार्बोनिल — अपचायक →
- Redp + HI
- NH_2-NH_2, C_2H_5-ONa / वुल्फ किश्नर अपचयन
- NH_2-NH_2 / $\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2}$ – हांग मिनलांग अपचयन
- Zn-Hg / सान्द्र HCl → क्लीमेन्सन अपचयन

→ एल्केन

II - (b) आॅक्सीकरण –

$$\underset{\text{एल्डिहाइड}}{R-CHO} + (O) \xrightarrow{\text{अम्लीय } KMnO_4} R-COOH$$ कार्बोक्सिलिक अम्ल

कीटोनो का आॅक्सीकरण सामान्यत: प्रबल परिस्थितियों Ex- प्रबल आॅक्सीकरण कर्मकों (सान्द्र HNO_3, क्रोमिक अम्ल (H_2CrO_4) और उच्च ताप पर होता है। इनके आॅक्सीकरण पर C–C आबन्ध का विदलन होता है। जिससे अनेक कार्बोक्सिलिक अम्लो का मिश्रण प्राप्त होता है। जिनमें C परमाणुओं की संख्या मूल कार्बोनिल यौगिक के कार्बन परमाणुओं से कम होता है।

$$R-CH_2 \mid C \mid CH_2-R' \longrightarrow R-COOH + R'-CH_2-COOH$$

(C_1-C_2 बन्ध विदलन के कारण)

+

$$R-CH_2-COOH + R'-COOH$$

(C_2-C_3 बन्ध विदलन से)

$$CH_3 \overset{b}{\mid} \overset{O}{\overset{||}{C}} \overset{a}{\mid} CH_3-CH_2-CH_3$$

Pentan-2-one

सान्द्र HNO_3

(a) cleavage →

CH_3COOH acticacid

+

CH_3-CH_2-COOH

propionicalid

(Major product)

(b) cleavage →

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

ब्यूटेनोइक अम्ल

+

$HCOOH$ (फार्मिक अम्ल)

पोपॉफ नियम (Popoff's rule) – असममित कीटोन मे छोटे एल्किल के साथ किटो समूह जोड़कर कार्बोनिल के C एवं बड़ी श्रृंखला के C के मध्य बन्ध तोड़ते है तथा स्थाई उत्पाद बनता है।

⇒ सममित किटोन में $(R \mid \underset{O}{\underset{||}{C}} \mid R)$ किसी भी प्रकार $C \mid \underset{O}{\underset{||}{C}}$ बन्ध को तोड़ा जा सकता है एवं दो अम्लो का मिश्रण प्राप्त होगा।

$$CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}} \mid CH_3 \xrightarrow[\text{सान्द्र } HNO_3]{(O)} CH_3COOH + HCOOH$$

$$CH_3-CH_2-\underset{O}{\underset{||}{C}} \mid CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{सान्द्र } HNO_3]{(O)} CH_3-CH_2-COOH + CH_3COOH$$

II (c) हैलोजेनीकरण –

(a) PCl_5 से क्रिया – जैम डाई क्लोराइड बनता है।

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}- + PCl_5 \longrightarrow -\underset{Cl\quad Cl}{C}- + POCl_3$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + PCl_5 \longrightarrow CH_3-CH\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + POCl_3$$

एथैनैल → एथीलीडीन क्लोराइड

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3-\underset{Cl\quad Cl}{C}-CH_3 + POCl_3$$

एसिटोन → २, २ - डाई क्लोरो प्रोपेन

(b) Cl_2 के साथ क्रिया – अम्ल या क्षार उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बोनिल यौगिको की Cl_2 से क्रिया कराने पर एल्किल समूह HCl द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

$$CH_3CHO + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3CHO + 3HCl$$

एसिट एल्डिहाइड → क्लोरैल

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3HCl$$

(iii) केवल एल्डिहाइड की क्रियाएं –

(1) टॉलन अभिकर्मक के साथ क्रिया – एल्डिहाइड को टॉलन अभिकर्मक ($AgNO_3 + NH_4OH$) के साथ गर्म करने पर ये टॉलन अभिकर्मक का अपचयन रजत (Ag) में कर देते हैं जिनके परिणाम स्वरूप रजत (Ag) का काला अवक्षेप बनता है।

$$AgNO_3 + NH_4OH \longrightarrow AgOH + NH_4NO_3$$

$$AgOH + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^{\oplus}OH^{\ominus}$$

डाई एमीन सिल्वर हाइड्रोक्साइड

$R-CHO + 2[Ag(NH_3)_2]^{\oplus} OH^{\ominus} \longrightarrow R-COOH + Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$

एल्डिहाइड — रजत दर्पण

(एल्डिहाइड & किटोन मे विभेद के लिए काम मे ली जाती है।)

(II) फेहलिंग विलयन के साथ –

फेहलिंग विलयन दो विलयनो का मिश्रण होता है फेहलिंग विलयन A + फेहलिंग विलयन B

फेहलिंग विलयन A = $CuSO_4$ का नीले रंग का जलीय विलयन

फेहलिंग विलयन B = रोशेल लवण (सोडियम पोटेशियम टार्टरेट) + NaOH विलयन एल्डिहाइड को फेहलिंग विलयन के साथ गर्म करने पर ये फेहलिंग विलयन का अपचयन क्युप्रस ऑक्साइड (Cu_2O) के लाल अवक्षेप मे कर देते है।

$CuSO_4 + NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$

$Cu(OH)_2 + \begin{matrix} CH(OH)COOK \\ | \\ CH(OH)COONa \end{matrix} \longrightarrow Cu(OH)_2 - \begin{matrix} CH(OH)COO^- \\ | \\ CH(OH)COO^- \end{matrix}$

सोडीयम पो. टार्टरेट — कॉपर हाइड्रॉक्साइड टार्टरेट (संकुल)

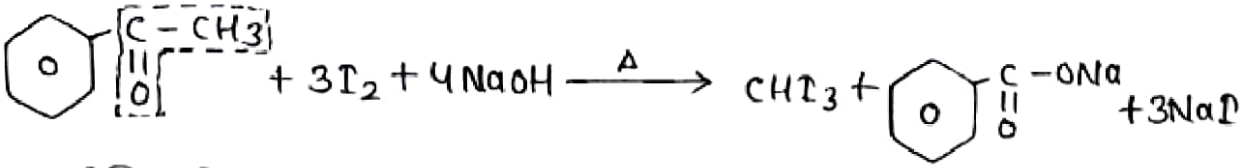
$R-CHO + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow R-COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$

Red अवक्षेप (PPt)

(III) कीटोन की अभिक्रिया –

हैलोफार्म अभिक्रिया – वे किटोन जिनके सिरे $CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-$ समूह होता है या $CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H$ या फिर वे एल्कोहल जिनके ऑक्सीकरण पर बने यौगिक के सिरे पर $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-$ समूह होता है उन्हे यदि हैलोजन + प्रबल क्षार के साथ गर्म किया जाता है तो हैलोफार्म (CHX_3) बनता है, यह क्रिया हैलोफार्म अभिक्रिया कहलाती है।

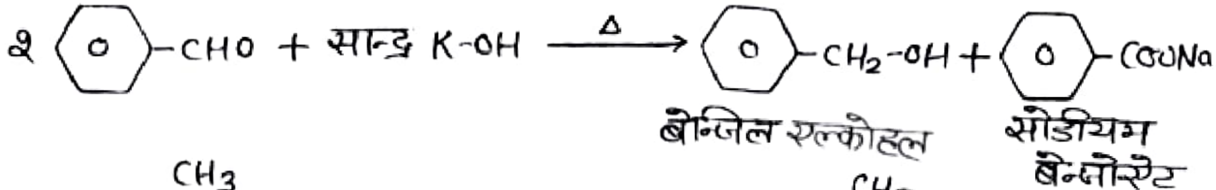
$$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3 + 3I_2 + 4NaOH \xrightarrow{\Delta} CHI_3 + CH_3COONa + 3NaI$$



कैनिजारो अभिक्रिया (Cannizzaro Reaction) –

Imp. वे एल्डिहाइड जिनमे α-H परमाणु नही होते सान्द्र क्षार (NaOH, K-OH) की उपस्थिति मे गरम करने एवं ऑक्सीकरण व अपचयन (असमानुपातन) की अभिक्रिया प्रदर्शित करते है। इस अभिक्रिया मे एल्डिहाइड का एक अणु एल्कोहल मे अपचयित एवं दूसरा अणु कार्बोक्सिलिक अम्ल के लवण मे ऑक्सीकृत हो जाता है।

$$2H-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H + \text{सान्द्र } NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_3-OH + HCOOK$$



$$2\,CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CHO + \text{सान्द्र } NaOH \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2OH + CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COONa$$

☆
$$H-\underset{\underset{O}{||}}{C}-\underset{\underset{O}{||}}{C}-OH + 3NaOH \longrightarrow HO-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-ONa + NaCOO-\underset{\underset{O}{||}}{C}-ONa + 2H_2O$$

Glyoxylic acid

पाठ्यनिहित प्रश्न – 12.5 निम्नलिखित यौगिको को नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाओ मे उनकी बढ़ती हुई अभिक्रियाशीलता के क्रम मे व्यवस्थित करो –

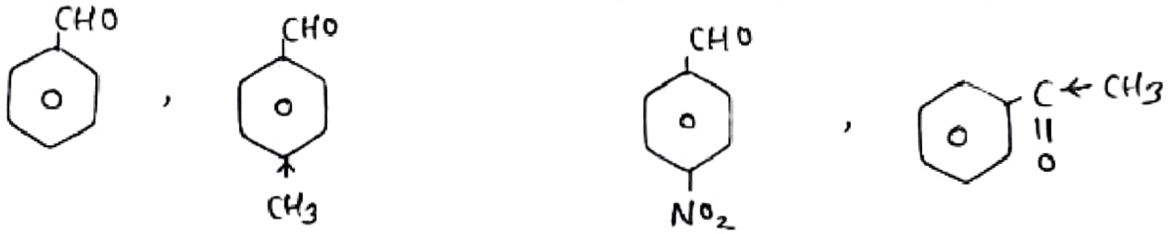
(i) एथेनैल, प्रोपेनैल, प्रोपेनोन, ब्यूटेनोन

Ans. $C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H > C-C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H > CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 > CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

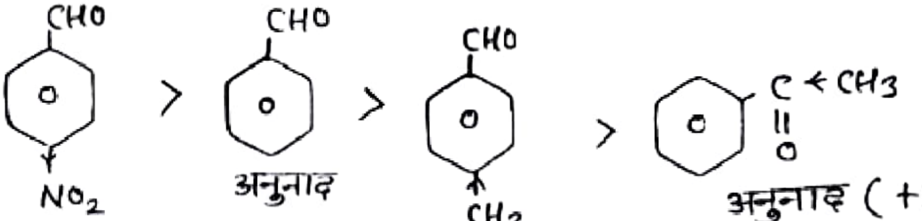
(+I, +I ; +I, +I)

$\longrightarrow$
क्रियाशीलता का घटता क्रम

(ii) बेंजेल्डिहाइड, P-टालूऐल्डिहाइड, P-नाइट्रोबेंजैल्डिहाइड, एसीटोफीनोन



Ans.

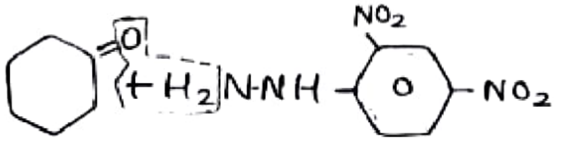


−I & अनुनाद — अनुनाद — +I (e^- दूरी अधिक) अनुनाद — अनुनाद (+I दूरी कम तो e^- घनत्व अधिक)

$\longrightarrow$
क्रियाशीलता का घटता क्रम

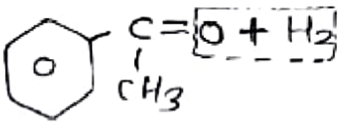
12.5 निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पादों को पहचानिए ?

(i) $+ HONH_2 \xrightarrow{H^+}$?

(ii) 

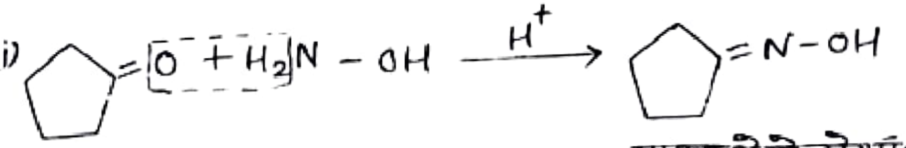
$\longrightarrow$?

(iii) $R-CH=CH-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O + H_2N-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{H^+}$?

(iv) 

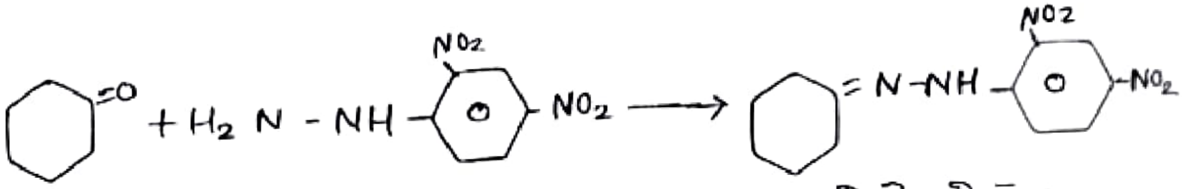
$\xrightarrow{H^+}$?

