

ऐल्डिहाइड, कीटोन और कार्बोक्सिलिक अम्ल

Aldehyde, Ketone & Carboxylic Acid

भाग-2

12

CHAPTER

Inside

12.1 ऐल्डिहाइड एवं कीटोन

- 12.1.1 नामकरण
- 12.1.2 बनाने की विधियाँ
- 12.1.3 भौतिक गुण
- 12.1.4 रासायनिक गुण
- 12.1.5 ऐल्डिहाइड एवं कीटोन में अंतर
- 12.1.6 ऐल्डिहाइड एवं कीटोन के उपयोग

12.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल

- 12.2.1 नामकरण

12.2.2 बनाने की विधियाँ

12.2.3 भौतिक गुण

12.2.4 रासायनिक गुण

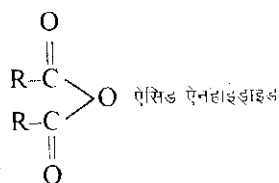
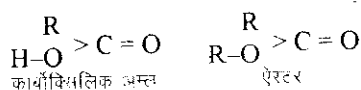
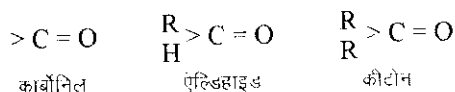
12.2.5 अम्लों की अम्लता

12.2.6 अम्लों के उपयोग

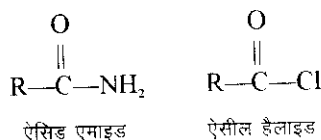
12.3 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न-उत्तर

12.4 कुछ महत्वपूर्ण प्रश्न-उत्तर

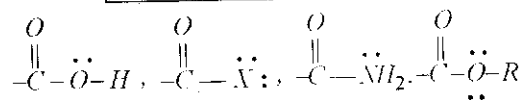
- पिछली इकाई में हमने ऐसे कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन किया था जिनमें कार्बन-ऑक्सीजन के मध्य एकल बन्ध [C-O] उपस्थित था। इस इकाई में हम ऐसे कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन करेंगे जिनमें कार्बन ऑक्सीजन के मध्य द्विबन्ध उपस्थित हो। [$C=O$]
- $>C=O$ समूह को **कार्बोनिल समूह** कहते हैं।
- ऐल्डिहाइड में कार्बोनिल समूह कार्बन एवं हाइड्रोजन से जुड़ा होता है जबकि कीटोन में दो C परमाणुओं से जुड़ा होता है।
- जब $>C=O$ कार्बोनिल समूह ऑक्सीजन से बन्धित होता है तो हम उसे **कार्बोक्सिलिक अम्ल** एवं अम्ल व्युत्पन्न कहते हैं जैसे ऐस्टर एवं अम्ल ऐनहाइड्राइड।



- जब कार्बोनिल समूह का कार्बन परमाणु नाइट्रोजन से जुड़ा हो तो **ऐमाइड** कहते हैं और जब हेलोजन से जुड़ा हो तो उसे **ऐसिल हैलाइड** कहते हैं।



मुख्य बिन्दु (IMPORTANT POINT)



यहाँ लिखे इन सभी यौगिकों में इलेक्ट्रॉन युग्म व द्विआबन्ध संयुग्मित

(conjugated) होते हैं। $\left[\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-\ddot{Z} \end{array} \right]$ अतः स्पष्ट है कि अनुनाद होता

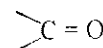
है। इन यौगिकों में कार्बोनिल समूह होता है। तब भी यह कार्बोनिल यौगिक नहीं होते हैं। क्योंकि कार्बोनिल समूह एकल इलेक्ट्रॉन युग्म के साथ अनुनाद में भाग लेता है।

इसलिए यह यौगिक (NSR) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं।

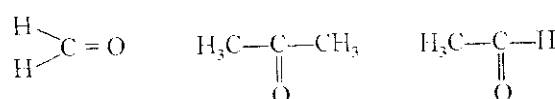
- Aldehydes, Ketones & Acids पेड़-पौधों में एवं जन्तु जगत में व्यापक रूप से विद्यमान है। ये जैव रसायन में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं।

12.1 ऐल्डिहाइड एवं कीटोन

कार्बोनिल यौगिक—द्विसंयोजी समूह जिनमें कार्बन तथा आक्सीजन परमाणुओं के मध्य एक द्वि (=) आबन्ध उपस्थित हो, उसे **कार्बोनिल समूह** कहते हैं। जैसे—



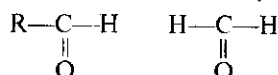
- जिन कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु की शेष दोनों संयोजकताएँ हाइड्रोजन अथवा हाइड्रोजन कार्बन मूलक द्वारा संतृप्त हों, उन्हें **कार्बोनिल यौगिक** कहते हैं।



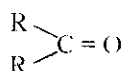
- इनका सामान्य सूत्र $C_nH_{2n}O$ है।
 - कार्बोनिल यौगिकों को दो भागों में बाँटा गया है।
- (i) ऐल्डिहाइड

(ii) कीटोन

- (i) जब कार्बोनिल समूह की एक संयोजकता हाइड्रोजन द्वारा तथा दूसरी संयोजकता ऐल्किल समूह द्वारा या हाइड्रोजन से संतुष्ट होती है, ऐसे यौगिकों को ऐल्डिहाइड कहते हैं।

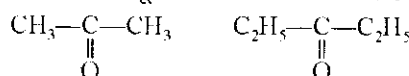


- (ii) जब कार्बोनिल समूह की दोनों संयोजकतायें ऐल्किल समूह द्वारा संतुष्ट होती हैं। उन्हें कीटोन कहते हैं।



- कीटोनों को दो भागों में बाँटा गया है।

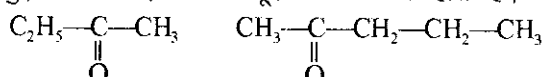
- (i) सरल अथवा सममित कीटोन— इनमें कार्बोनिल समूह से जुड़े दोनों ऐल्किल समूह समान होते हैं उदाहरण—



डाईमेथिल कीटोन

डाई-ऐथिल कीटोन

- (ii) मिश्रित अथवा असमित कीटोन— इनमें कार्बोनिल समूह से जुड़े दोनों ऐल्किल समूह भिन्न-भिन्न होते हैं। उदाहरण

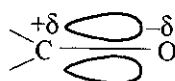
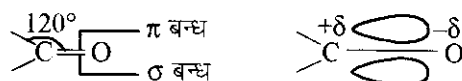


ऐथिल मेथिल कीटोन

मेथिल n-प्रोपिल कीटोन

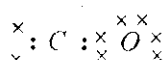
कार्बोनिल समूह की इलेक्ट्रॉनिक संरचना

- $\text{>C}=\text{O}$ कार्बोनिल समूह में एक σ बन्ध व एक π बन्ध उपस्थित होता है।
- $\text{>C}=\text{O}$ समूह में स्थित C परमाणु पर संकरण अवस्था sp^2 पायी जाती है।
- कार्बन व ऑक्सीजन के मध्य σ बन्ध कार्बन के sp^2 संकरित कक्षक एवं ऑक्सीजन के p-कक्षक के अक्षीय अतिव्यापन से बनता है तथा π बन्ध कार्बन व ऑक्सीजन के असंकरित p कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन से बनता है।
- sp^2 संकरण के कारण ज्यामिती त्रिकोणीय समतलीय होती है व बन्ध कोण 120° होता है।
- ऑक्सीजन परमाणु कार्बन की तुलना में अधिक ऋण विद्युती होने के कारण π बन्धित इलेक्ट्रॉनों का खिचाव ऑक्सीजन की तरफ होता है। इसके कारण ऑक्सीजन पर आंशिक ऋण आवेश एवं कार्बन पर आंशिक धन आवेश उत्पन्न होने के कारण बन्ध ध्रुवीय हो जाता है।
- $\text{>C}=\text{O}$ का द्विध्रुव आघूर्ण का मान 2.3 – 2.8 D होता है।



ध्रुवीय बन्ध

कार्बोनिल समूह की संरचना



कार्बोनिल समूह की इलेक्ट्रॉनिक संरचना

12.1.1 नामकरण (Nomenclature)

- IUPAC पद्धति: IUPAC पद्धति में संतृप्त ऐल्डिहाइडों का वर्ग नाम ऐल्केनैल (Alkanal) तथा संतृप्त ऐलिफैटिक कीटोनों का

वर्ग नाम ऐल्केनोन (Alkanone) है।

- अशाखित ऐल्केनैल का IUPAC नाम प्राप्त करने के लिए उतने ही कार्बन के ऐल्केन के IUPAC नाम से अन्त का e हटा कर al लिख देते हैं। जैसे—

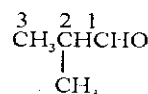
[Alkane – e + al] = Alkanal

CH₄ (मेथेन)

HCHO Methanal

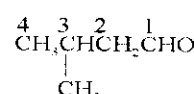
CH₃CH₃ (ऐथेन)CH₃CHO EthanalCH₃CH₂CH₃ (प्रोपेन)CH₃CH₂CHO PropanalCH₃CH₂CH₂CH₃ (ब्यूटेन)CH₃CH₂CH₂CHO Butanal

- शाखित ऐल्केनैल का IUPAC नाम प्राप्त करने के लिए CHO समूह के कार्बन का क्रमांक 1 मानते हुए सबसे लम्बी कार्बन श्रृंखला का चयन किया जाता है तथा पार्श्व-श्रृंखला के नाम को पहले स्थिति क्रमांक का उल्लेख करते हुए नाम लिखा जाता है। जैसे—



2-मेथिलप्रोपेनैल

2-Methylpropanal



3-मेथिलब्यूटेनैल

3-Methylbutanal

रुढ़ पद्धति— रुढ़ पद्धति में इन यौगिकों का नामकरण कार्बन परमाणु की संख्या पर निर्भर करता है। जैसे—