Ans.-(i)



साइक्लोपेन्टोऑक्सिम

(ii)



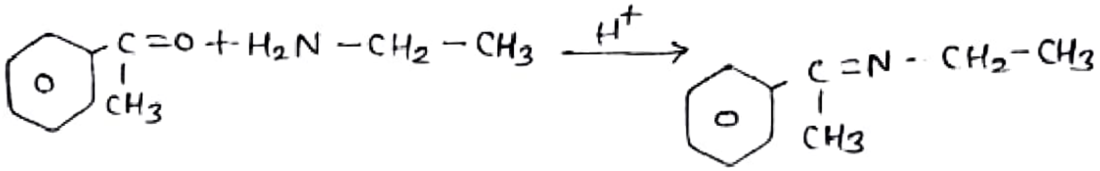
साइक्लो हेक्सेनोन

साइक्लो हेक्सेनोन 2, 4- डाईनाइट्रो फेनिल हाइड्रेजीन

(iii) $R-CH=CH-\underset{\large H}{C}=O + H_2N-NH-\overset{\large O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{H^+} R-CH=CH-CH=N-NH-\overset{\large O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$

सैमीकार्बेजोन

(iv)



शिफ क्षार

* कार्बोनिल यौगिको के उपयोग –

(1) फार्मएल्डिहाइड का 40% जलीय विलयन फार्मोलिन जो कि जैविक प्रादर्श (SPot) में काम आता है।

(2) फीनोल + फार्मएल्डिहाइड ⇒ बेकेलाइट (ताप दृढ़ बहुलक)

Carbonyl

Carboxyl Group

वे कार्बनिक यौगिक जिनमें $-COOH$ (कार्बोक्सिलिक समूह) उपस्थित हो तो वे कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते हैं।

साधारण सूत्र - $C_nH_{2n+1}-COOH$ या $C_nH_{2n}O_2$

नामकरण - इनका नामकरण विभिन्न पद्धतियों में निम्न प्रकार से किया जाता है -

(1) रूढ़ पद्धति - निम्नतर सदस्यों का सामान्य नाम उनके स्त्रोत पर आधारित होता है -

$HCOOH$	लाल चींटी	फार्मिक अम्ल
CH_3COOH	सिरका	ऐसीटिक अम्ल
C_3H_7COOH	मक्खन	ब्युटीरिक अम्ल
C_4H_9COOH	वैलेरियन (पौधे की जड़ से)	वैलेरिक अम्ल

(2) व्युत्पन्न पद्धति - एसिटिक अम्ल को आधार मान कर व्युत्पन्न नाम दिया जाता है -

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

डाई मेथिल ऐसिटिक अम्ल

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$$

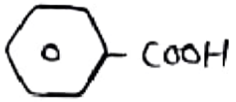
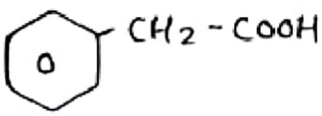
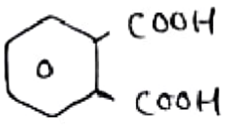
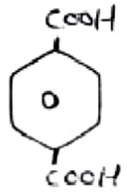
आइसो प्रोपिल एसिटिक अम्ल

$$CH_3-CH_2-COOH$$

मेथिल एसिटिक अम्ल

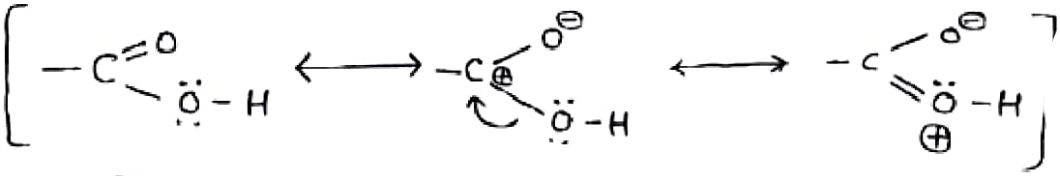
3) IUPAC पद्धति–

[illegible]

संरचना	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$HCOOH$	फार्मिक अम्ल	मैथेनॉइक अम्ल
CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल	एथेनॉइक अम्ल
CH_3-CH_2-COOH	प्रोपिओनिक अम्ल	प्रोपेनॉइक अम्ल
…$H_3-CH(CH_3)-COOH$	आइसोब्यूटाइरिक अम्ल	2 - मेथिल प्रोपेनॉइक अम्ल
…$OOC-COOH$	ऑक्सैलिक अम्ल	एथेन डाई ओइक अम्ल
…$OOH-CH_2-COOH$ (1, 2, 3)	मेलोनिक अम्ल	1,3 - प्रोपेन डाई ओइक अम्ल
CH_2-COOH / CH_2-COOH (1, 2, 3, 4)	सक्सीनिक अम्ल	ब्यूटेन 1,4-डाई ओइक अम्ल
…$H_2(CH_2-COOH)_2$ (1, 2, 4, 5)	ग्लूटेरिक अम्ल	पेन्टेन - 1,5-डाई ओइक अम्ल
…$OOC-(CH_2)_4-COOH$	एडिपिक अम्ल	हेक्सेन -1,6 – डाई ओइक अम्ल
…$OOC-CH_2-CH(COOH)-CH_2COOH$	——————	प्रोपेन - 1,2,3 - डाई कार्बोक्सिलिक अम्ल
	बेन्जोइक अम्ल	बेन्जीन कार्बोक्सिलिक अम्ल
	फेनिल एसिटिक अम्ल	2 - फेनिल एथेनोइक अम्ल
	थैलिक अम्ल	बेन्जीन - 1, 2 - डाई कार्बोक्सिलिक अम्ल
	टेरेफ्थैलिक अम्ल	बेन्जीन - 1, 4- डाई कार्बोक्सिलिक अम्ल

कार्बोक्सिल समूह की संरचना –

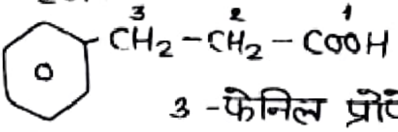
कार्बोक्सिलिक समूह में कार्बोक्सिल समूह से संयुक्त सभी आबन्ध एक ही तल में होते हैं तथा एक-दूसरे से 120° के कोण द्वारा विलगित रहते हैं। कार्बोक्सिल कार्बन, कार्बोनिल कार्बन से निम्नलिखित अनुनादी संरचनाओं के कारण कम $E^{\oplus}$ होता है।



पाठ्यनिहित प्रश्न –

12·6 निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम दीजिए।

(i) $PhCH_2CH_2COOH \Rightarrow$

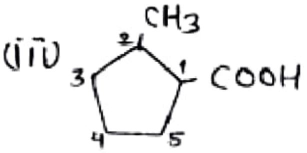


3-फेनिल प्रोपेनोइक अम्ल

(ii) $(CH_3)_2C=CHCOOH \Rightarrow \overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}(CH_3)=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}OOH$

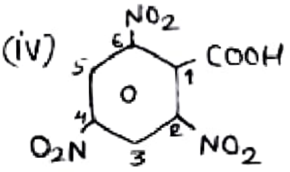
3-मेथिल-ब्यूट-2-ईन-ओइकअम्ल

(iii)



⇒ 2-मेथिल साइक्लो पेन्टेन-कार्बोक्सिलिक अम्ल

(iv)



⇒ 2,4,6-ट्राई नाइट्रो बैन्जीन कार्बोक्सिलिक अम्ल

* कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाने की विधियां –

(1) R-mgx से –

Rmgx की CO_2 से क्रिया द्वारा बने उत्पाद का जल अपघटन कराने पर R-mgx से एक C ज्यादा वाला अम्ल बनता है।

$$\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{mgX} + \overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{mgX} \xrightarrow{\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{OH}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + mg\begin{smallmatrix}X\\OH\end{smallmatrix}$$

ग्रिन्यार अभिकर्मक, कार्बन डाई ऑक्साइड (C=O with =O below), अम्ल

$$CH_3-CH_2-MgCl + \underset{\overset{||}{O}}{C}=O \longrightarrow RH_3-CH_2-\underset{\overset{||}{O}}{C}-\overset{\delta-}{O}\,|\,\overset{\delta+}{MgCl} \xrightarrow{\overset{\delta+}{H}|\overset{\delta-}{OH}} CH_3-CH_2-\underset{\overset{||}{O}}{C}-OH + Mg\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$$

प्रोपेनोइक अम्ल

(2) आक्सीकरण (प्राथमिक एल्कोहल & एल्डिहाइड़ से)—

प्राथमिक एल्कोहल & एल्डिहाइड़ $\xrightarrow{\text{अम्लीय } KMnO_4 \text{ या क्षारीय } KMnO_4 \text{ या उदासीन } KMnO_4}$ अम्ल
या $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$
$CrO_3 - H_2SO_4$ (Jone's reagent)

$$R-CH_2-OH \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O]{\text{(i) क्षारीय } KMnO_4} R-COOH$$

$$CH_3-(CH_2)_8-CH_2-OH \xrightarrow{CrO_3-H_2SO_4} CH_3-(CH_2)_8-COOH$$

1 - डेकेनॉल → डेकेनाइक अम्ल

$$R-CHO \xrightarrow{\text{अम्लीय } KMnO_4} R-COOH$$

(3) सायनाइड का पूर्ण जल अपघटन से—

$$R\rightarrow \overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{N} + \overset{\delta+}{H}|\overset{\delta-}{OH} \longrightarrow R\rightarrow \underset{\underset{:OH}{|}}{\overset{\delta+}{C}}=\overset{\delta-}{NH} \xrightarrow{\overset{\delta+}{H}|\overset{\delta-}{OH}} R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{\overset{\delta+}{C}}}|\overset{\delta-}{NH_2} \xrightarrow{\overset{\delta+}{H}|\overset{\delta-}{OH}} R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-OH \longrightarrow R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O$$

अस्थाई → अम्ल

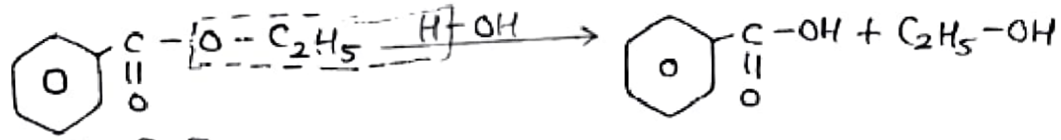
$$\begin{matrix} C_6H_5-C=O \\ \quad\;\; \rangle O \\ C_6H_5-C=O \end{matrix} + H-OH \longrightarrow 2\,C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

बेन्जोइक एन हाइड्राइड

$$\begin{matrix} C_6H_5-C=O \\ \quad\;\; \rangle O \\ CH_3-C=O \end{matrix} + H-OH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

एसिटिक अम्ल बेन्जोइक अम्ल

बेन्जोइक एथेनोइक एन हाइड्राइड

⇒ 

एथिल बेन्ज़ोएट

उदाहरण-12.5 निम्नलिखित रूपान्तरणों को करने के लिए रासायनिक अभिक्रियाएँ लिखिए।

(i) ब्यूटेन-1-ऑल से ब्यूटेनॉइक अम्ल

(ii) बेन्जाइल एल्कोहल से फेनिल एथेनॉइक अम्ल

(iii) 3-नाइट्रोब्रोमोबेन्जीन से 3-नाइट्रो बेन्जोइक अम्ल

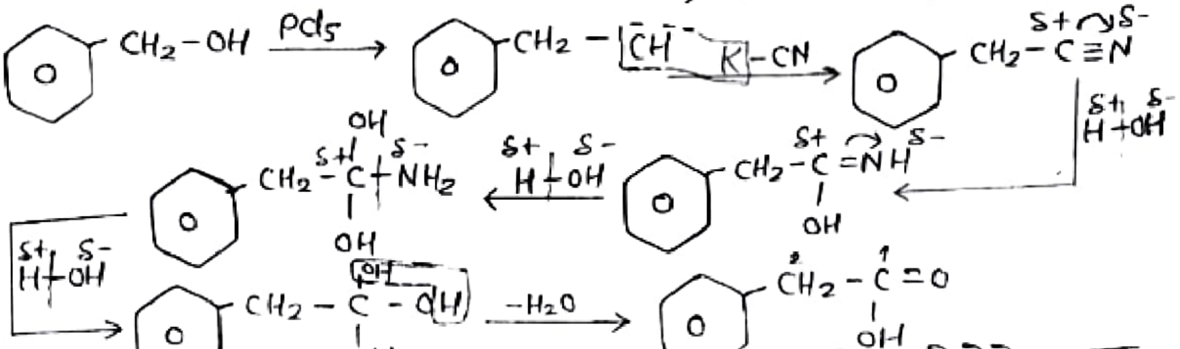
(iv) 4-मेथिल एसीटोफीनोन से बेन्जीन-1,4-डाईकार्बोक्सिलिक अम्ल

(v) साइक्लोहेक्सीन से हेक्सेन-1,6-डाईओइक अम्ल

(vi) ब्यूटेनैल से ब्यूटेनॉइक अम्ल

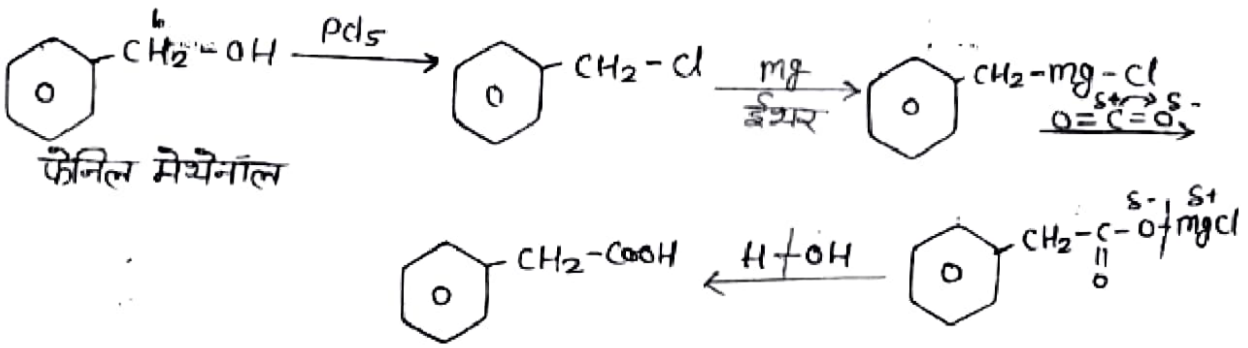
Ans:-(i) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[\text{(Jone's Reagent)}]{CrO_3\cdot H_2SO_4} CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

या क्षारीय $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$

(ii) 