कार्बन संख्या	पूर्वलग्न शब्द	अनुलग्न शब्द
1C	Form	aldehyde
2C	Acet	aldehyde
3C	Propion	aldehyde
4C	Butyr (n, iso)	aldehyde
5C	Valer (n, iso, active, tert)	aldehyde
3C + (=)	Acryl	aldehyde
4C + (=)	Croton	aldehyde

- उपरोक्त पद्धति को निम्न चार्ट द्वारा समझा जा सकता है। पाँच कार्बन तक के ऐल्केनैलों का विवरण सारणी 1 में दिया गया है।

सारणी-1

संघनित सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
HCHO	Formaldehyde	Methanal
CH ₃ -CHO	Acetaldehyde	Ethanal
CH ₃ -CH ₂ -CHO	Propionaldehyde	Propanal
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CHO	n-Butyraldehyde	Butanal
(CH ₃) ₂ CH-CHO	Isobutyraldehyde	2-Methylpropanal
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CHO	n-Valeraldehyde	Pentanal
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	Iso-valeraldehyde	3-Methylbutanal
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CHO	activevaleraldehyde	2-Methylbutanal
(CH ₃) ₂ C-CHO	Pyvaldehyde	2,2-Dimethylpropanal

- अशाखित ऐल्केनोन का IUPAC नाम प्राप्त करने के लिए उतने ही कार्बन के ऐल्केन के IUPAC नाम से अन्त का *e* हटा कर *one* लिख देते हैं। जैसे—

Alkane - *e* + *one* = Alkanone

CH₃CH₂CH₃ (प्रोपेन) CH₃COCH₃ (Propanone)

CH₃CH₂CH₂CH₃ (ब्यूटेन) CH₃CH₂COCH₃ (Butanone)

- मुख्य श्रृंखला पर CO समूह की स्थिति दर्शाना आवश्यक हो तो क्रमांकन इस प्रकार किया जाता है कि CO समूह को न्यूनतम स्थिति क्रमांक मिले।

1 2 3 4 5 (गलत)

5 4 3 2 1 (सही)

CH₃-CH₂-CH₂-CO-CH₃ Pentan-2-one

- कीटोन परिवार के प्रथम सदस्य को ऐसीटोन कहा जाता है।

- ऐल्केनोन परिवार के पाँच कार्बन तक के सदस्यों का विवरण सारणी 2 में दिया गया है।

सारणी-2

संघनित सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
CH ₃ -CO-CH ₃	ऐसीटोन, डाइमैथिल कीटोन	Propanone
CH ₃ -CO-CH ₂ -CH ₃	ऐथिल मैथिल कीटोन	Butanone
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	मैथिल, <i>n</i> - प्रोपिल कीटोन	Pentan-2-one
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	डाइऐथिल कीटोन	Pentan-3-one
CH ₃ CO-CH-(CH ₃) ₂	आइसोप्रोपिल मैथिल कीटोन	3-Methylbutanone

12.1.2 कार्बोनिल यौगिकों के विरचन की विधियाँ

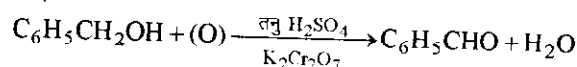
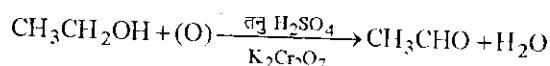
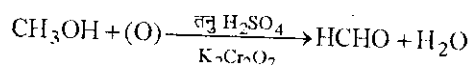
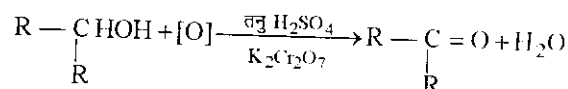
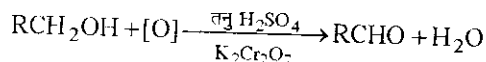
ऐल्डिहाइड तथा कीटोन को निम्न तीन प्रकार से बनाया जाता है—

- ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों के विरचन की समान विधियाँ (Methods of Preparation of Aldehydes & Ketones)
- केवल ऐल्डिहाइड के विरचन की विधियाँ (Methods of Preparation of only Aldehydes)
- केवल कीटोन के विरचन की विधियाँ (Methods of Preparation of only Ketones)

A. ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों के बनाने की विधियाँ

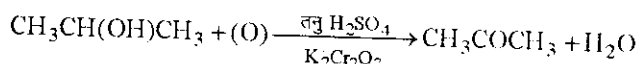
1. ऐल्केनॉलों के ऑक्सीकरण द्वारा (By Oxidation of Alkanols)

- प्राथमिक ऐल्केनॉलों के ऑक्सीकरण द्वारा ऐल्केनॉल तथा द्वितीयक ऐल्केनॉल के ऑक्सीकरण द्वारा ऐल्केनोन का विरचन किया जाता है। ऑक्सीकारक के रूप में सामान्यतः अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट का प्रयोग किया जाता है।

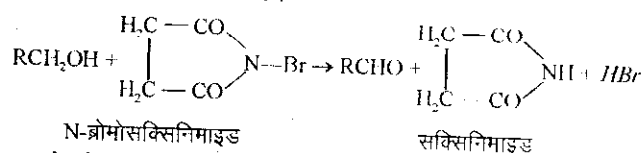


बेन्जिल ऐल्कोहॉल

बेन्जैल्डिहाइड

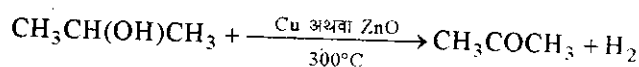
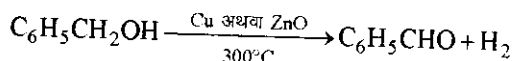
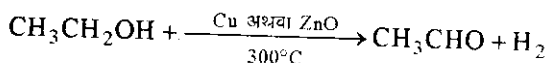
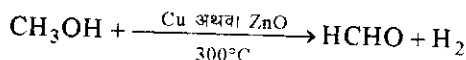
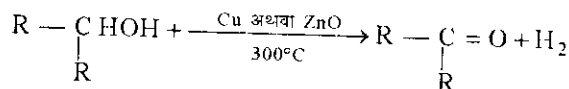
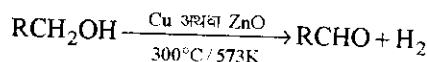


- एक अन्य महत्वपूर्ण ऑक्सीकारक अभिकर्मक PCC भी है।
- PCC का पूर्ण नाम Pyridinechloro chromate हैं इसका सूत्र C₅H₅NHCrO₃Cl है। इसे सैरेट कोलिन अभिकर्मक (Sarett-collin's reagent) भी कहते हैं।
- यह अभिकर्मक CrO₃, pyridene संकुल को CH₂Cl₂ में घोलकर बनाया जाता है।
- यह -CH₂OH समूह को -CHO में परिवर्तित करता है।
- ऑक्सीकारक के रूप में *N*-ब्रोमोसक्सिनिमाइड (*N*-Bromosucci-nimide, NBS) का प्रयोग करने पर अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है।



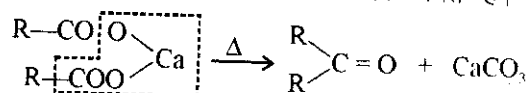
2. ऐल्केनॉलों के विहाइड्रोजनीकरण द्वारा (By Dehydrogenation of Alkanols)

- जब प्राथमिक ऐल्केनॉल (अथवा द्वितीयक ऐल्केनॉल) की वाष्प को 300° ताप पर तप्त ताम्र अथवा जिन्क ऑक्साइड के ऊपर प्रवाहित किया जाता है तो ऐल्केनॉल अथवा ऐल्केनोन बनते हैं।

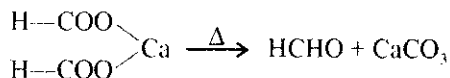


3. कैल्शियम ऐल्केनोएटों के शुष्क आसवन द्वारा (By Dry Distillation of Calcium Alkanoates)

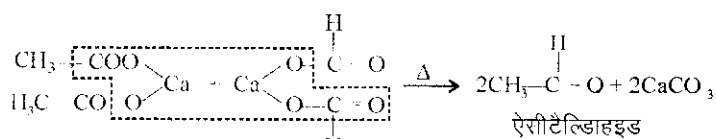
- जब ऐल्केनोइक अम्लों के कैल्शियम लवणों का शुष्क आसवन किया जाता है। तो कार्बोनिल यौगिक बनते हैं।



- कैल्शियम फॉर्मेट के शुष्क आसवन द्वारा फॉर्मल्लिहाइड प्राप्त होता है।



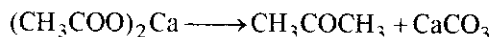
- कैल्शियम फॉर्मेट तथा कैल्शियम ऐसीटेट के मिश्रण के शुष्क आसवन द्वारा ऐसीटैल्लिहाइड, फॉर्मल्लिहाइड व ऐसीटोन मिश्रण प्राप्त होता है।



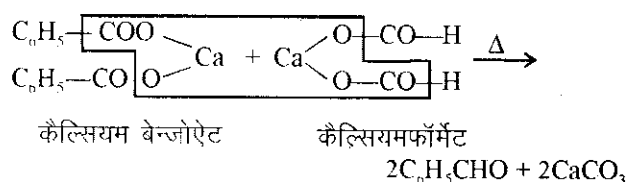
कैल्शियम ऐसीटेट

कैल्शियम फॉर्मेट

- कैल्शियम ऐसीटेट के शुष्क आसवन से ऐसीटोन प्राप्त होता है।

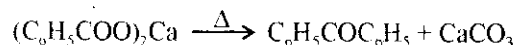


- इसी प्रकार ऐरोमैटिक कार्बोनिल यौगिक भी बनाये जा सकते हैं।



कैल्शियम बेन्जोएट

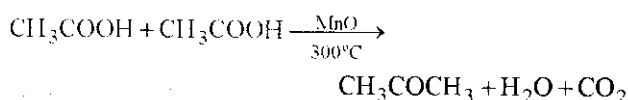
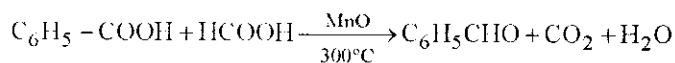
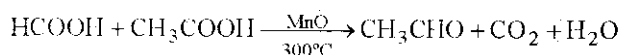
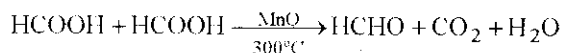
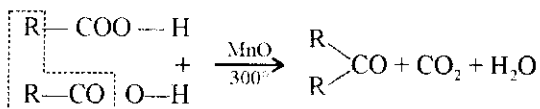
कैल्शियमफॉर्मेट