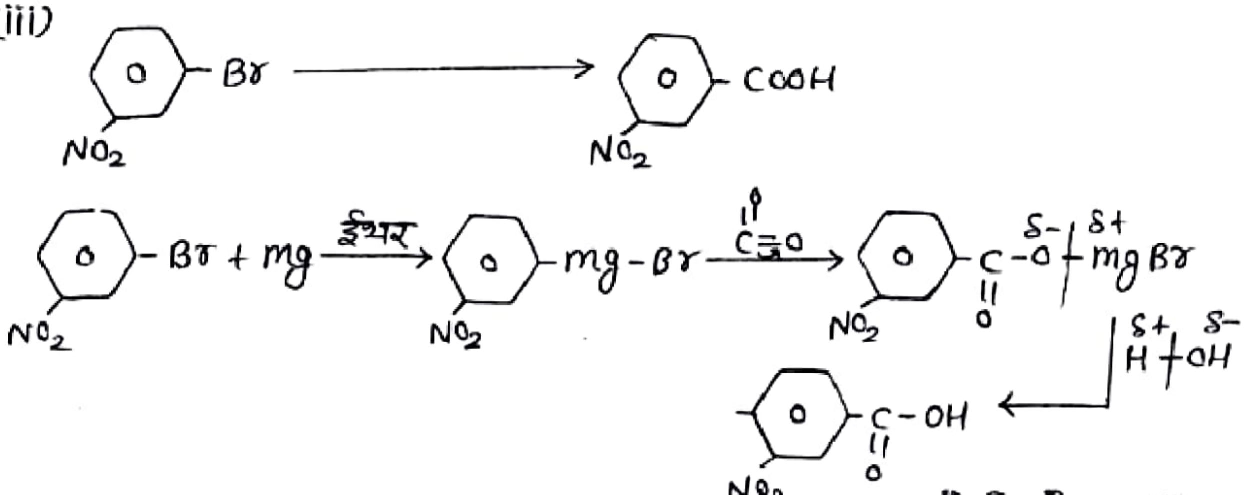
2-फेनिल एथेनोइक अम्ल

या



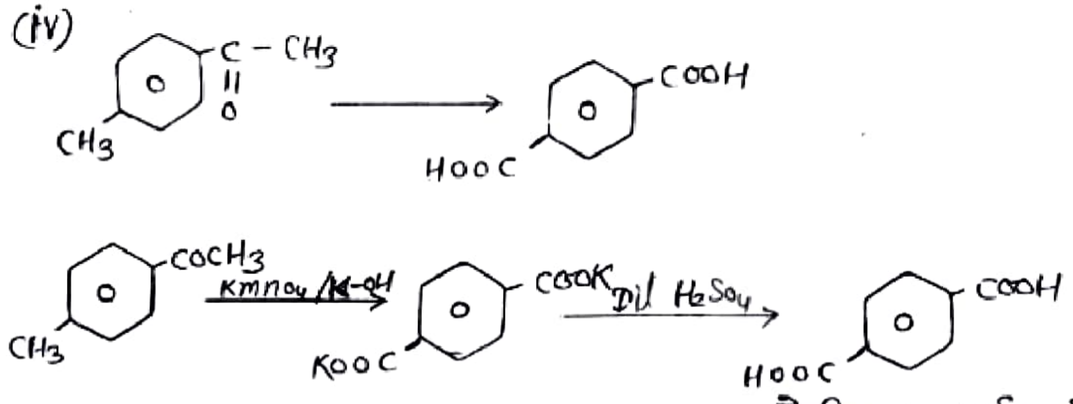
फेनिक एथेनाइक अम्ल

(iii)



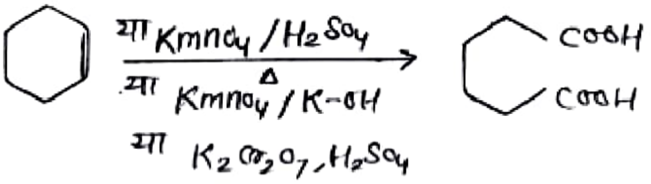
3-नाइट्रो बेन्जोइक अम्ल

(iv)



बेन्जीन-1,4-डाई कार्बो. अम्ल

(v)



(एडिपिक अम्ल)

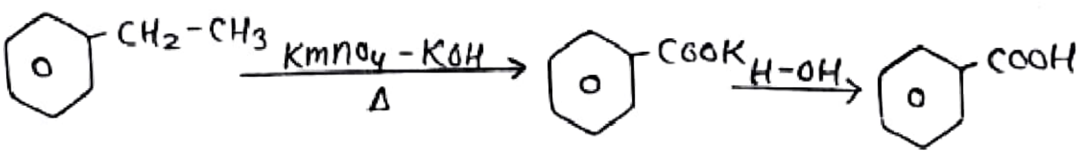
(vi) $C-C-C-C(=O)-H \xrightarrow[\text{फेलिंग विलयन या अम्लीय } KMnO_4]{\text{टॉलेन अभिकर्मक या}} C-C-C-COOH$

पाठ्यनिहित प्रश्न –

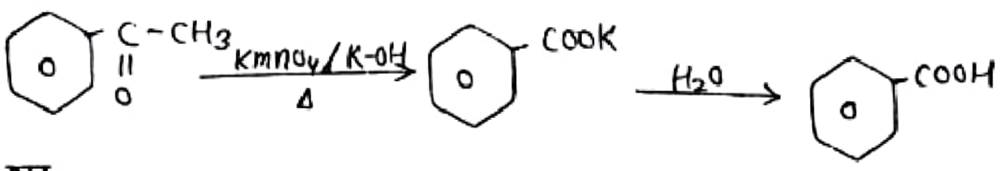
12·7 निम्नलिखित यौगिकों को बेन्जोइक अम्ल में कैसे परिवर्तित किया जा सकता है।

(i) एथिल बेन्जीन (ii) ऐसीटोफीनोन (iii) ब्रोमो बेन्जीन (iv) फेनिल एथीन (स्टाइरीन)

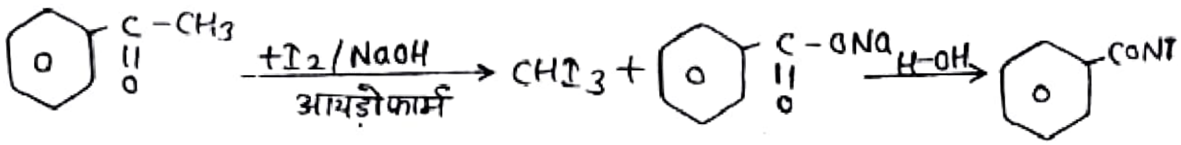
Ans. (i)



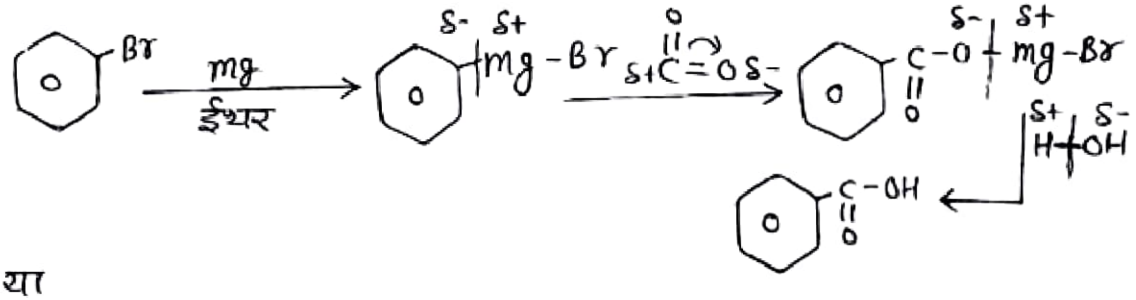
(ii)



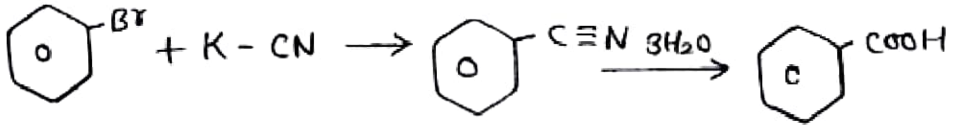
या



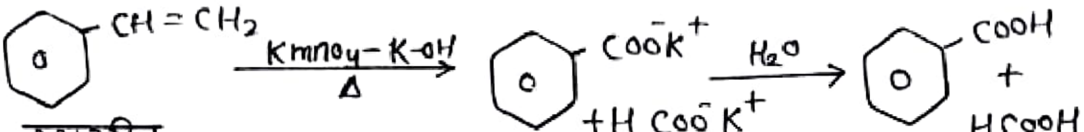
(iii)



या



(iv)



स्टाइरीन

भौतिक गुण – कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्वथनांक समतुल्य आण्विक द्रव्यमानों वाले एल्डिहाइड, कीटोनों, एल्कोहल से भी उच्च होते हैं अन्तरा आण्विक H-बन्ध के कारण।

रासायनिक अभिक्रियाएं –

(1) क्षार & धातु के साथ अभिक्रिया –

$$R-COOH + 2Na \longrightarrow 2RCOONa + H_2\uparrow$$

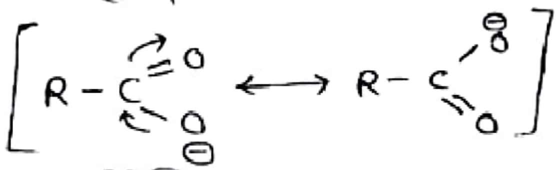
$$R-COOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

$$R-COOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + H_2O + CO_2$$

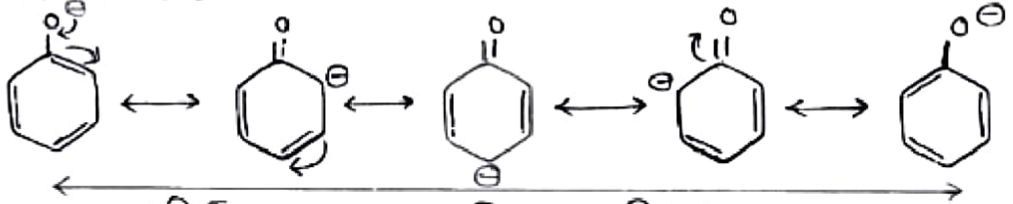
NOTE – PKa का मान जितना कम होगा अम्ल उतना ही प्रबल अम्ल होगा।

Ques. फीनॉल & कार्बोक्सिलिक अम्ल में कौन अधिक अम्लीय है एवं क्यों?

Ans.



कार्बोक्सिलेट आयन



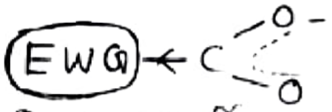
फीनॉक्साइड आयन की अनुनादी संरचना

कार्बोक्सिलिक अम्ल का संयुग्मी क्षार (कार्बोक्सिलेट आयन), अनुनादी संरचनाओं द्वारा स्थायीत्व प्राप्त करता है एवं इसमे ऋणावेश अधिक विद्युत ऋणी ऑक्सीजन परमाणुओं पर स्थित होते हैं।

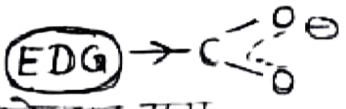
फीनॉल का संयुग्मी क्षार (फीनॉक्साइड आयन) मे अनुनादी संरचनाएं असमान होती है। इसमें ऋणावेश अल्प विद्युत ऋणी कार्बन परमाणु पर स्थित होते हैं।

अतः फीनॉक्साइड आयन के अनुनाद उतना महत्व नही रखता जितना की कार्बोक्सिलेट आयन में। अतः कार्बोक्सिलेट आयन फीनॉक्साइड आयन की तुलना में अधिक स्थायीत्व प्राप्त करता है एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल, फीनॉलो की अपेक्षा अधिक अम्लीय होते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता पर प्रतिस्थापियो का प्रभाव :–



इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह — अम्लता ↑



इलेक्ट्रॉन दाता समूह — अम्लता ↓

★ +I प्रभाव बढ़ने पर अम्लता कम एवं -I के बढ़ने पर अम्लता बढ़ती है।

$$\text{अम्लता} \propto \frac{1}{+I \text{ प्रभाव}}$$

$$\text{अम्लता} \propto -I \text{ प्रभाव}$$

निम्न समूहों का प्रभाव अम्लता बढ़ाने के क्रम मे -

$Ph < I < Br < Cl < F < CN < NO_2 < CF_3$

$\Rightarrow H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \;>\; CH_3 \rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H$

अधिक अम्लीय +I

$CH_3COOH > CH_3-CH_2-COOH > CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH > CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-COOH$

$\longrightarrow$ अम्लता का घटता क्रम

$CH_3 \rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \;<\; Cl \leftarrow CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$

+I -I अधिक अम्लीय

$F-CH_2COOH > Cl-CH_2COOH > Br-CH_2COOH > I-CH_2COOH$

$\longrightarrow$ अम्लता का घटता क्रम

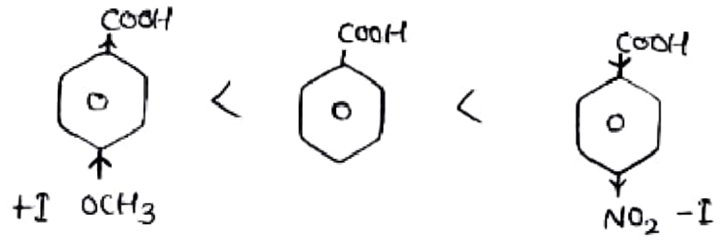
$Cl_3C-COOH > Cl_2CH-COOH > Cl-CH_2-COOH > CH_3-COOH$

$\longrightarrow$ अम्लता का घटता क्रम

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-COOH > CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-COOH > Cl-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

$\longrightarrow$

$C_6H_5COOH > C_6H_5-CH_2COOH > CH_3COOH > CH_3-CH_2COOH$



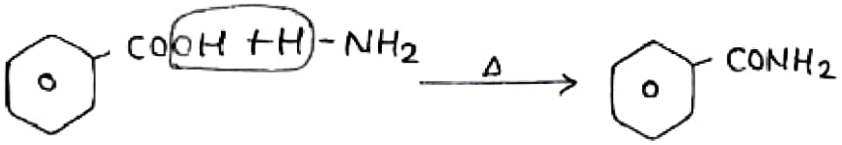
अम्लता का बढ़ता क्रम →

② PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$ के साथ क्रिया ⇒

$$R-COOH + PCl_5 \longrightarrow R-COCl + POCl_3 + HCl$$
$$3R-COOH + PCl_3 \longrightarrow 3R-COCl + H_3PO_3$$
$$R-COOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

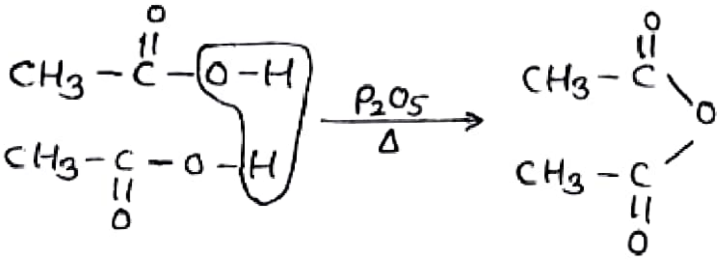
③ अमोनिया के साथ ⇒

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\boxed{OH + H}-NH_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$$



(4) एनहाइड्राइड का निर्माण ⇒

कार्बोक्सिलिक अम्लों को P_2O_5 & सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म करने पर संगत एनहाइड्राइड बनता है।



एसिटिक एनहाइड्राइड

⑤ एस्टरीकरण ⇒ सान्द्र H_2SO_4 की अल्प मात्रा की उपस्थिति में कार्बो. अम्ल की क्रिया एल्कोहल से करते हैं तो फलों जैसी गंध वाले यौगिक एस्टर बनते हैं। यह क्रिया एस्टरीकरण कहलाती है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\boxed{OH + H}-OC_2H_5 \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{सान्द्र}} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + H_2O$$

एसिटिक अम्ल — एथेनॉल — एथिल एसिटेट

P.T.O.