कैल्शियम बेन्जोएट बेन्जोफिनोन (डाइफेनिल कीटोन)

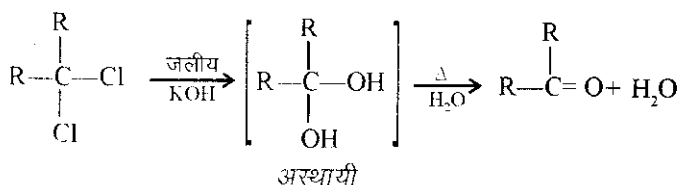
4. ऐल्केनोइक अम्लों पर MnO की क्रिया द्वारा (By Action of MnO on Alkanoic Acids)

- ऐल्केनोइक अम्लों की वाष्प को 300°C पर तप्त मैंगनीज ऑक्साइड के ऊपर प्रवाहित करके ऐल्केनैल तथा ऐल्केनोन प्राप्त किये जा सकते हैं।

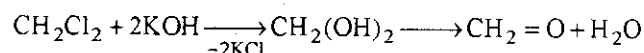


5. जेम-डाइहैलोइडों के क्षारीय जल-अपघटन द्वारा (By Alkaline Hydrolysis of gem-Dihalides)

- ऐल्किलिडीन हैलाइडों को जलीय कॉस्टिक क्षार विलयन के साथ गर्म करने पर कार्बोनिल यौगिक बनते हैं।

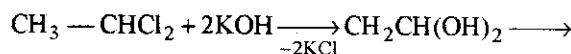


- मेथिलीनक्लोराइड (CH_2Cl_2) से मेथेनैल, ऐथिलिडीन क्लोराइड (CH_3CHCl_2) से ऐथेनैल तथा आइसोप्रोपिलिडीन क्लोराइड ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$) से प्रोपेनोन बनते हैं।



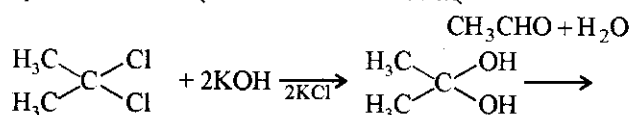
मेथिलीनक्लोराइड

अस्थायी

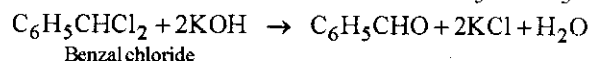


ऐथिलिडीन क्लोराइड

अस्थायी

आइसो प्रोपिलिडीन
क्लोराइड

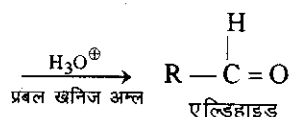
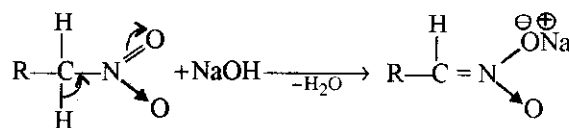
अस्थायी



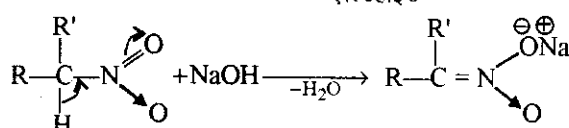
Benzal chloride

6. नाइट्रोएल्केन के ऑक्सीकरण द्वारा (नेफ अभिक्रिया) (By Oxidation of Nitro alkanes)

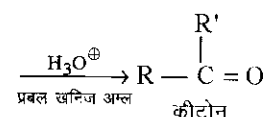
- 1° और 2° नाइट्रोएल्केन की क्रिया प्रबल क्षार जैसे—NaOH या KOH से कराने पर लवण बनते हैं जो कि प्रबल खनिज अम्ल जैसे—HCl से क्रिया करके क्रमशः ऐल्डिहाइड और कीटोन बनाते हैं। इसे नेफ अभिक्रिया कहते हैं।



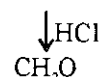
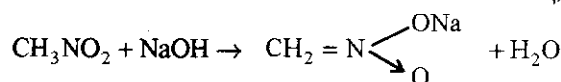
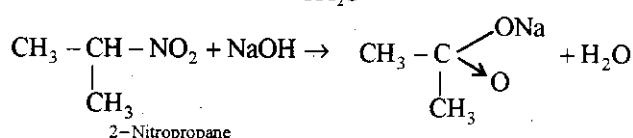
ऐल्डिहाइड



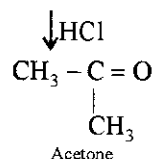
2-नाइट्रोएल्केन



कीटोन

CH₂O

2-Nitropropane

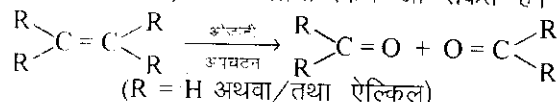
CH₃-C=O

Acetone

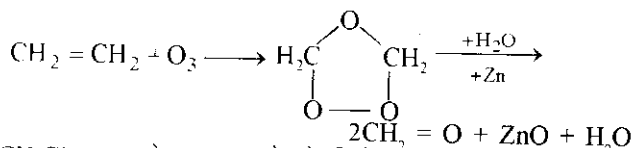
7. ऐल्कीनों के ओजोनी-अपघटन द्वारा

(By Ozonolysis of Alkenes)

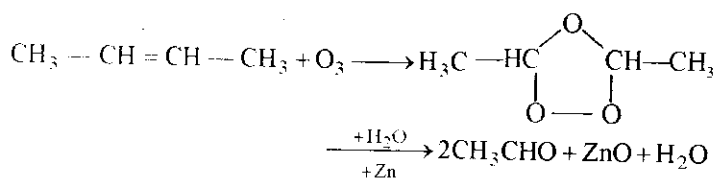
- उपयुक्त ऐल्कीनों को ओजोनी-अपघटन कराने पर इच्छित ऐल्केनैल तथा ऐल्केनोन प्राप्त किये जा सकते हैं।



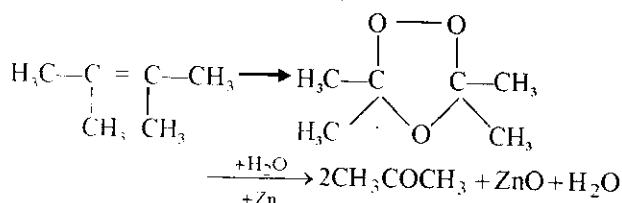
- CH₂ = O को प्राप्त करने के लिये ऐथिलीन का ओजोनी अपघटन कराते हैं।



- CH₃CH = O को प्राप्त करने के लिये But-2-ene का ओजोनी अपघटन कराते हैं।



- ऐसीटॉन को प्राप्त करने के लिये 2,3-डाइमेथिल-but-2-ene का ओजोनी अपघटन कराते हैं।



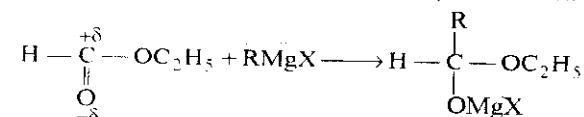
- यहाँ Zn चूर्ण, क्रिया में बने H₂O₂ को दूर करता है।
- यहाँ ऐल्कीन से ओजोन की क्रिया को **ओजोनीकरण** कहते हैं तथा फिर इसका जल अपघटन होता है। अतः सम्पूर्ण अभिक्रिया को **ओजोनीअपघटन** कहते हैं।
- इस विधि द्वारा ऐल्कीनों में द्विबन्ध की स्थिति का निर्धारण भी किया जा सकता है। जैसे-यदि क्रिया फलों में फार्मैल्डिहाइड बनता है तो 1-ऐल्कीन और फार्मैल्डिहाइड नहीं बल्कि ऐसीटैल्डिहाइड बनता है तो 2-ऐल्कीन है।

- अशाखित ऐल्कीन → ऐल्डिहाइड

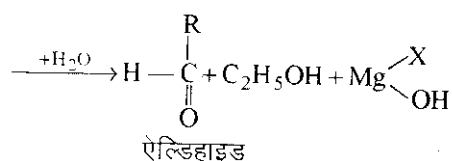
- शाखित ऐल्कीन → कीटोन

8. ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा (By Grignard Reagents)

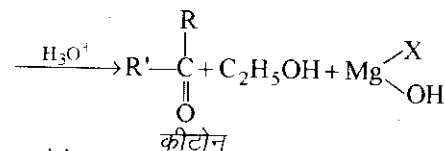
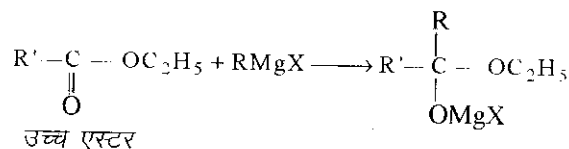
- (i) ऐथिल फॉर्मेट के साथ: एक अणु फॉर्मिक एस्टर तथा एक अणु ग्रीन्यार अभिकर्मक के क्रिया से ऐल्केनैल बनते हैं।



ऐथिल फॉर्मेट
(फार्मिक एस्टर)

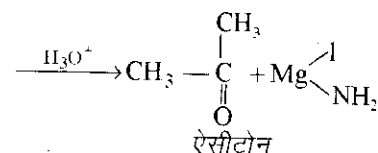
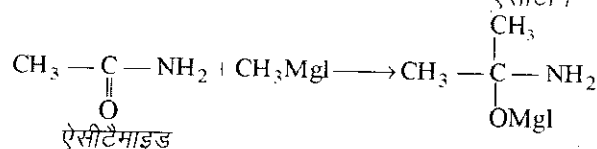
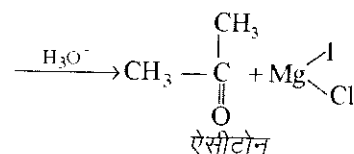
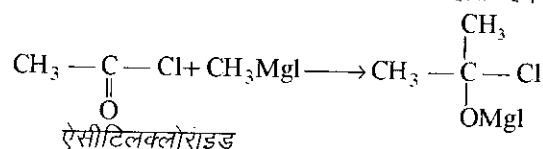


- यहाँ R = CH₃ अर्थात् CH₃MgI लेने पर ऐसीटैल्डिहाइड बनता है।
- इस विधि से फार्मैल्डिहाइड नहीं बना सकते हैं।
- फार्मिक एस्टर के स्थान पर अन्य एस्टर लेने पर कीटोन बनता है।

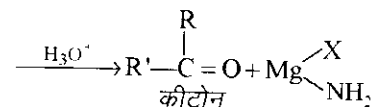
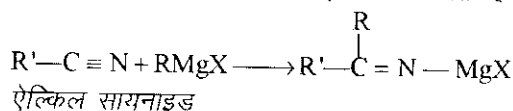


यहाँ R = R' = CH₃ लेने पर ऐसीटोन प्राप्त होता है।

- अम्ल क्लोराइड व अम्ल ऐमाइड भी ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया करके कीटोन बनाते हैं। इनके द्वारा ऐल्डिहाइड नहीं बना सकते हैं। क्योंकि HCOCI अस्थायी होते हैं।



- (ii) उच्चतर ऐल्किल सायनाइडों के साथ: ग्रीन्यार अभिकर्मक पर ऐल्किल सायनाइड अथवा उसके उच्चतर सजात की क्रिया के बाद जल-अपघटन कराने पर ऐल्केनोन बनते हैं।



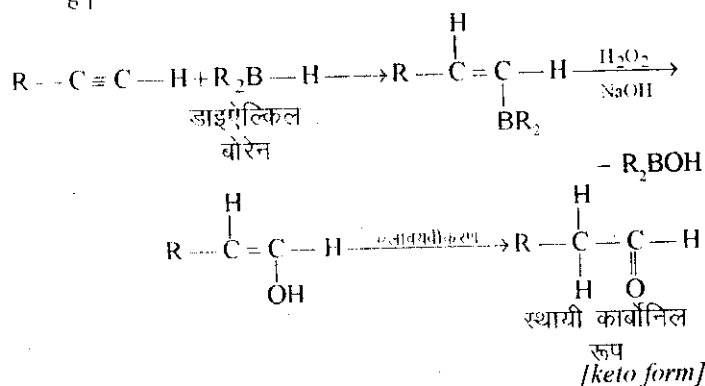
- यहाँ R' = R = CH₃ लेने पर ऐसीटोन बनता है।

नोट—इस अभिक्रिया द्वारा ऐल्डिहाइड्स प्राप्त नहीं होते क्योंकि HCN के दुर्बल अम्ल होने के कारण ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया कर ऐल्केन बनाते हैं।

9. ऐल्काइनों का हाइड्रोबोरोनीकरण द्वारा जलयोजन (Hydration of Alkynes through Hydroboration)

- जब ऐल्काइनों की क्रिया डाईऐल्किलबोरेन से कराई जाती है तो डाईऐल्किलवाइनिलबोरेन योगोत्पाद बनते हैं, जिनको क्षारीय हाइड्रोजन परॉक्साइड विलयन से अभिकृत कराने पर कार्बोनिल

यौगिक बनते हैं। अन्तस्थ ऐल्काइन (Alk-1-yne) से ऐल्केनैल तथा मध्यस्थ ऐल्काइन (Alk-2-yne) से ऐल्केनोन प्राप्त होते हैं।



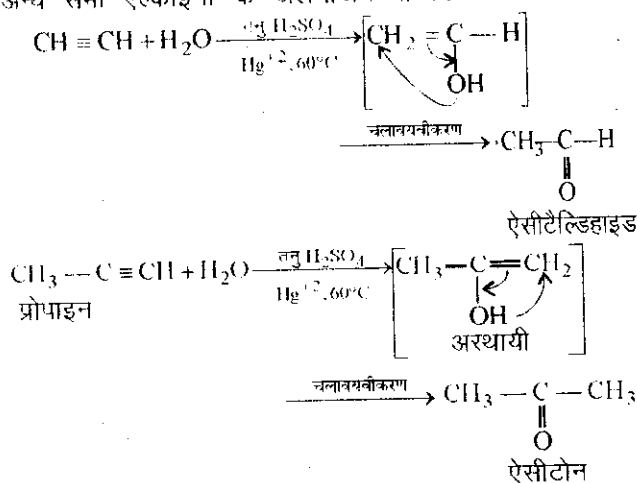
उपर्युक्त अभिक्रिया में ऐसीटिलीन से ऐथेनैल, प्रोपाइन से प्रोपेनैल, But-1-yne से ब्यूटेनैल तथा But-2-yne से ब्यूटेनोन बनते हैं।

- ऐल्काइन-1 → ऐल्डिहाइड
- अन्य ऐल्काइन-2 → कीटोन

10. ऐल्काइनों का जलयोजन (Hydration of Alkynes)– 60°

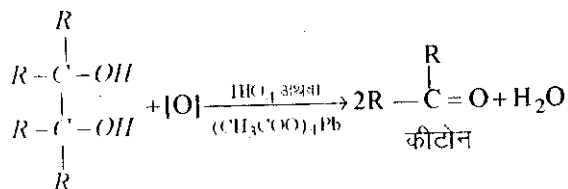
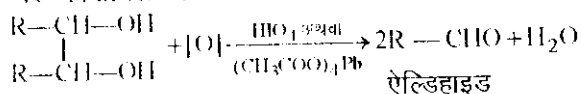
गरम तनु H_2SO_4 में Hg^{2+} आयनों ($HgSO_4$, $HgCl_2$ या HgO) की उपस्थिति में ऐल्काइन प्रवाहित करने पर, इनके जल-योजन से कार्बोनिल यौगिक बनते हैं।

यहाँ केवल ऐसीटिलीन के जलयोजन से ऐसीटैल्डिहाइड तथा अन्य सभी ऐल्काइनों के जलयोजन से कीटोन बनते हैं।



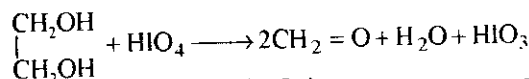
11. ग्लाइकोलों के ऑक्सीकरण द्वारा (By oxidation of Glycols)

विसिनल ऐल्केनडाइऑलों का ऑक्सीकरण परआयोडिक अम्ल (HIO_4) अथवा लैड टेट्राऐसीटेट ($(CH_3COO)_4Pb$) द्वारा कराने पर कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होते हैं।

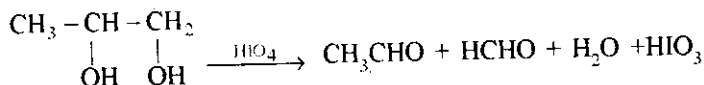
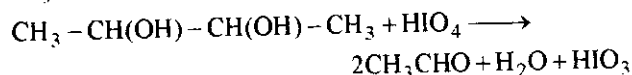


- CH_2O को प्राप्त करने के लिये हम Ethane 1,2 diol लेंगे

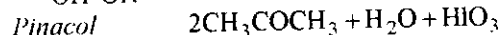
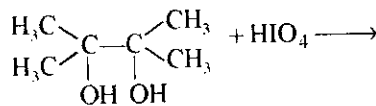
ऐल्डिहाइड, कीटोन और कार्बोक्सिलिक अम्ल



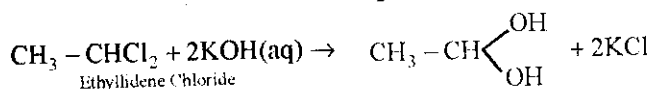
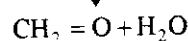
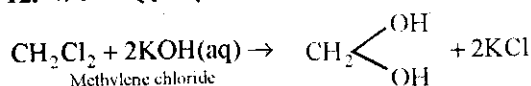
- CH_3CHO प्राप्त करने के लिये हम Butan-2,3-diol लेंगे।



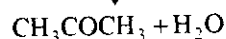
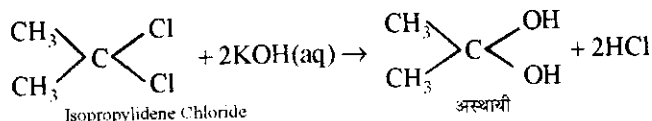
- प्रोपेनॉन प्राप्त करने के लिये हम पिनैकॉल लेंगे



12. जैम डाइहालाइडों के जलीय अपघटन से-



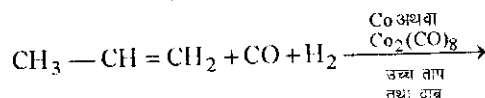
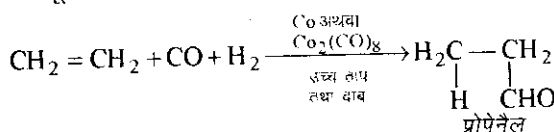
अस्थायी

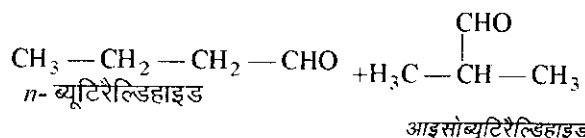


(B) केवल ऐल्डिहाइड के बनाने की विधियाँ

1. ऑक्सो अभिक्रिया द्वारा (By Oxo Reaction)