(1) अपचयन -

(a) Redp + HI ⟶ समान कार्बन की एल्केन बनाता है।

$$R-COOH + 6HI \xrightarrow{Red\ P} R-CH_3 + 2H_2O + 3I_2$$

(b) $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + 4H \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2-OH$ एल्कोहल

(2) विकार्बोक्सिलिकरण -

एक कार्बन कम वाली एल्केन बनती है।

($NaOH + CaO$ = सोडालाइम)

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + NaO-H \xrightarrow[\Delta]{CaO} \underset{\text{एल्केन}}{R-H} + Na_2CO_3$$

★ कोल्बे विद्युत अपघटनी संश्लेषण –

जब कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम या पोटेशियम लवण के जलीय विलयन का विद्युत अपघटन कराते है तो एनोड़ पर उच्चतर एल्केन बनती है। कैथोड पर H_2 निकलती है।

$$CH_3COONa + CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + CH_3COO^- + 2Na^+$$

एनोड पर: $CH_3COO^- + CH_3COO^- \xrightarrow{-2e^-} CH_3COO + CH_3COO \xrightarrow{-2CO_2} CH_3-CH_3$ (एथेन)

कैथोड पर: $2Na^+ \xrightarrow{+2e^-} 2Na \xrightarrow{2H_2O} 2NaOH + H_2\uparrow$

★ एल्किल समूह की क्रिया –

हेल - फोलार्ड जैलिस्की अभिक्रिया (हैलोजनीकरण) ⇒ (HVZ Reaction) –

फास्फोरस की उपस्थिति मे कार्बोक्सिलिक अम्ल की Cl_2 या Br_2 से क्रिया कराने पर α- कार्बन की H- हैलो परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित हो जाती है। यह क्रिया हैलोजेनीकरण कहलाती है।

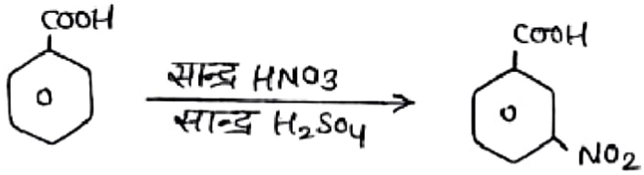
$$\underset{\text{एसिटिक अम्ल}}{CH_3-COOH} \xrightarrow{P+Cl_2} \underset{\text{क्लोरो एसिटिक अम्ल}}{Cl-CH_2COOH} \xrightarrow{P+Cl_2} Cl_2CH-COOH$$

$$Cl_2CH-COOH \xrightarrow{P+Cl_2} Cl_3C-COOH$$

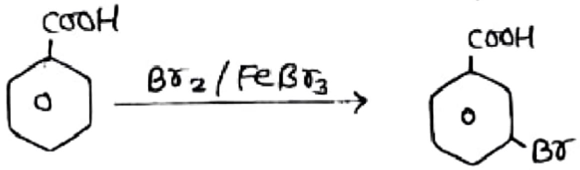
डाईक्लोरो एसिटिक अम्ल

★ वलय प्रतिस्थापन →

कार्बोक्सिल समूह एक निष्क्रिय एवं मेटा निर्देशी समूह की भाँति व्यवहार करते हैं।



m- नाइट्रो बेन्जोइक अम्ल



m- ब्रोमो बेन्जोइक अम्ल

पाठ्यनिहित प्रश्न –

12.8 नीचे प्रदर्शित अम्लों के प्रत्येक युग्म में कौनसा अम्ल अधिक प्रबल है।

(i) CH_3COOH अथवा CH_2FCOOH

(ii) CH_2FCOOH अथवा $CH_2ClCOOH$

(iii) $CH_2FCH_2CH_2COOH$ अथवा CH_2CHFCH_2COOH

(iv)

Ans. (i) $CH_3-COOH < F-CH_2-COOH$

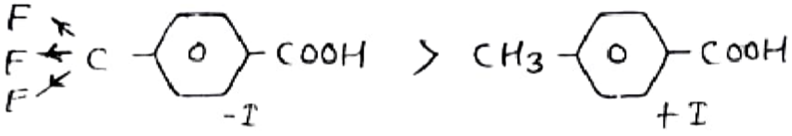
+I प्रभाव

(ii) $F-CH_2-COOH > Cl-CH_2-COOH$

−I अधिक

(iii) $CH_2FCH_2CH_2CO_2H < CH_3-CH(F)-CH_2-COOH$

−I दूरी कम

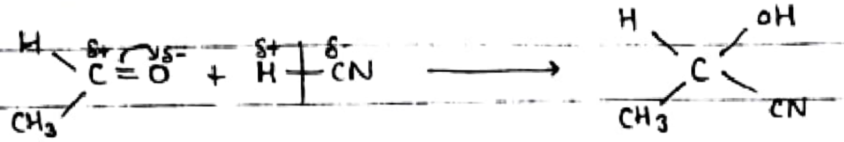
(iv) 

अभ्यास ⟶

12·1) निम्नलिखित पदों से आप क्या समझते हैं ? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए –

(i) सायनो हाइड्रीन ⟶

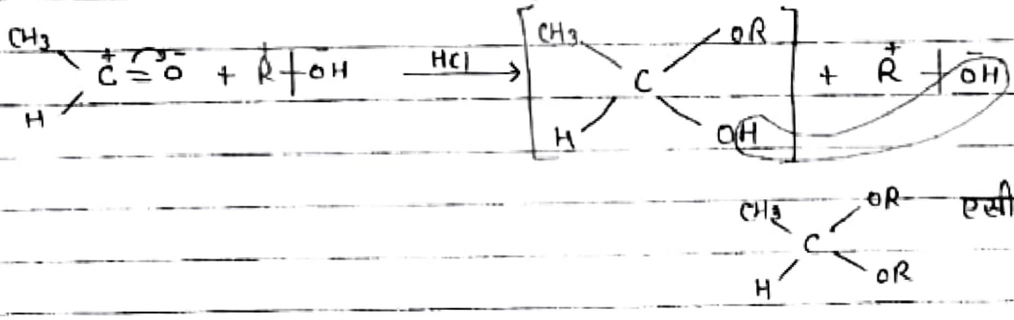
एल्डि० व कीटोन हाइड्रोजन सायनाइड (H–C≡N) से अभि० करके सायनोहाइड्रीन देते हैं।



सायनो हाइड्रीन

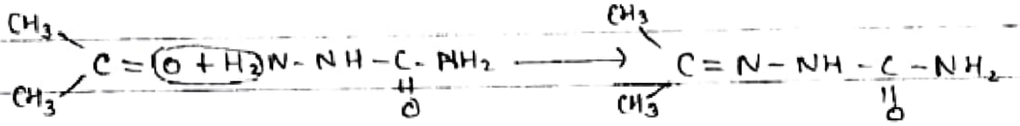
(ii) ऐसीटैल :–

एल्डि० की अभि० शुष्क HCl की उपस्थिति मे एल्को० से कराने पर एसीटैल का निर्माण होता है।



एसीटैल

(iii) सेमी कार्बेजोन :–

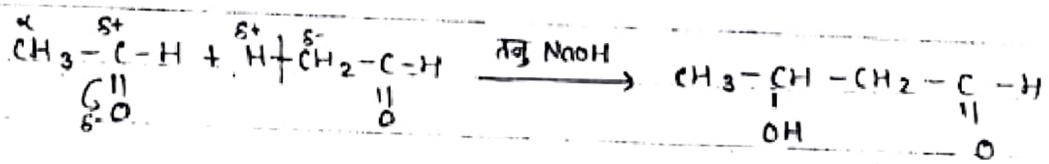


(iv) एल्डोल :–

वे कार्बोनिल समूह जिनके α कार्बन पर कम से कम

(i) 1H-परमाणु आश्रित हो, तनु क्षार की उपस्थिति में β - हाइड्रोक्सी एल्डि० या β - हाइड्रोक्सी कीटोन देते हैं। इस अभि० को एल्डोल अभिक्रिया कहते हैं।

(iii

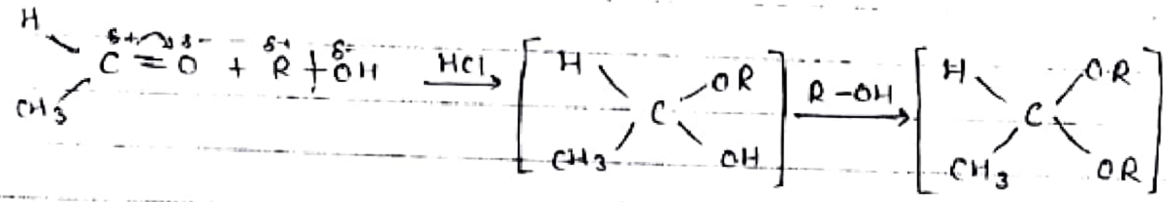


3-हाइड्रोक्सी ब्युटेनैल

(v) हेमीएसीटेल :—

(iv एल्डि० की अभि० शुष्क HCl की उपस्थिति में एल्कोहल से कराने पर मध्यवर्ती हेमीएसीटेल का निर्माण होता है।

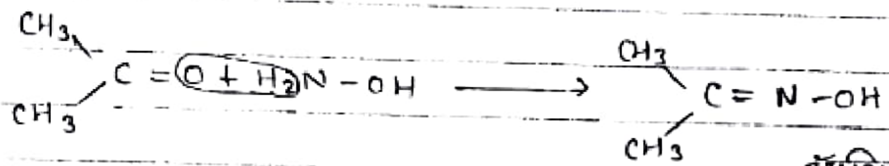
(v



मध्यवर्ती हेमीएसीटेल — एसीटेल

(vi) ऑक्सिम :—

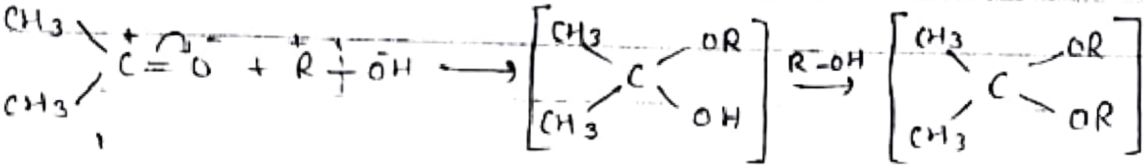
जब कार्बोनिल यौगिक की अभिक्रिया हाइड्रोक्सिल एमीन से कराते तो ऑक्सिम का निर्माण होता है।



ऑक्सिम

(vii) कीटेल :—

कीटोन की अभि० शुष्क HCl की उपस्थिति में एल्कोहल से कराने पर कीटेल का निर्माण होता है।



(viii) इमीन :- जब कार्बोनिल यौगिको की अभिक्रिया अमोनिया (NH_3) से कराते है तो इमीन बनता है।

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C=O + H_2-NH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C=NH$$ इमीन

(ix) 2,4-DNP व्युत्पन्न :- जब कार्बोनिल यौगिक की अभिक्रिया 2,4-डाई नाइट्रो फेनिल हाइड्रेजीन ($H_2N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$) से कराने पर 2,4-डाई नाइट्रो फेनिल हाइड्रेजोन बनता है।

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ H \end{matrix}\!\!>C=O + H_2-N-NH-C_6H_3(NO_2)_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ H \end{matrix}\!\!>C=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$$

(x) शिफ-क्षारक :-

जब कार्बोनिल यौगिक की अभि॰ एमीन से कराते हैं तो शिफ क्षारक का निर्माण होता है।

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=O + H_2N-R \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=N-R$$

(शिफ क्षारक)

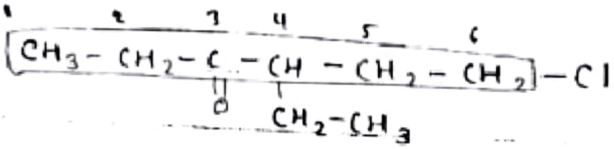
12.2) निम्न के IUPAC नाम लिखिए।

(i) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CHO$

$$\overset{5}{C}H_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{4}{C}H}-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{1}{C}}-H$$ 4-मेथिल पेन्टेनैल