- जब ऐल्कीन, कार्बन मोनोऑक्साइड तथा हाइड्रोजन के मिश्रण को कोबाल्ट उत्प्रेरक के ऊपर से उच्च ताप तथा दाब पर प्रवाहित किया जाता है तो ऐल्केनैल बनते हैं।
- उत्प्रेरक के रूप में कोबाल्ट के स्थान पर डाइकोबाल्ट ऑक्टाकार्बोनिल $[Co_2(CO)_8]$ भी प्रयुक्त किया जा सकता है।
- प्रक्रिया में ऐल्कीन के असंतृप्त कार्बन परमाणुओं पर हाइड्रोजन तथा फॉर्मिल समूह का संकलन होने के कारण इस अभिक्रिया को हाइड्रोफॉर्मिलीकरण (Hydroformylation) कहते हैं।
- ऐथीन के हाइड्रोफॉर्मिलीकरण से प्रोपिऑनैल्डिहाइड, तथा प्रोपीन से ब्यूटेनैल तथा 2-मेथिलप्रोपेनैल का मिश्रण प्राप्त होता है।

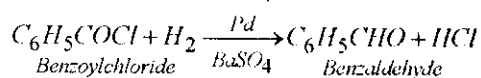
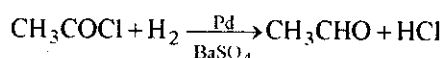
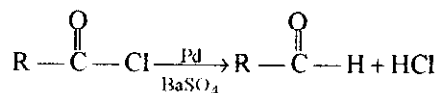




2. रोजेनमुण्ड अपचयन अभिक्रिया द्वारा

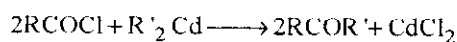
(By Rosenmund reduction Reaction)

- उबलते हुए जाइलीन माध्यम में ऐसिड क्लोराइड का अपचयन हाइड्रोजन तथा पैलेडीनीकृत बेरियम सल्फेट की उपस्थिति में कराने पर ऐल्डिहाइड बनते हैं। इसे रोजेनमुण्ड अपचयन अभिक्रिया कहते हैं।



इसमें HCHO प्राप्त नहीं किया जा सकता क्योंकि HCOCI एक अस्थाई यौगिक है।

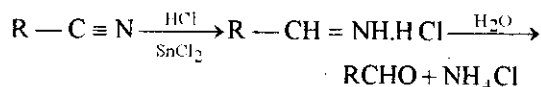
- यहाँ Pd उत्प्रेरक का कार्य करता है जबकि BaSO₄ विप्रेरक का कार्य करता है। यह (BaSO₄) इस क्रिया में बने ऐल्डिहाइड को एल्कोहॉल में बदलने से रोकता है।
- ऐल्डिहाइड को एल्कोहॉल में बदलने से रोकने के लिए सल्फर व क्यूनोलीन भी प्रयुक्त किया जा सकता है।
- यदि अम्ल क्लोराइड की क्रिया, डाईऐल्किल कैडमियम से कराते हैं तो कीटोन बनते हैं।



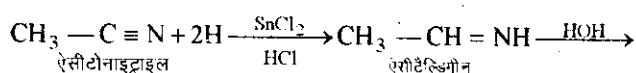
नोट—इस विधि द्वारा कीटोन की प्राप्ति, अम्ल क्लोराइड व ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया की तुलना में अधिक होती है क्योंकि ग्रीन्यार अभिकर्मक अधिक क्रियाशील होने के कारण, क्रिया से बने कीटोन से पुनः क्रिया करके तृतीयक एल्कोहल बना देता है जबकि डाईऐल्किल कैडमियम ऐसा नहीं करता है।

3. स्टीफेन अभिक्रिया द्वारा (By Stephen's Reaction)

- ऐल्किल सायनाइडों को ईथर में घोल कर स्टेनस क्लोराइड तथा सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अभिकृत कराने पर ऐल्डिमीन क्लोरोस्टेनेट लवण प्राप्त होता है। इस लवण का जल-अपघटन करने से ऐल्केनैल बनता है।

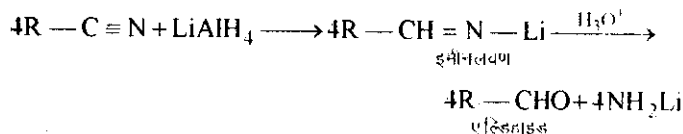


- ऐसीटोनाइड्राइल (मेथिल सायनाइड) का उदाहरण लेते हुए स्टीफेन अभिक्रिया को सुगमता के लिए निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है।



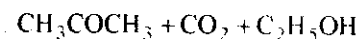
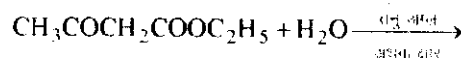
- इस विधि द्वारा फार्मैल्डिहाइड और कीटोन नहीं बना सकते हैं।
- ऐल्किल सायनाइड का LiAlH₄ द्वारा अपचयन कराने से प्राप्त

इमीनलवण का अम्लीय जल अपघटन कराने से भी ऐल्डिहाइड बनते हैं।

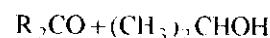
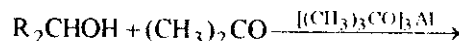


C. केवल कीटोन के बनाने की विधियाँ—

- ऐसीटोऐसीटिक एस्टर (अथवा उसके ऐल्किल व्युत्पन्न) के जल-अपघटन द्वारा (By Hydrolysis of Acetoacetic Ester or Its Alkyl Derivatives): ऐसीटोऐसीटिक एस्टर का जल-अपघटन तनु अम्ल अथवा क्षार से कराने पर ऐसीटोन बनता है।



- ओपेनॉअर ऑक्सीकरण द्वारा (By Oppenauer Oxidation) ऐल्केनोन का विरचन सुगमता से करने के लिए द्वितीयक ऐल्केनॉल का ओपेनॉअर ऑक्सीकरण (Oppenauer Oxidation) किया जाता है। इस प्रक्रिया में द्वितीयक ऐल्केनॉल को ऐसीटोन में लेकर ऐलुमिनियम *tert*-ब्यूटोक्साइड के साथ पश्चवाहन किया जाता है। ऐसीटोन का अपचयन आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल में हो जाता है।

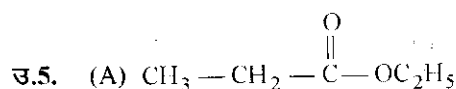
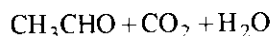
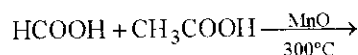
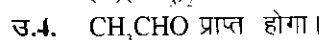
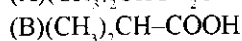
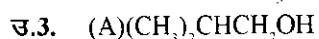
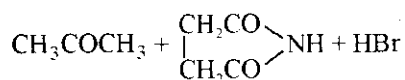
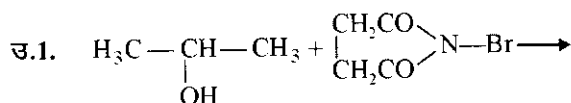


EXERCISE 12.1

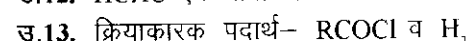
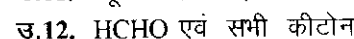
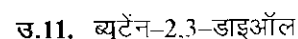
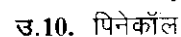
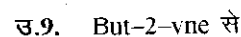
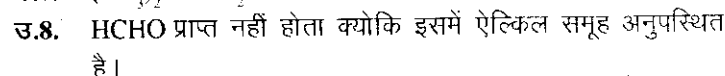
- N-ब्रोमोसक्सिमिमाइड से प्रोपेनॉल-2 की अभिक्रिया का समीकरण दीजिये।
- कौनसे वसीय अम्लों की वाष्प को MnO पर 300°C पर गुजारने पर ऐसीटैल्डिहाइड प्राप्त होगा?
- $\text{A} \xrightarrow{2(\text{O})} \text{B} \xrightarrow[\text{क शुष्क आसन}]{\text{कैल्शियम लवण}} (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}$
A एवं B क्या हैं?
- HCOOH & CH₃COOH की वाष्प को MnO पर 300°C ताप पर प्रवाहित करने पर क्या प्राप्त होगा?
- $\text{A} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgBr}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{COCH}_3$: A क्या है?
- ग्रीन्यार अभिकर्मक से कौनसा कार्बोनिल यौगिक प्राप्त नहीं किया जा सकता?
- नेफ अभिक्रिया में ऐसीटोन बनाने के लिये कौनसा नाइट्रो ऐल्केन लेना होगा?
- HCHO प्राप्त करने के लिये R-Mg-X को किससे क्रिया करानी होगी?
- हाइड्रोबोरोनीकरण में Butan-2-one कौनसे ऐल्कोइन से प्राप्त किया जायेगा?
- प्रोपेनॉन प्राप्त करने के लिये, लिये गये डाइऑल का नाम क्या होगा?