(ii) $CH_3CH_2COCH(C_2H_5)CH_2CH_2Cl$

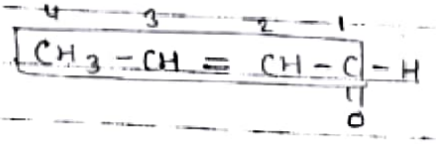
(i)



6 - क्लोरो -4-एथिल हेक्सेन -3-ऑन

(iii) $CH_3CH = CHCHO$

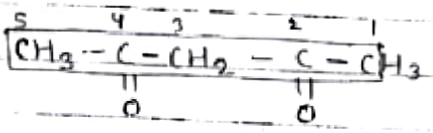
(iii)



ब्युट-2-ईनैल

(iv) $CH_3COCH_2COCH_3$

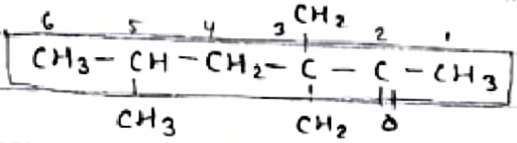
(iv)



पेन्टेन-2,4-डाई ऑन

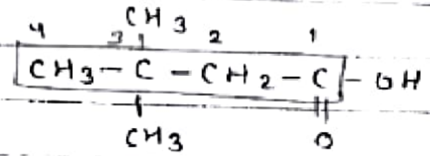
(v) $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2COCH_3$

(v)



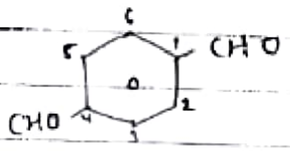
3,3,5-डाई मेथिल हेक्सेन-2-ऑन

(vi) $(CH_3)_3CCH_2COOH$



3,3-डाई मेथिल ब्यूटेनोइक अम्ल

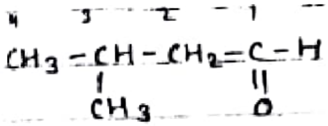
(vii) $OHC C_6H_4 CHO - p$



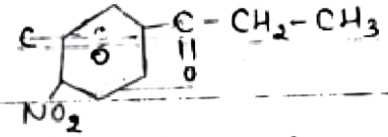
बेंजीन-1,4-डाई कार्बएल्डिहाइड

12.3) निम्नलिखित यौगिकों की संरचना लिखिए।

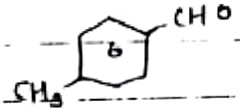
(i) 3-मेथिल ब्यूटेनेल



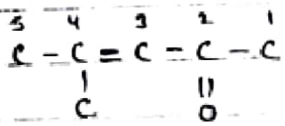
(ii) p-नाइट्रो प्रोपियोफीनोन



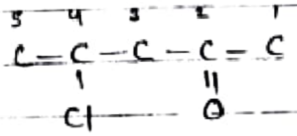
(iii) p-मेथिल बेन्जेल्डिहाइड



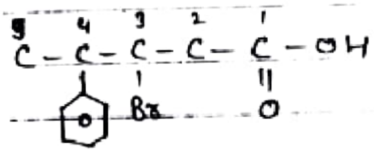
(iv) 4-मेथिल पेन्ट-3-ईन-2-ओन



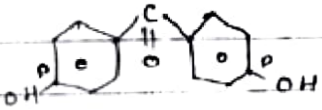
(v) 4-क्लोरो पेन्टेन-2-ऑन



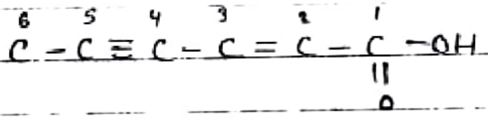
(vi) 3-ब्रोमो-4-फेनिल पेन्टेनॉइक अम्ल



(vii) p, p' - डाई-हाइड्रॉक्सीबेन्जोफीनोन

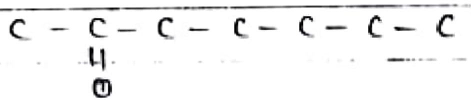


(viii) हेक्स-2-ईन-4-आइनोइक अम्ल



12.4) निम्नलिखित एल्डिहाइडो एवं कीटोनो के IUPAC नाम लिखिए और जहाँ संभव हो सके साधारण नाम भी दीजिए।

(i) $CH_3CO(CH_2)_4CH_3$



हेप्टेन-2-ऑन

(ii) $CH_3CH_2CHBrCH_2CH(CH_3)CHO$

$$\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H(Br)-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}(=O)-H$$

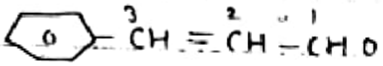
4 - ब्रोमो - 2 - मेथिल हेक्सेनैल

(iii) $CH_3(CH_2)_5CHO$

$$\overset{7}{C}H_2-\overset{6}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}(=O)-H$$

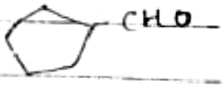
हेप्टेनैल

(iv) $Ph-CH=CH-CHO$



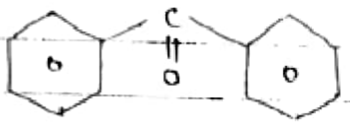
3 - फेनिल प्रोप - 2 - ईनैल

(v)



साइक्लो पेन्टेन कार्ब एल्डिहाइड.

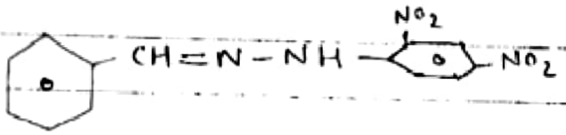
(vi) PhCoph



बेन्जोफीनॉन

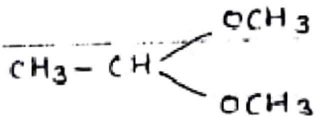
12.5. निम्नलिखित व्युत्पन्नों की संरचना लिखिए ।

(i) बेन्जेल्डिहाइड का 2,4 - डाई नाइट्रो फेनिल हाइड्रेजोन

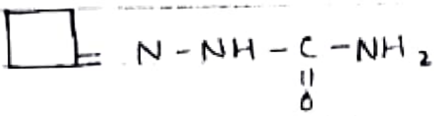


(ii) साइक्लो प्रोपेनोन ऑक्सिम

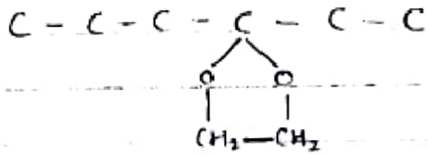
(iii) ऐसीटैल्डिहाइड डाई मेथिल एसीटैल



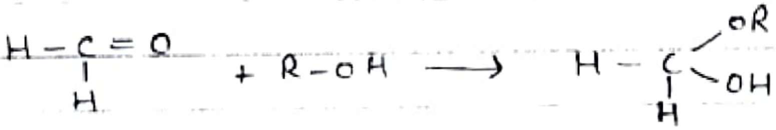
(iv) साइक्लो ब्युटेनोन का सेमी कार्बेजोन



(v)* हेक्सेन - 3 - ओन का एथिलीन कीटेल

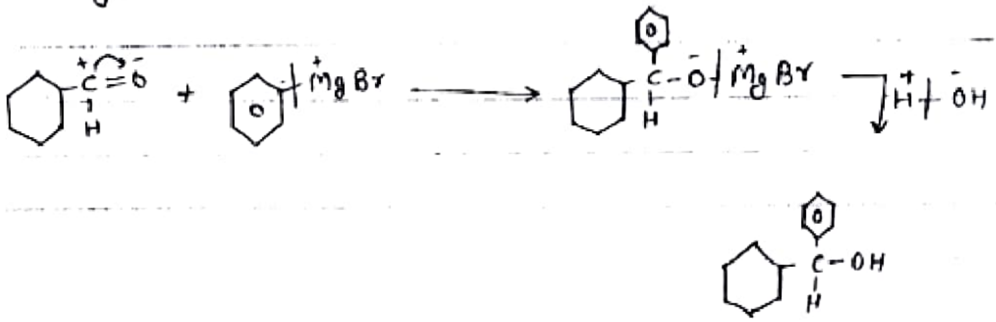


(vi) फॉर्मेल्डिहाइड का मेथिल हेमी एसिटेल

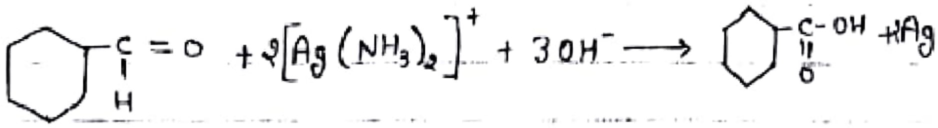


12.6) साइक्लो हेक्सेन कार्बेल्डिहाइड की निम्नलिखित अभिकर्मको के साथ अभि॰ से बनने वाले उत्पादों को पहचानिए ।

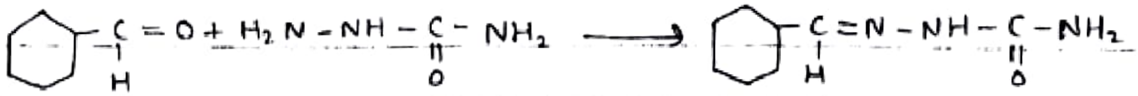
(i) PhMgBr एवं तत्पश्चात H_3O^+



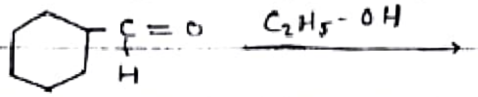
(ii) टॉलेन अभिकर्मक ⇒



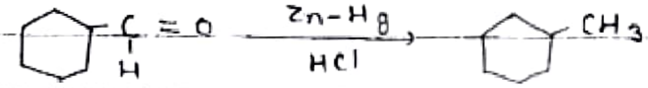
(iii) सेमीकार्बेजाइड एवं दुर्बल अम्ल



(iv) एथेनॉल का आधिक्य तथा अम्ल



(v) जिंक अमलगम एवं तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल



12.7) निम्नलिखित में से कौन से यौगिकों में एल्डोल संघनन होगा, किनमें कैनिजारो अभिक्रिया होगी और किनमें उपरोक्त में से कोई क्रिया नहीं होगी ? एल्डोल संघनन तथा कैनिजारो अभिक्रिया में संभावित उत्पादों की संरचना लिखिए।

(i) मेथेनैल –

$$H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{\text{सान्द्र } NaOH} CH_3-OH + HCOONa$$

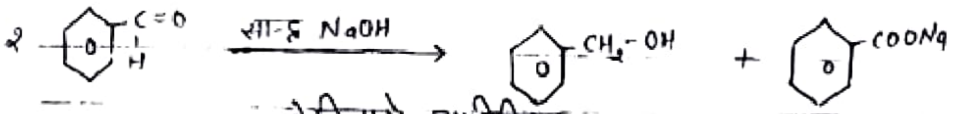
कैनिजारो अभिक्रिया

(ii) 2-मेथिल पेन्टेनैल

$$2\ H_3C-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{\text{तनु } NaOH} H_3C-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CHO}{|}}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3$$

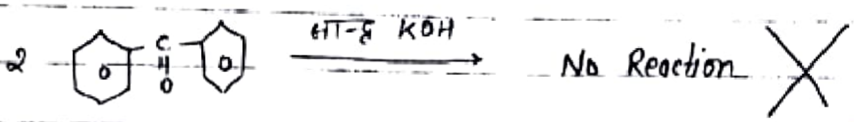
एल्डोल संघनन

(iii) बेन्जैल्डिहाइड

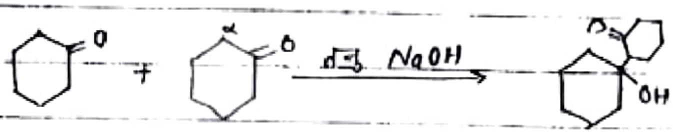


केनिजारो अभिक्रिया

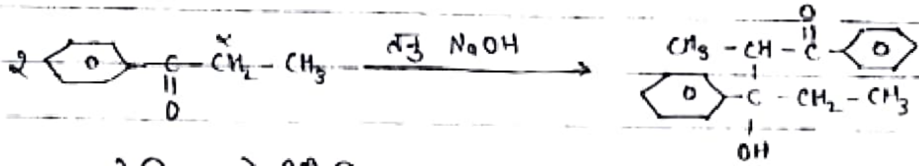
(iv) बेन्जोफीनॉन



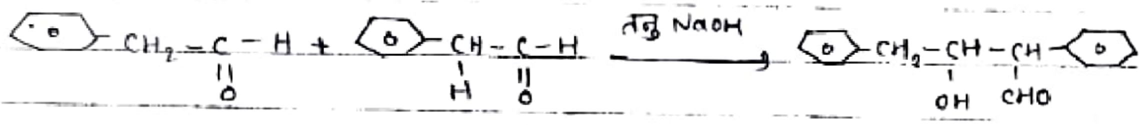
(v) साइक्लो हेक्सेनॉन



(vi) 1- फेनिल प्रोपेनोल -



(vii) फेनिल ऐसीटैल्डिहाइड



एल्डोल संघनन

(viii) ब्यूटेन -1- ऑल

C–C–C–C–OH ⟶ No Reaction X

(ix) 2-2-डाई मेथिल ब्यूटेनैल

$$2\,CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{O}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}-H \xrightarrow{\text{सान्द्र KOH}} CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{OH}{CH_2} + CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-COOK$$

कैनिजारो अभिक्रिया

12.8) एथेनैल को निम्नलिखित यौगिकों में कैसे परिवर्तित करेंगे?

(i) ब्यूटेन-1,3-डाईऑल

$$CH_3-\underset{H}{C}=O + CH_3-\underset{H}{C}=O \xrightarrow{\text{तनु NaOH}} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{H}{C}=O$$

$$\downarrow 2H,\ NaBH_4$$

ब्यूटेन-1,3-डाईऑल $CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH_2}$

(ii) ब्यूटेन-2-ईनैल

$$CH_3-\underset{H}{C}=O + CH_3-\underset{H}{C}=O \xrightarrow{\text{तनु NaOH}} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{H}{C}=O$$

$$\downarrow heat$$

$CH_3CH=CH-CHO$

ब्यूट-2-ईनैल

(iii) ब्यूट-2-इनॉइक अम्ल

$$CH_3-\underset{H}{C}=O + CH_3-\underset{H}{C}=O \xrightarrow{\text{तनु NaOH}} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{H}{C}=O$$

$$\downarrow heat$$

$$CH_3-CH=CH-COOH \xleftarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3-CH=CH-CHO$$

ब्यूट-2-इनॉइक अम्ल

12.9.) प्रोपेनैल एवं ब्यूटेनैल के एल्डोल संघनन से बनने वाले चार संभावित उत्पादों के नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए। प्रत्येक में बताइए कि कौनसा एल्डि. नाभिकरागी और कौन सा इलेक्ट्रॉनरागी होगा?

Ans - (i) $CH_3-CH_2-\overset{+}{C}(H)=\overset{-}{O}$ + $CH_3-\overset{-}{C}H_2-C(H)=O$ ⟶

इलेक्ट्रॉनरागी   नाभिकरागी

$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_3(OH)-\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}HO$

3- हाइड्रोक्सी -2- मेथील पेन्टेनैल

(ii) $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}(H)=\overset{-}{O}$ + $CH_3-CH_2-\overset{-}{C}H_2-C(H)=O$ ⟶

इलेक्ट्रॉनरागी   नाभिकरागी

$\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(CHO)-CH_2-CH_3$

2- एथिल -3- हाइड्रोक्सी हेक्सेनैल

(iii) $CH_3-CH_2-\overset{+}{C}(H)=\overset{-}{O}$ + $CH_3-CH_2-\overset{-}{C}H_2-C(H)=O$ ⟶

इलेक्ट्रॉनरागी   नाभिकरागी

$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H(OH)-\overset{2}{C}H(CH_2-CH_3)-\overset{1}{C}HO$

2- एथेल 3- हाइड्रोक्सी पेन्टेनैल

$CH_3-CH_2-\underset{H}{C}=O + CH_3-CH_2-CH_2-\underset{H}{C}=O$

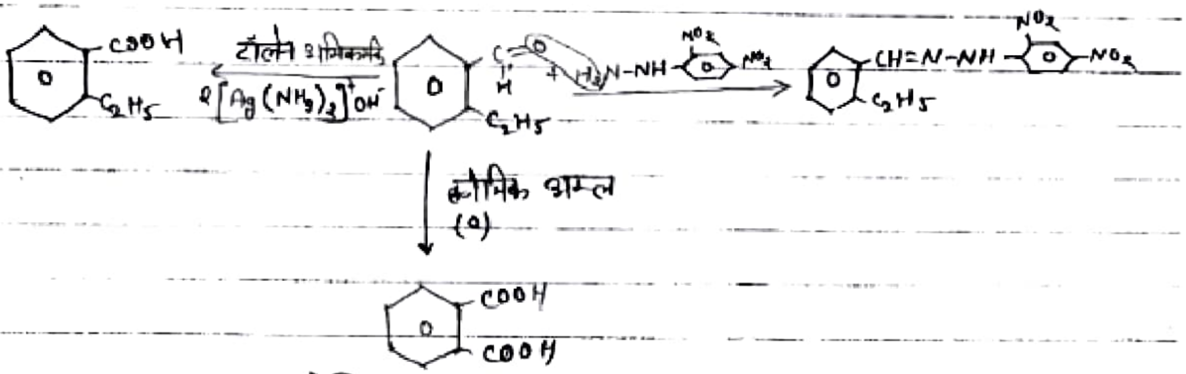
नाभिकरागी — इलेक्ट्रॉनरागी

$\downarrow$

$\overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{\underset{OH}{CH}}-\overset{2}{\underset{CH_3}{CH}}-\overset{1}{C}HO$

3-हाइड्रॉक्सी-2-मेथिल हैक्सेनैल

12.10) एक कार्बनिक यौगिक जिसका अणुसूत्र $C_9H_{10}O$ है 2,4 DNP उत्पन्न बनाता है, टॉलेन अभिकर्मक को अपचयित करता है तथा कैनिजारो अभि० देता है। प्रबल ऑक्सीकरण पर वह 1,2-बेन्जीनडाई-कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाता है। यौगिक को पहचानिए।



12.11) एक कार्बनिक यौगिक 'क' (आण्विक सूत्र, $C_8H_{16}O_2$) को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ जलअपघटित करने के उपरान्त एक कार्बोक्सि-लिक अम्ल 'ख' एवं एक ऐल्कोहल 'ग' प्राप्त हुई। 'ग' को क्रोमिक अम्ल के साथ ऑक्सीकृत करने पर 'ख' उत्पन्न होता है। 'ग' निर्जलीकरण पर ब्यूट-1-ईन देते है। अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाली सभी रासायनिक समीकरणों को लिखिए।

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ ब्यूटिल ब्यूटेनो

$\xrightarrow[\text{तनु } H_2SO_4]{H-OH}$

(ख) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - OH$ + $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ (ग)
ब्यूटेनॉल

ब्यूटेनोइक अम्ल

(ग) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \xrightarrow[(O)]{\text{क्रोमिक अम्ल}} CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - OH$ (ख)

(ग) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \xrightarrow[-H_2O]{\text{निर्जलीकरण}} CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$
ब्यूट-1-ईन

12.12) निम्नलिखित यौगिकों को उनसे संबंधित (कोष्ठकों में दिए गए) गुणधर्मों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए -

(i) ऐसीटैल्डिहाइड, एसिटोन, डाई-तृतीयक-ब्यूटिलकीटोन, मेथिल तृतीयक-ब्यूटिल कीटोन (HCN के प्रति अभिक्रियाशीलता)

(ii) $CH_3CH_2CH(Br)COOH$, $CH_3CH(Br)CH_2COOH$, $(CH_3)_2CHCOOH$, $CH_3CH_2CH_2COOH$ (अम्लता के क्रम में)

(iii) बेन्जोइक अम्ल; 4-नाइट्रोबेन्जोइक अम्ल; 3,4-डाई नाइट्रोबेन्जोइक अम्ल; 4-मेथॉक्सी बेन्जोइक अम्ल (अम्लता के सामर्थ्य के क्रम में)

(i) (a) $CH_3 - CHO$ (b) $CH_3 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - CH_3$ (c) $C - \underset{\underset{C}{|}}{\overset{\overset{C}{|}}{C}} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - \underset{\underset{C}{|}}{\overset{\overset{C}{|}}{C}} - C$

(d) $C - \underset{\underset{C}{|}}{\overset{\overset{C}{|}}{C}} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - CH_3$

(c) < (d) < (b) < (a)

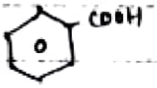
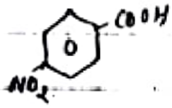
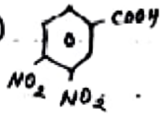
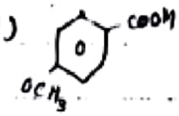
+I- व त्रिविम बाधा के कारण

(ii) (a) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-COOH$ (b) $CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-COOH$

(c) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH$ (d) $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

$$(c) < (d) < (b) < (a)$$

अम्लता का बढ़ता क्रम

(iii) (a)  (b)  (c)  (d) 

$$(d) < (a) < (b) < (c)$$

अम्लता का बढ़ता क्रम

12.13.) निम्नलिखित यौगिक युग्लों में विभेद करने के लिए सरल रासायनिक परिक्षणों को दीजिए।

(i) प्रोपेनैल एवं प्रोपेनोन –

सामान्यतः एल्डिहाइड अर्थात प्रोपेनैल टॉलेन अभि०, फेहलिंग विलयन अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं। जबकि कीटोन अर्थात प्रोपेनॉन इन अभि० को प्रदर्शित नहीं करते।

प्रोपेनॉन आयडोफार्म परीक्षण प्रदर्शित करते हैं। जबकि प्रोपेनैल नहीं।

– आयडोफार्म परीक्षण –

$$\underset{\text{प्रोपेनॉन}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3} \xrightarrow{I_2 + NaOH} CHI_3 + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + 2NaOH$$

$CH_3-CH_2-CHO \longrightarrow$ ✗

- टॉलेन अभिकर्मक -

$CH_3-CH_2-\underset{H}{\underset{|}{C}}=O + 2[Ag(NH_2)_2]^+ + 3OH^- \xrightarrow{\text{टॉलेन अभि॰}}$

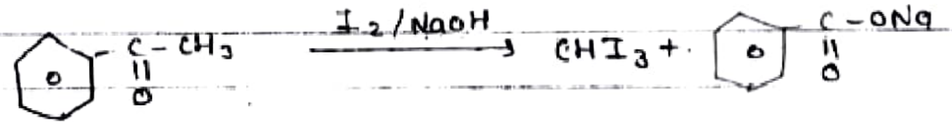
$CH_3-CH_2-\underset{O^-}{\underset{|}{C}}=O$

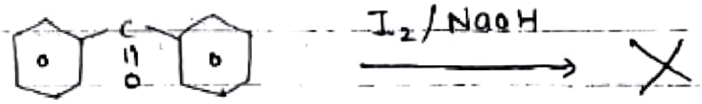
$+ 2Ag + 2H_2O + 4NH_3$

$CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3 \xrightarrow{\text{टॉलेन अभिकर्मक}}$ ✗

(ii) एसिटोफीनोन एवं बेन्जोफीनॉन -

एसिटोफीनोन आयडोफीनोन प्रदर्शित करता है जबकि बेन्जोफीनोन नहीं





(iii) बेन्जोइक अम्ल और फीनॉल -

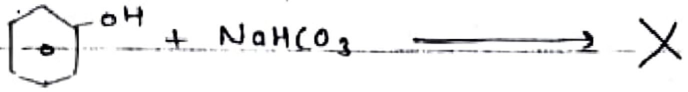
- सोडियम बाई कार्बोनेट परिक्षण द्वारा -

बेंजोइक अम्ल फीनॉल की तुलना में अधिक अम्लीय होने के कारण सोडियम बाई कार्बोनेट को निर्धारित कर CO_2 का निष्कासन करता है।

फीनॉल सो॰ बाई कार्बोनेट

से CO_2 का निष्कासन नहीं कर पाता -

$$C_6H_5COOH + NaHCO_3 \longrightarrow C_6H_5COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$



- उदासीन फेरिक क्लोराइड ($FeCl_3$) परिक्षण -

फीनॉल उदासीन $FeCl_3$ के साथ बैंगनी रंग प्रदर्शित करता है जबकि बेन्जोइक अम्ल फेरिक बेन्जोएट का Buff colour का अवक्षेप प्रदर्शित करता है।

$$C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow \text{Voilet colour}$$

$$3\,C_6H_5COOH + FeCl_3 \xrightarrow[-HCl]{} (C_6H_5COO)_3Fe$$

Buff colour

(iv) बेन्जोइक अम्ल एवं एथिल बेन्जोएट -

- सोडियम बाई कार्बोनेट परिक्षण -

बेन्जोइक अम्ल सोडियम बाई कार्बोनेट से अभिक्रिया कर CO_2 का निष्कासन कर देते हैं। लेकिन एथिल बेन्जोएट इस अभि॰ को प्रदर्शित नहीं कर पाते हैं।

$$C_6H_5COOC_2H_5 + NaHCO_3 \longrightarrow X$$

(v) पेन्टेन - 2 - ऑल एवं पेन्टेन - 3 - ऑल -

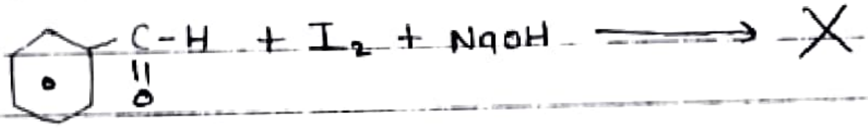
- आयडोफार्म परिक्षण -

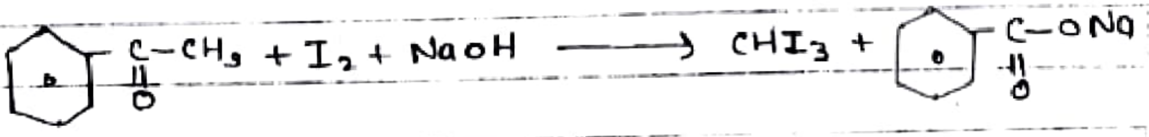
$C-C-C-C-C + I_2 + NaOH \longrightarrow CHI_3 + C-C-C-\underset{\underset{O}{||}}{C}-ONa$

$C-C-C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C + I_2 + NaOH \longrightarrow$ X

(vi) बेन्जैल्डिहाइड एवं एसिटो फीनॉन

आयडोफार्म परिक्षण —





टॉलेन अभिकर्मक -

बेन्जैल्डिहाइड टॉलेन अभि के साथ Ag का रजत दर्पण देता है। जबकि एसीटो फीनोन इस अभिक्रिया को प्रदर्शित नहीं करता ।

(vii) एथेनैल एवं प्रोपेनैल —

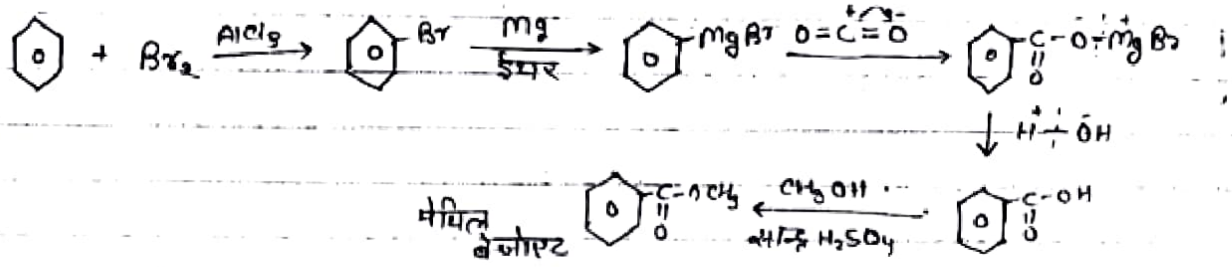
आयडोफार्म परिक्षण -

$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H + I_2 + NaOH \longrightarrow CHI_3 + HCOONa + NaOH$