- प्र.11. किस डाईऑल के ऑक्सीकरण से ऐथेनैल प्राप्त होगा?
- प्र.12. रोजेनमुण्ड अभिक्रिया द्वारा कौनसे कार्बोनिल यौगिक प्राप्त नहीं किये जा सकते?
- प्र.13. रोजेनमुण्ड अभिक्रिया के लिये गये क्रियाकारक पदार्थ व उत्प्रेरक बताइये।
- प्र.14. ओपेनॉअर ऑक्सीकरण अभिक्रिया में किसका ऑक्सीकरण किसके द्वारा किया जाता है?
- प्र.15. एक ऐल्कीन ओजोनी अपघटन से केवल फार्मल्लिहाइड बनाता है, ऐल्कीन क्या है?
- नोट— ऐल्कीन ओजोनी अपघटन से दो अणु कार्बोनिल यौगिक के बनाते हैं जो समान या असमान हो सकते हैं।
- प्र.16. एक ऐल्कीन ओजोनी अपघटन से केवल ऐसीटल्लिहाइड बनाता है, ऐल्कीन क्या है?
- प्र.17. एक ऐल्कीन ओजोनी अपघटन से केवल ऐसीटॉन बनाता है, ऐल्कीन क्या है?
- प्र.18. एक ऐल्कीन ओजोनी अपघटन से केवल $\text{CH}_2 = \text{O}$ एवं CH_3COCH_3 बनाता है, ऐल्कीन क्या है?
- प्र.19. एक ऐल्कीन ओजोनी अपघटन से केवल $\text{CH}_2 = \text{O}$ & CH_3CHO बनाता है, ऐल्कीन क्या है?
- प्र.20. $\text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O \& Zn}]{\text{O}_3} \text{CH}_2 = \text{O} + \begin{matrix} \text{CHO} \\ | \\ \text{CHO} \end{matrix}$ A क्या है?
- प्र.21. ऐसिड हैलाइड से R-CHO प्राप्त करने की अभिक्रिया का नाम लिखिये।
- प्र.22. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ के सभी संभावित क्रियात्मक समावयवों के IUPAC के नाम दीजिये।
- प्र.23. P.C.C. (Pyridinium Chlorochromate) की संरचना दीजिये।
- प्र.24. नेफ अभिक्रिया किसे कहते हैं?
- प्र.25. 1-नाइट्रोऐल्केन से कौनसा कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होगा?
- प्र.26. 2-नाइट्रोऐल्केन से कौनसा कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होगा?
- प्र.27. नेफ अभिक्रिया में नाइट्रोऐल्केन से कौनसे यौगिकों से क्रिया कराने पर कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होंगे?

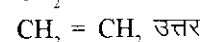
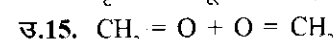
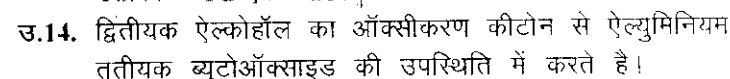
उत्तर की स्वयं जांच करें



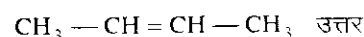
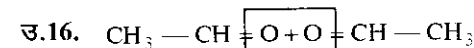
ऐथिल प्रोपिओनेट



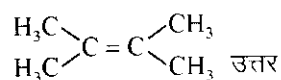
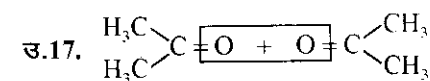
उत्प्रेरक— Pd एवं BaSO_4



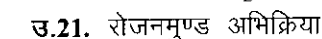
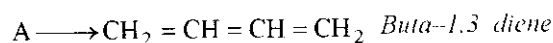
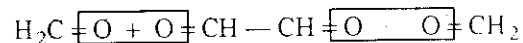
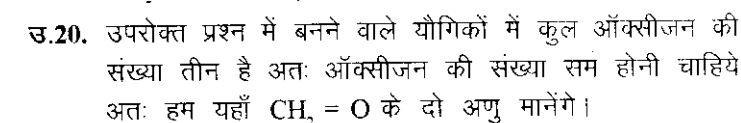
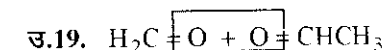
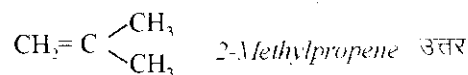
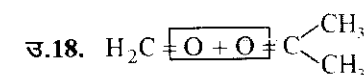
ऐथीन



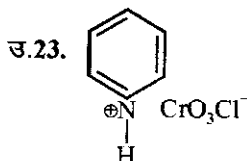
But-2-ene



2,3-Dimethylbut-2-ene



- उ.22. (i) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ Propanal
 (ii) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ Propanone
 (iii) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ Prop-2-en-1-ol
 (iv) $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$ 1,2-Epoxypropane
 (v) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_3$ Methoxyethene



उ.24. पृष्ठ संख्या 12.4 अभिक्रिया 6 देखें।

उ.25. Aldehyde

उ.26. Ketone

उ.27. प्रबल क्षार NaOH व खनिज अम्ल HCl से क्रिया कराते हैं।

है। अतः aldehyde का क्वथनांक समान अणु भार वाले कीटोन से कम होता है।



Aldehydes < Ketones.

2.7D < 2.8 D

कुछ यौगिकों के क्वथनांक

क्र. सं.	यौगिक	क्वथनांक [K]	आणविक द्रव्यमान
1.	n-Butane	273	58
2.	Methoxyethane	281	60
3.	Propanal	322	58
4.	Acetone	329	58
5.	Propan-1-ol	370	60

नोट- विभिन्न प्रकार के यौगिकों के क्वथनांक [समान अणुभार] उपरोक्त सारणी से स्पष्ट है कि-

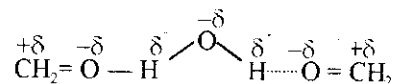
- अधुवीय यौगिकों के क्वथनांक कम होते हैं। जैसे n-Butane अधुवीय है अतः इसका क्वथनांक कम है।
- ध्रुवीय यौगिकों का क्वथनांक अधिक होता है जिससे ध्रुवता अधिक है उसका क्वथनांक अधिक है अतः ईथर propanal व acetone ध्रुवीय यौगिक है। लेकिन ईथर में ध्रुवीय गुण निम्नतम व Acetone में ध्रुवीय गुण अधिकतम है।

Methoxy ethane < Propanal < Acetone

- Alcohol में अतिरिक्त H- बन्धन के कारण इनका क्वथनांक अधिक होता है।

3. कार्बोनिल यौगिकों की जल में विलेयता

- निम्न सदस्य (छोटे सदस्य) $\text{CH}_2 = \text{O}$, CH_3CHO & acetone जल में विलेय है क्योंकि ये जल के साथ H-आबन्धन बना लेने के कारण



छोटे सदस्यों का जल के साथ H बन्धन

- जैसे-जैसे Carbonyl यौगिकों का अणुभार बढ़ता जाता है। उनमें Alkyl समूह का आकार बढ़ता है। अतः विलेयता घटती जाती है।

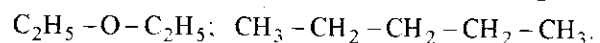
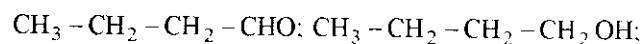
विलेयता $\propto \frac{1}{\text{अणुभार}}$

4. गंध (Smell)

- निम्नतर ऐलिहाइड की गंध अरुचिकर होती है जबकि उच्चतर ऐलिहाइड की गंध फलों जैसी गंध होती है। कीटोन में रुचिकर गंध होती है।

5. कार्बोनिल यौगिकों का घनत्व जल की अपेक्षा कम होता है।

उदा.1. निम्न यौगिकों को उनके क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।



हल: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$
 $< \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

1. भौतिक अवस्था Physical State

- मैथेनल (HCHO) एक गैस है, ऐथेनल (CH_3CHO) वाष्पशील द्रव है।
- अन्य ऐलिहाइड व कीटोन द्रव या ठोस है।

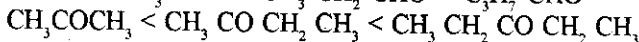
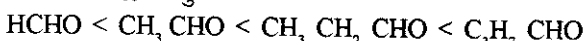
2. क्वथनांक (Boiling Point)

- Aldehydes | Ketones का क्वथनांक समान अणुभार वाले हाइड्रोकार्बन व ईथर की तुलना में अधिक होता है।
 $\text{Aldehyde} > \text{Ethers} > \text{Hydrocarbons}$.
 $\text{Ketones} > \text{Ethers} > \text{Hydrocarbons}$.
- Aldehydes | Ketones का क्वथनांक समान अणुभार वाले alcohol से कम होता है। (alcohol में अतिरिक्त H-आबन्ध उपस्थिति होने के कारण)

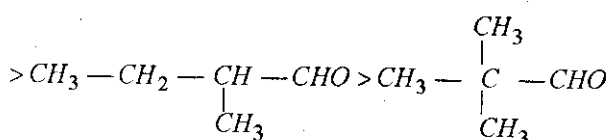
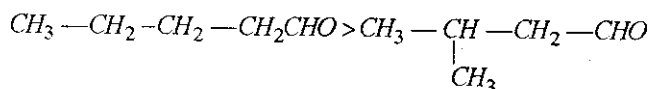
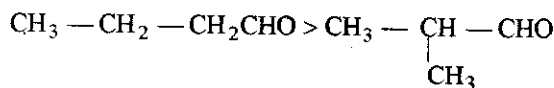
Alcohol > Aldehydes

Alcohol > Ketones

- एक ही सजातीय श्रेणी के सदस्यों में क्वथनांक $\propto$ अणुभार



- क्वथनांक (समान अणुभार वाले) $\propto \frac{1}{\text{side chain की संख्या}}$



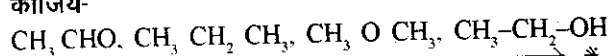
- क्वथनांक $\propto$ द्विध्रुव आघूर्ण के

Aldehydes में द्विध्रुव आघूर्ण का मान Ketones से कम होता

ध्यान दे:-

- एल्कोहॉल का क्वथनांक अतिरिक्त H-आबन्ध उपस्थित होने के कारण अधिकतम होता है।
- ध्रुवीय सहसंयोजक योगिकों का क्वथनांक [-CHO एवं ईथर] अध्रुवीय सहसंयोजक योगिकों से [Alkane, Alkene, Alkyne] से अधिक होता है।
- $CH=O$, ईथर से अधिक ध्रुवीय होने के कारण, ऐल्डिहाइड का क्वथनांक ईथर से अधिक होता है।

उदा.2. निम्न योगिकों को क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये-