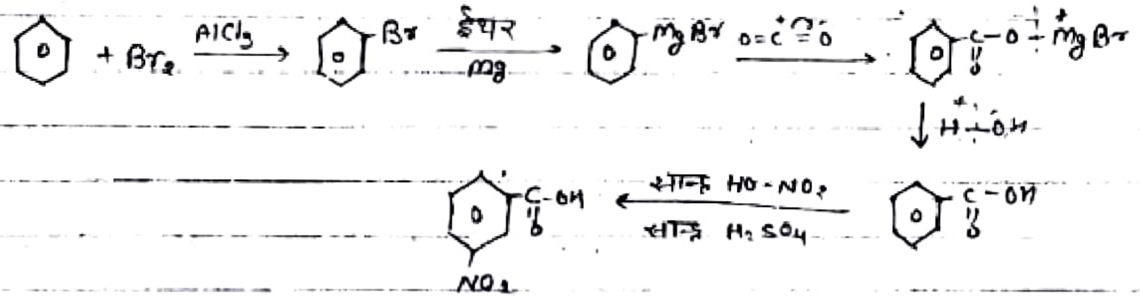
$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H + I_2 + NaOH \longrightarrow$ No Rxn ✗

प्रश्न 12.14) बेन्जीन से निम्नलिखित यौगिको का विरचन आप किस प्रकार करेंगे? आप कोई भी अकार्बनिक अभिकर्मक एवं कोई भी कार्बनिक अभिकर्मक, जिसमें एक से अधिक कार्बन न हो, का उपयोग कर सकते है।

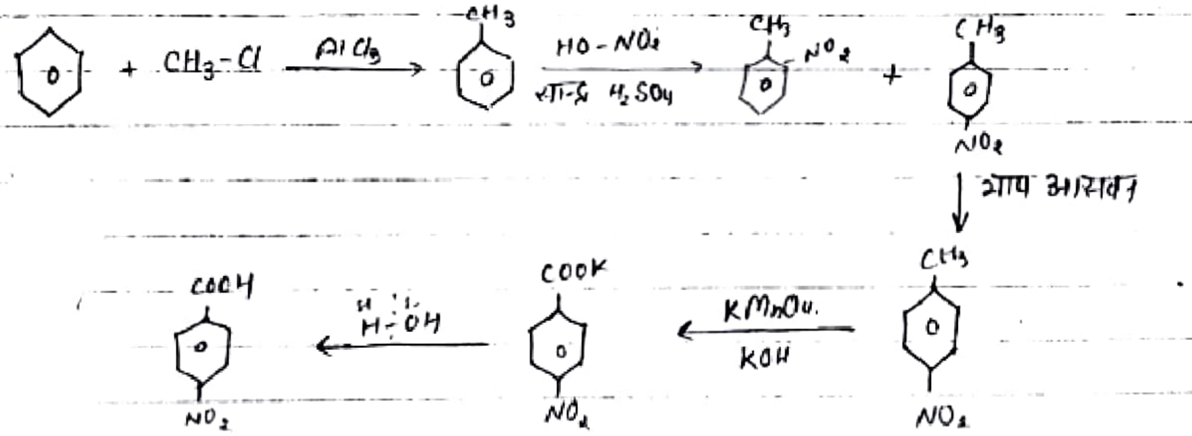
(i) मेथिल बेन्जोएट →



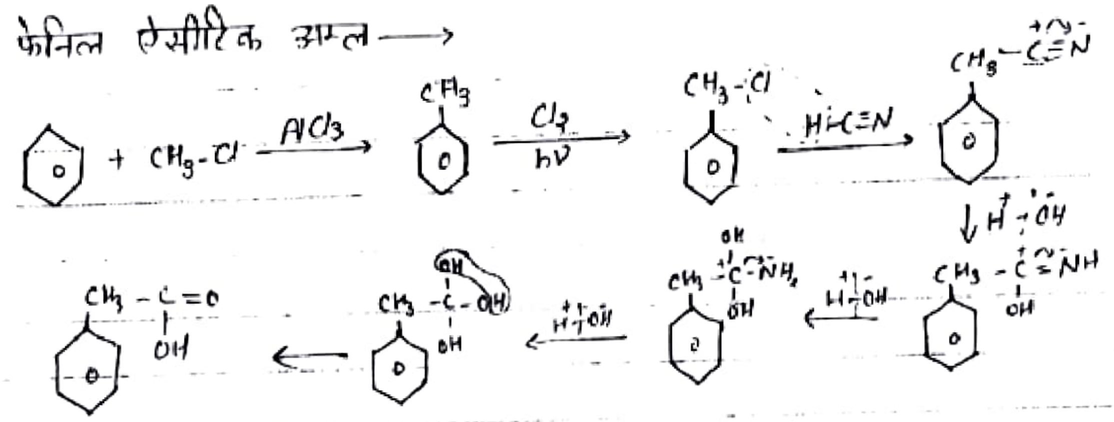
(ii) m-नाइट्रो बेन्जोइक अम्ल →



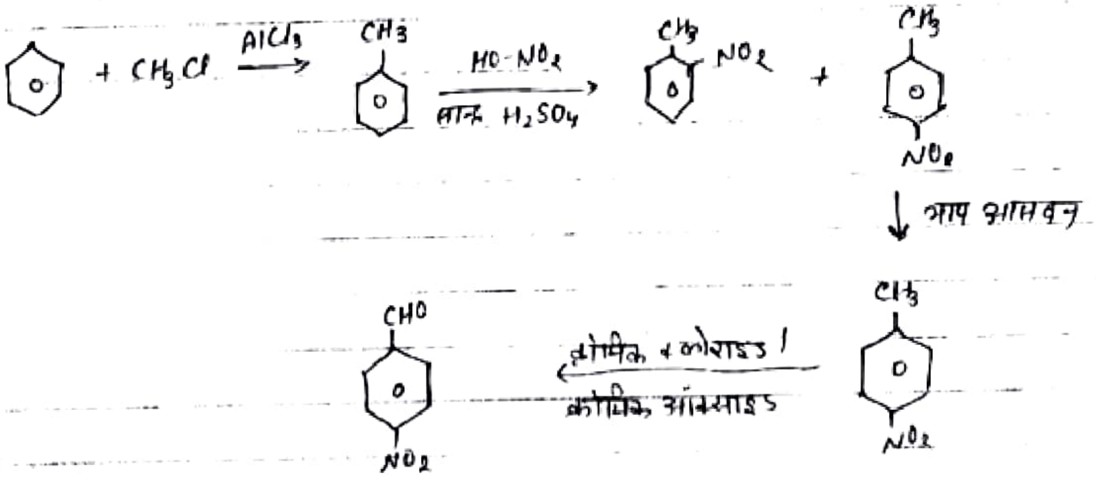
(iii) p-नाइट्रो बेन्जोइक अम्ल →



(iv) फेनिल ऐसीटिक अम्ल ⟶



(v) p- नाइट्रो बेन्जेल्डिहाइड ⟶



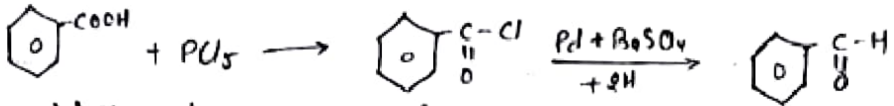
12.15) आप निम्नलिखित रूपान्तरणों को अधिकतम दो चरणों में किस प्रकार से सम्पन्न करेंगे ?

(i) प्रोपेनोन से प्रोपीन ⟶

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{\text{सान्द्र } H_2SO_4} CH_3-CH=CH_2$$

प्रोपीन

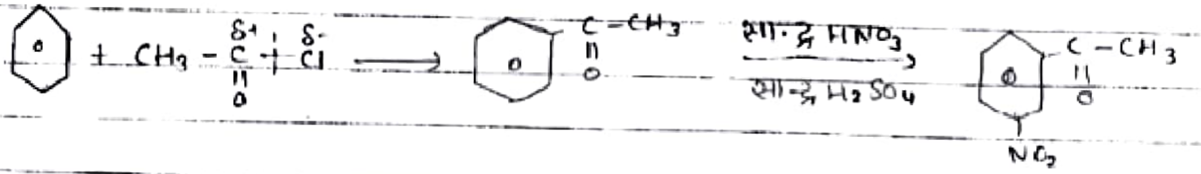
(ii) बेन्जोइक अम्ल से बेन्जेल्डिहाइड ⟶



(iii) एथेनॉल से 3-हाइड्रॉक्सी ब्यूटेनैल →

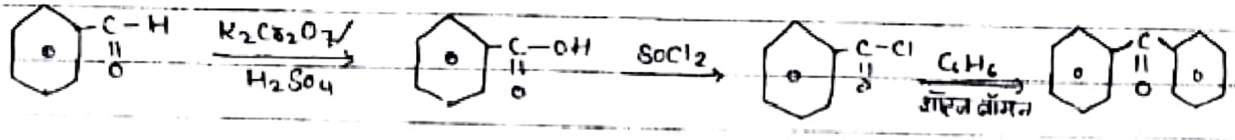
$$2\,CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[573\,K]{Cu} 2CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[\text{एल्डोल संघनन}]{\text{तनु } NaOH} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CHO$$

(iv) बेंजीन से m-नाइट्रो एसीटोफीनोन →



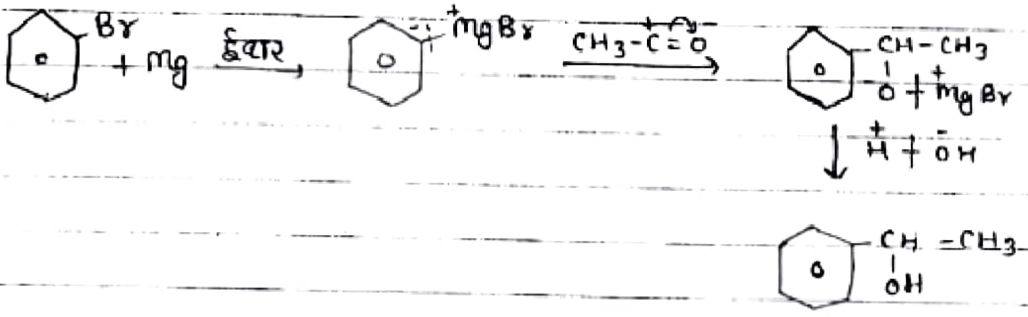
3 नाइट्रो एसीटोफीनोन

(v) बेन्जैल्डिहाइड से बेन्जोफीनोन →



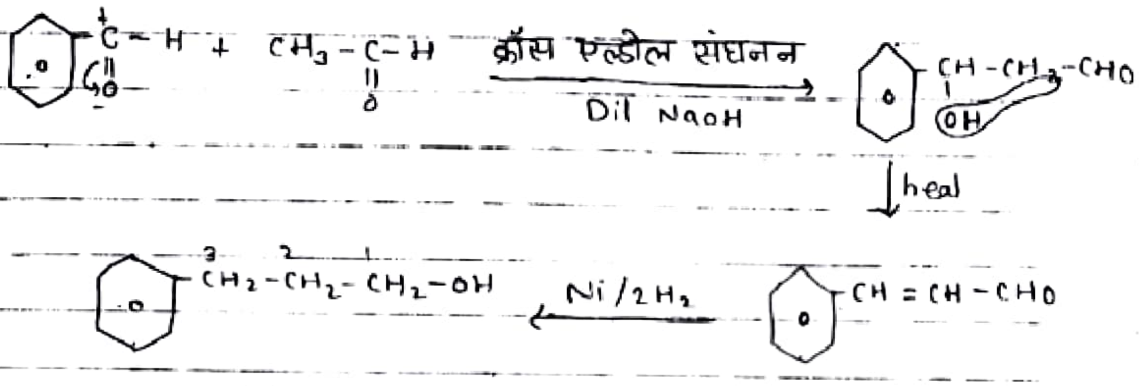
बेन्जोफीनोन

(vi) ब्रोमोबेन्जीन से 1-फेनिल एथेनॉल →



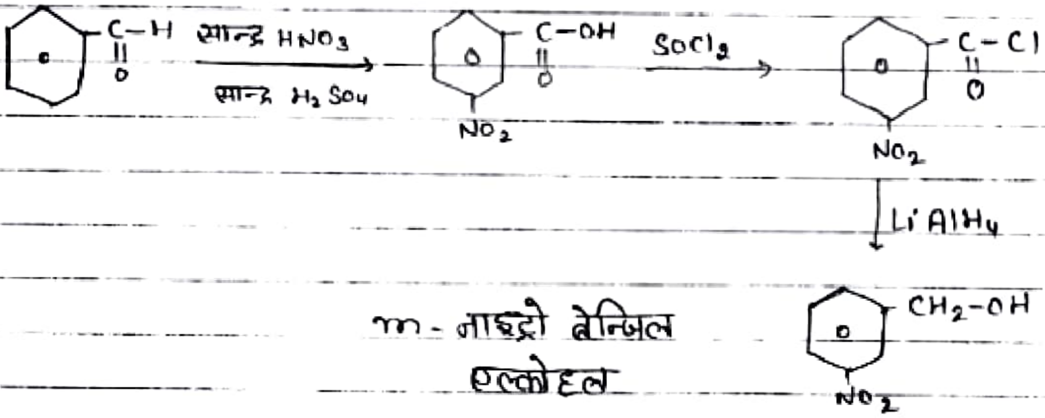
1-फेनिल एथेनॉल

(vii) बेन्जैल्डिहाइड से 3-फेनिल प्रोपेन-1-ऑल :→



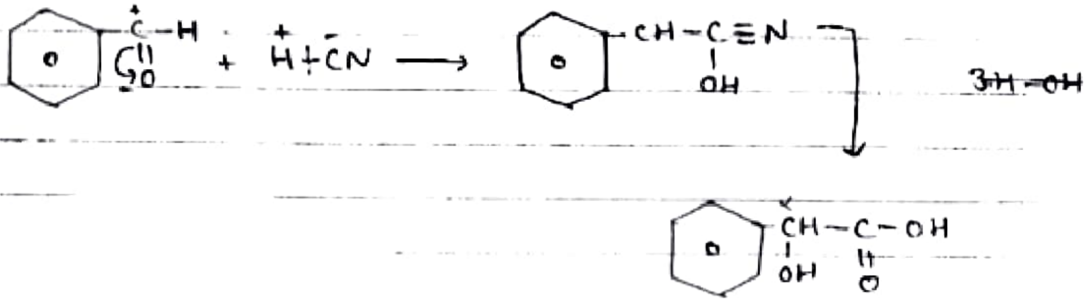
3-फेनिल प्रोपेन-1-ऑल

(IX) बेन्जोइक अम्ल से m-नाइट्रो बेन्जिल एल्कोहल



m-नाइट्रो बेन्जिल एल्कोहल

(viii) बेन्जैल्डिहाइड से α-हाइड्रोक्सी फेनिल ऐसीटिक अम्ल ⇒

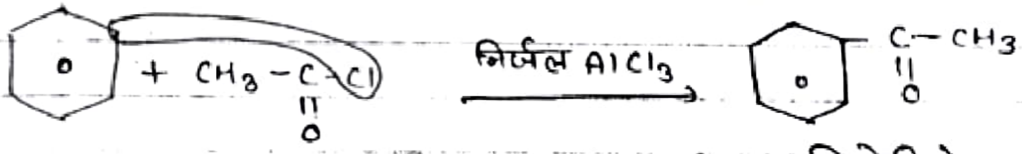


α-हाइड्रोक्सी फेनिल एसिटिक अम्ल

12·16·) निम्नलिखित पदों (शब्दों) का वर्णन करो —

(i) एसिटिलिनन :→

जब बेंजीन या प्रतिस्थापी बेंजीन की अभि॰ एसिटिल क्लोराइड या एसिटिक एन हाइड्राइड से निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में कराई जाए तो एसिटिल समूह युक्त यौगिक का निर्माण होता है। इस अभि॰ को एसिटिलीकरण कहते हैं।



एसिटोफीनोन

(ii) कैनिजारो अभिक्रिया :→

वे एल्डिहाइड जिनमें α-H परमाणु नहीं होते सान्द्र क्षार ($NaOH$, $K-OH$) की उपस्थिति में गर्म करने एवं ऑक्सीकरण व अपचयन (असमानुपातन) की अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं। इस अभिक्रिया में एल्डिहाइड का एक अणु एल्कोहल में अपचयित एवं दूसरा अणु कार्बोक्सिल अम्ल के लवण में ऑक्सीकृत हो जाता है।

$$2\ H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + \text{सान्द्र}\ NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_3\cdot OH + HCOONa$$

(iii) क्रॉस एल्डोल संघनन :→

जब दो भिन्न-2 एल्डि. या कीटोन के मध्य एल्डोल संघनन होता है तो उसे क्रॉस एल्डोल संघनन कहते हैं।

यदि प्रत्येक में α-H हो तो ये चार उत्पादों का मिश्रण देते हैं।

$$\begin{array}{c} CH_3-CHO \\ + \\ CH_3-CH_2-CHO \end{array} \xrightarrow[\Delta]{Ba(OH)_2} CH_3-CH=CH-CHO + CH_3-CH=\underset{CH_3}{C}-CHO$$

$$+ CH_3-CH_2-CH=\underset{CH_3}{C}-CHO + CH_3-CH_2-CH=CH-CHO$$

यदि एल्डिहाइड के एक अणु में α-H नहीं है। दूसरे में α.H है तो क्रॉस एल्डोल से एक उत्पाद बनता है।

$$H-CHO + CH_3-CHO \xrightarrow{Ba(OH)_2} CH_2=CH-CHO$$

(iv) विकार्बोक्सिलन :⟶

कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवणों को सोडालाइम (NaOH तथा CaO) के साथ गरम करने पर Na_2CO_3 का निष्कासन होता है एवं हाइड्रोकार्बन प्राप्त होते हैं। यह अभिक्रिया विकार्बोक्सिलन कहलाती है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + NaO-H \xrightarrow[\Delta]{CaO} CH_4 + Na_2CO_3$$

मैथेन

12.13) निम्नलिखित यौगिक युगलों में विभेद करने के लिए सरल रासायनिक परिक्षणों को दीजिए –

(i) प्रोपेनैल एवं प्रोपेनोन

सामान्यतः एल्डिहाइड अर्थात प्रोपेनैल, टॉलेन, अभिक्रिया, फेंहलिंग विलयन अभि० प्रदर्शित करते हैं। जबकि कीटोन अर्थात प्रोपेनॉन इन अभि० को प्रदर्शित नहीं करते।

प्रोपेनॉन आयडोफार्म परीक्षण प्रदर्शित करता है। जबकि प्रोपेनैल नहीं।

आयडोफार्म परीक्षण ⇒

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + I_2 + NaOH \longrightarrow CHI_3 + CH_3COONa + 2\,NaOH$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H + I_2 + NaOH \longrightarrow X \quad \text{No } Rx^n$$

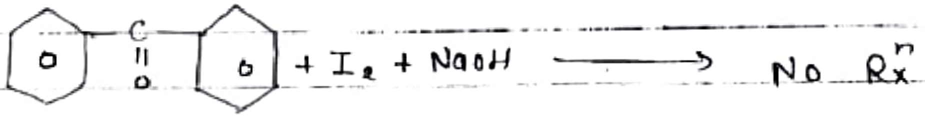
टॉलेन अभिकर्मक --

$CH_3-CH_2-CHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3OH^- \longrightarrow$ टॉलेन अभिकर्मक

$\longrightarrow 2H_2O + 4NH_3 + CH_3-CH_2-COOH + 2Ag$

(ii) एसिटोफीनोन एवं बेन्जोफीनॉन

एसिटोफीनोन आयडोफार्म परिक्षण प्रदर्शित करता है जबकि बेन्जोफीनॉन प्रदर्शित नहीं करता ।



(iii) बेन्जोइक अम्ल एवं फीनॉल

सोडियम बाई कार्बोनेट परीक्षण द्वारा -

बेन्जोइक अम्ल फीनॉल की तुलना मे अधिक अम्लीय होने के कारण सोडियम बाई कार्बोनेट को विघटित कर CO_2 का निष्कासन करता है।

फीनॉल सोडियम बाई कार्बोनेट से CO_2 का निष्कासन नहीं कर पाता ।

$C_6H_5-COOH + NaHCO_3 \longrightarrow C_6H_5COONa + CO_2\uparrow\ H_2O$

$C_6H_5-OH + NaHCO_3 \longrightarrow$ No Rx^n

उदासीन फेरिक क्लोराइड ($FeCl_3$) परिक्षण -

फीनॉल उदासीन $FeCl_3$ के साथ बैंगनी रंग प्रदर्शित करता है। जबकि बेन्जोइक अम्ल

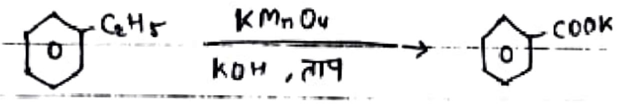
फेरिक बेन्जोएट का Buff कलर का अवक्षेप प्रदर्शित करता है।

$C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow$ बैंगनी कलर

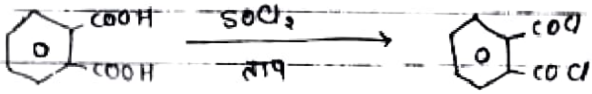
$3\,C_6H_5COOH + FeCl_3 \longrightarrow 3HCl + (C_6H_5COO)_3Fe$ (Buff Colour)

12.17) निम्नलिखित प्रत्येक संश्लेषण में छूटे हुए प्रारंभिक पदार्थ, अभिकर्मक अथवा उत्पादों को लिखकर पूर्ण करें –

(i)



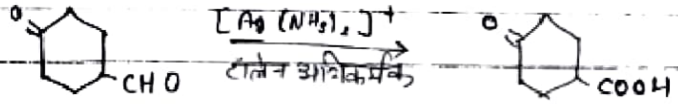
(ii)



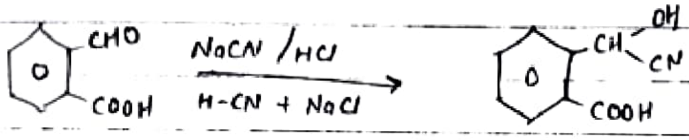
(iii) $C_6H_5CHO + H_2N{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}N{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$

(iv)

(v)

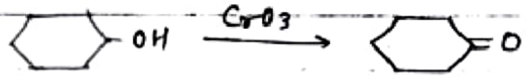


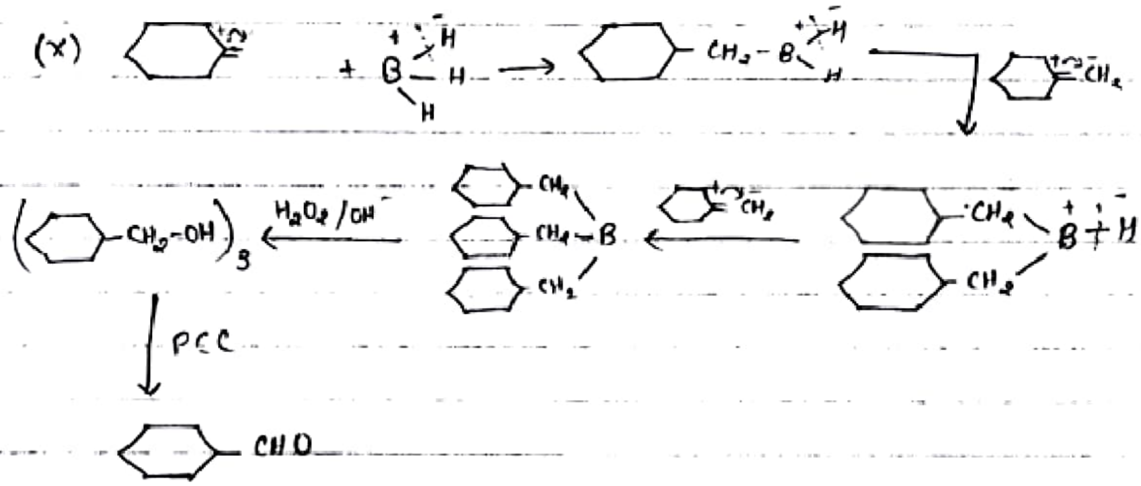
(vi)

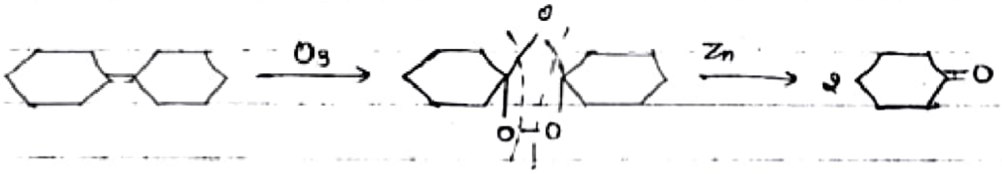


(vii) $C_6H_5CHO + CH_3CH_2CHO \xrightarrow{\text{तनु } NaOH} C_6H_5CH(OH){-}CH(CH_3){-}CHO \longrightarrow C_6H_5CH{=}C(CH_3){-}CHO$

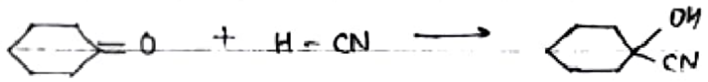
(viii) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow[H^+]{NaBH_4} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$

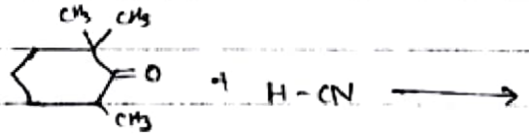
(ix) 

(x) 

(xi) 

12.18) निम्नलिखित के संभावित कारण दीजिए-
(i) साइक्लो हेक्सेनोन अच्छी लब्धि में सायनो हाइड्रीन बनाता है परन्तु 2,2,6-ट्राई मेथिल साइक्लो हेक्सेनोन ऐसा नहीं करता।

A. 

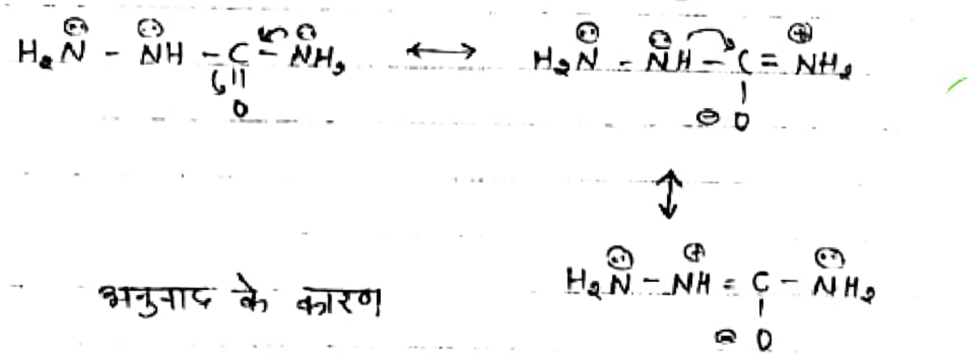
 कम क्रियाशील

+I effect

2,2,6 - ट्राई मेथील साइक्लो हेक्सेनोन के कार्बोनिल समूह के कार्बन पर +I effect के कारण e- density बढ़ जाती है जिससे आने वाला नाभिक स्नेही कार्बन पर आसानी से नहीं जुड़ पाता है।

(ii) सेमी कार्बोजाइड में दो $-NH_2$ समूह होते हैं, परन्तु केवल एक $-NH_2$ समूह ही सेमी कार्बेजोन निर्माण में प्रयुक्त होता है।

A-



अनुनाद के कारण

सेमीकार्बेजाइड की संरचना में दो $-NH_2$ समूह में से एक $-NH_2$ समूह अनुनाद में हिस्सा ले लेता है जिससे वह नाभिकस्नेही की तरह कार्य नहीं कर पाता। अतः केवल एक $-NH_2$ समूह ही कार्बेजोन बनाने में सम्मिलित होता है।