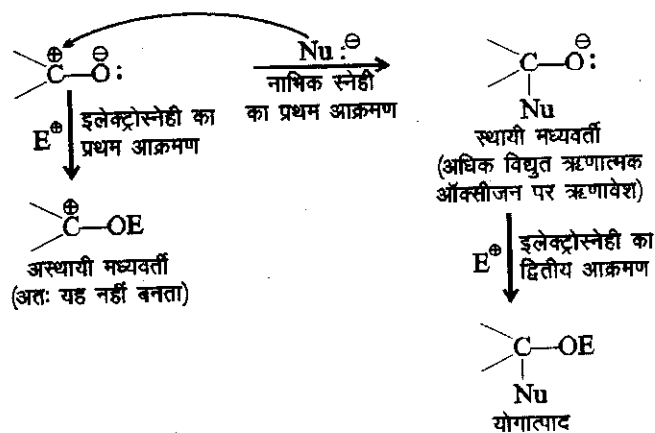
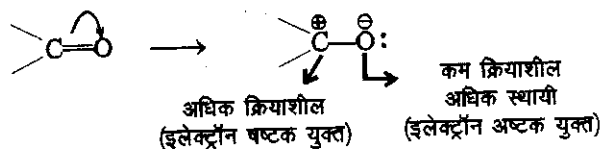
- उ. Alcohol > Aldehyde > Ether > Alkane हम जानते हैं,
 $CH_3-CH_2-CH_3 < CH_3OCH_3$
 $< CH_3CHO < CH_3CH_2OH$

12.1.4 ऐल्डिहाइड्स व कीटोन के रासायनिक गुण

- कार्बोनिल यौगिकों में जो विशेष रासायनिक गुण पाया जाता है उसे नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया कहते हैं।
- कार्बोनिल यौगिक निम्न सामान्य अभिक्रियायें भी देते हैं।
 (A) नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियायें
 (B) ऑक्सीकरण अभिक्रियायें
 (C) अपचयन अभिक्रियायें
 (D) ताप अपघटन अभिक्रियायें
 (E) बहुलीकरण अभिक्रियायें
 (F) हैलोजीनिकरण

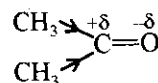
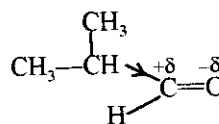
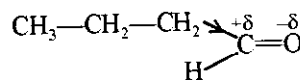
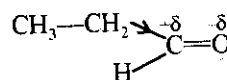
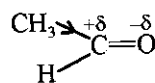
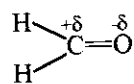
[A] नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियायें

- ऐल्डिहाइड एवं कीटोन दोनों में होने वाली अभिलाक्षणिक अभिक्रियायें इनमें उपस्थित कार्बोनिल समूह की उपस्थिति के कारण होती है।
- कार्बोनिल समूह ध्रुवीय होता है एवं ऑक्सीजन परमाणु की अधिक विद्युत ऋणता के कारण π इलेक्ट्रॉनों का स्थानान्तरण ऑक्सीजन की तरफ हो जाता है, जिससे कार्बोनिल समूह में दो सक्रिय केन्द्र क्रिया करने के लिये उपलब्ध हो जाते हैं।
- क्रिया करने वाले पदार्थ का नाभिक स्नेही अभिकर्मक धनावेशित कार्बन पर एवं इलेक्ट्रोस्नेही अभिकर्मक ऋणावेशित ऑक्सीजन पर क्रिया करते हैं।
- नाभिक स्नेही का आक्रमण पहले होता है क्योंकि यहाँ ऋणायन धनायन से अधिक स्थायी होता है। अतः ऐल्डिहाइड एवं कीटोन अभिलाक्षणिक अभिक्रियायें नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियायें देते हैं।



कार्बोनिल यौगिकों की अभिक्रियाशीलता-

- किसी कार्बोनिल यौगिक की क्रियाशीलता को दो कारक द्वारा समझाया जा सकता है।
 (1) इलेक्ट्रॉनीय कारक (Electronic factor)
- कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धनावेश की मात्रा बढ़ने पर, नाभिक स्नेही का आक्रमण उतना ही तीव्र होगा: अतः वह कार्बोनिल यौगिक अधिक क्रियाशील होगा।



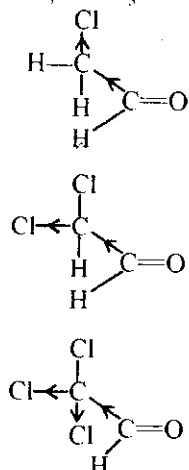
- ऊपर से नीचे जाने पर alkyl समूह का +I प्रभाव क्रमशः बढ़ता जाता है।
- अतः कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धनावेश की मात्रा क्रमशः घटती जाती है।
 $\therefore$ नाभिक स्नेही समूह के प्रति क्रियाशीलता घटती है।

नोट-

- निम्न ऐल्डिहाइड, उच्च ऐल्डिहाइड से अधिक क्रियाशील है।
 $\text{HCHO} > \text{CH}_3\text{CHO} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
- अशाखित ऐल्डिहाइड, शाखित ऐल्डिहाइड से अधिक क्रियाशील है।
 $n\text{-Valeraldehyde} > \text{Iso-Valeraldehyde}$

active-Valeraldehyde : tert-Valeraldehyde

- ऐल्डिहाइड, कीटोन से अधिक क्रियाशील है।
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO} > \text{CH}_3\text{COCH}_3$
- निम्न कीटोन, उच्च कीटोन से अधिक क्रियाशील है।
 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 > \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$



- ऊपर से नीचे चलने पर Cl के -I प्रभाव की संख्या क्रमशः बढ़ रही है।
- अतः कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धनावेश की मात्रा क्रमशः बढ़ती है।
- अतः नाभिकस्नेही समूह का आक्रमण बढ़ता है।
- अतः क्रियाशीलता बढ़ती है।
 $\text{CCl}_3\text{CHO} > \text{CHCl}_2\text{CHO} > \text{CH}_2\text{ClCHO} > \text{CH}_3\text{CHO}$

2. त्रिविम कारक (Steric effect)

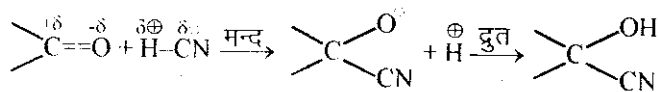
- कार्बोनिल समूह पर नाभिक स्नेही योग के फलस्वरूप बन्ध कोण 120° से घटकर $109^\circ 28'$ हो जाता है अर्थात् बन्ध कोण में कमी आती है। अतः समूह निकट आते हैं।
- यदि समूह का आकार बढ़ता है तो समीप आने पर बाधा उत्पन्न होगी, अतः क्रियाशीलता घटेगी।
- मेथिल का आकार, हाइड्रोजन से काफी बड़ा होता है, यही कारण है कि ऐसीटोएल्डिहाइड की क्रियाशीलता फार्मैल्डिहाइड से कम होती है।

$$\text{क्रियाशीलता} \propto \frac{1}{\text{ऐल्किल समूह का आकार}}$$

- ऐरोमैटिक कार्बोनिल यौगिकों में ऐल्किल समूह के स्थान पर ऐरिल समूह आता है जो आकार में काफी बड़ा होता है जिसके कारण वह नाभिकस्नेही के प्रहार में बाधा उत्पन्न करता है। तथा साथ ही ऐरिल प्रतिस्थापी से $-\text{CHO}$ समूह इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर खींचता है। जिससे कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धनावेश में कमी आती है यही कारण है कि ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड, की क्रियाशीलता नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं के प्रति बहुत ही कम क्रियाशील है।

1. हाइड्रोजन सायनाइड से (With Hydrogen Cyanide)

- कार्बोनिल समूह पर HCN के योग से सायनोहाइड्रिन बनते हैं।

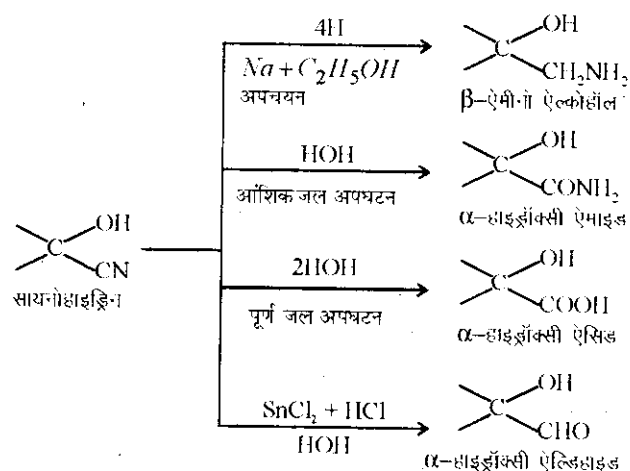


ऑक्साइड आयन

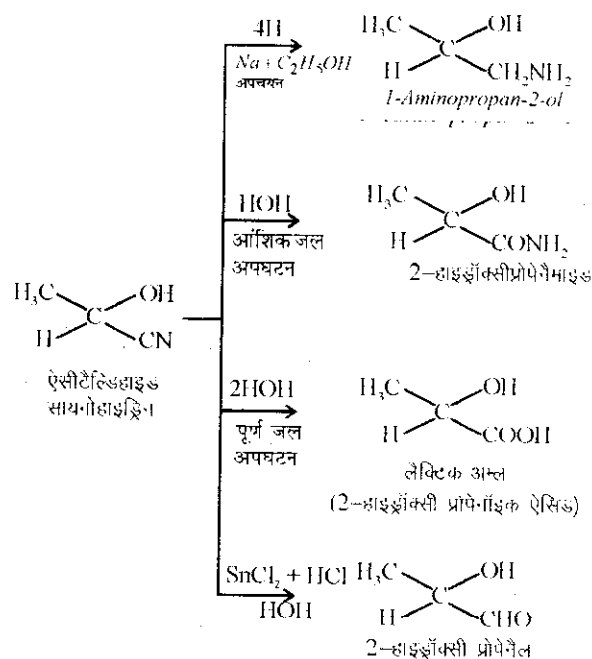
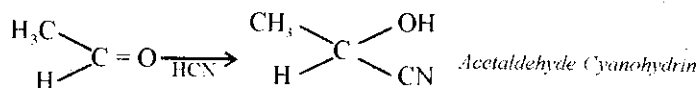
सायनोहाइड्रिन

- सायनोहाइड्रिन के अपघटन से β -ऐमीनो ऐल्कोहॉल, आंशिक जल-अपघटन से α -हाइड्रॉक्सी ऐमाइड, तथा सम्पूर्ण

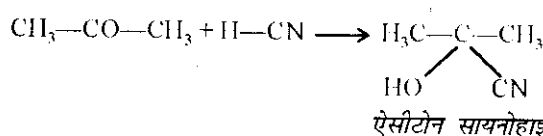
जल-अपघटन से α -हाइड्रॉक्सी एसिड बनते हैं।



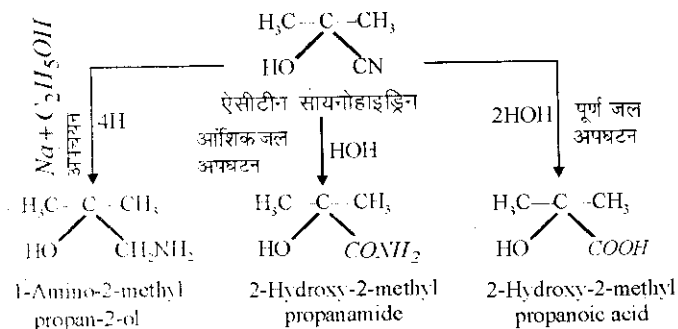
- एथेनैल से क्रमशः निम्नलिखित उत्पाद बनाये जा सकते हैं--



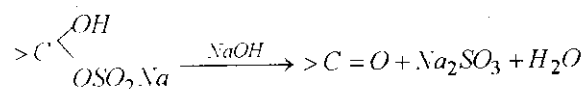
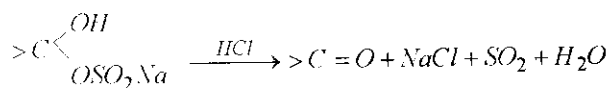
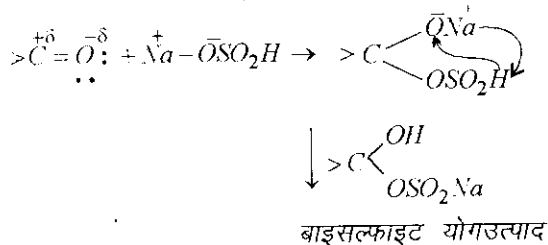
- प्रोपेनोन की क्रिया HCN कराने पर ऐसीटोन सायनोहाइड्रिन बनता है।



- ऐसीटोन सायनोहाइड्रिन के अपघटन, आंशिक जल-अपघटन तथा संपूर्ण जल-अपघटन से निम्नलिखित उत्पाद प्राप्त किये जा सकते हैं-



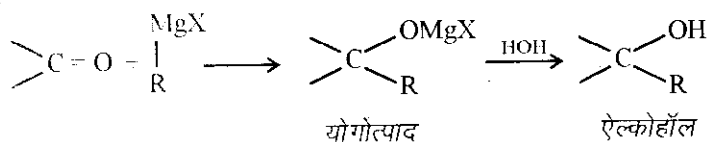
2. सोडियम बाइसल्फाइट से (With Sodium Bisulphite)



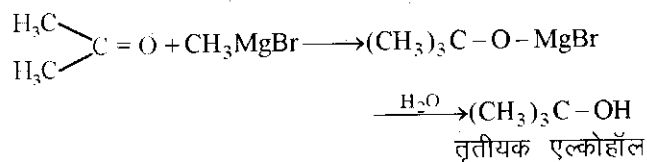
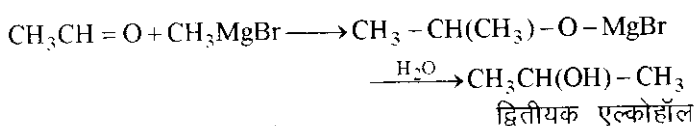
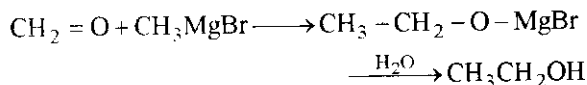
- कार्बोनिल यौगिकों के बाइसल्फाइट योगोत्पाद श्वेत क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। जिनके गलनाक तीक्ष्ण होते हैं। इनका अम्लीय या क्षारीय जल अपघटन कराने पर पुनः कार्बोनिल यौगिक प्राप्त हो जाता है। यह विधि कार्बोनिल यौगिकों को किसी मिश्रण में से पृथक् करने में काम आती है।

नोट- कार्बोनिल कार्बन $>\text{C}=\text{O}$ पर बड़े आकार के समूह जुड़ जाने के कारण त्रिविन्यासी बाधा उत्पन्न हो जाती है। इसके कारण Diethyl ketone, Benzophenone, Acetophenone, आदि यह अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करते हैं।

3. ग्रीनियर अभिकर्मकों से (With Grignard Reagent)

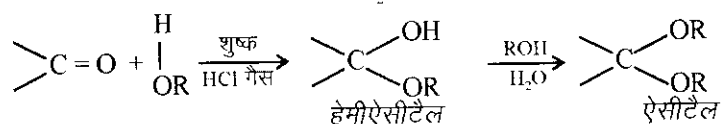


- उपर्युक्त अभिक्रिया द्वारा HCHO से प्राथमिक ऐल्कोहॉल, अन्य ऐल्डिहाइडों से द्वितीयक ऐल्कोहॉल तथा कीटोनों से तृतीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त किये जा सकते हैं।

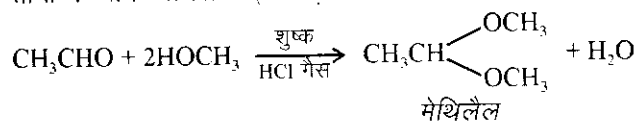


4. ऐल्कोहॉलों से (With Alcohols)

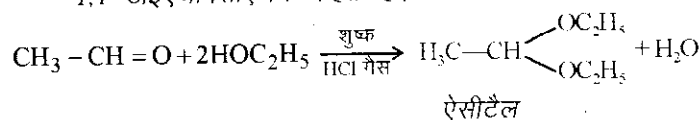
- शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में ऐल्केनॉल तथा ऐल्केनॉल की क्रिया से ऐसीटैल (Acetal) प्राप्त होते हैं। मध्यवर्ती के रूप में हेमीऐसीटैल (Hemiacetal) बनते हैं। जो हाइड्रॉक्सी ईथर होते हैं ऐसीटैल डाइऐल्कोक्सीऐल्केन होते हैं। शुष्क HCl गैस के स्थान पर निर्जल ZnCl_2 भी लिया जा सकता है।



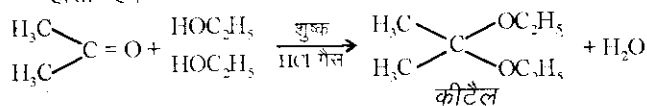
- ऐसीटैल्डिहाइड तथा मेथेनॉल से बनने वाले ऐसीटैल का सामान्य नाम मेथिलैल (Methylal) है।



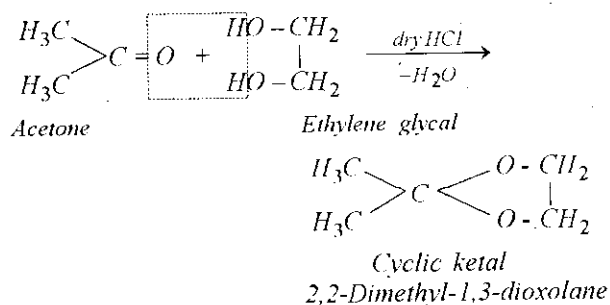
- ऐसीटैल्डिहाइड तथा एथेनॉल से बनने वाले ऐसीटैल का सामान्य नाम ऐसीटैल (Acetal) ही है, जिसे IUPAC पद्धति में 1,1 डाइएथॉक्सीएथेन कहते हैं।



- ऐसीटोन, ऐथिल ऐल्कोहॉल से क्रिया कर कीटैल या 2,2-डाइएथोक्सी प्रोपेन बनाता है परन्तु इनकी प्राप्ति बहुत ही कम होती है।

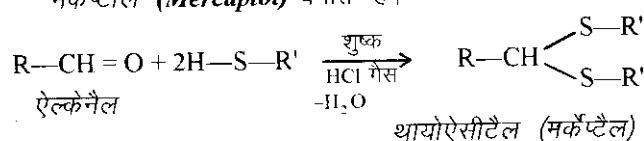


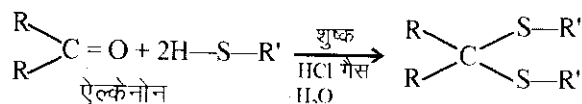
- ऐसीटोन Ethylene glycol से क्रिया कर चक्रीय कीटैल बनाता है।



5. मर्केप्टनों से (With Mercaptans)

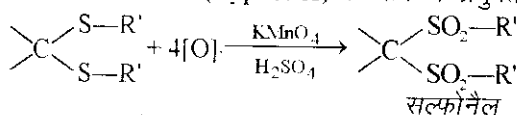
- ऐल्कोहॉलों की तुलना में थायॉल (मर्केप्टन) अधिक प्रबल नाभिकस्नेही होते हैं अतः ये ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों से ही क्रिया कर क्रमशः थायोऐसीटैल (Thioacetal) अथवा मर्केप्टल (Mercaptal), तथा थायोकीटैल (Thioether) अथवा मर्केप्टोल (Mercaptol) बनाते हैं।



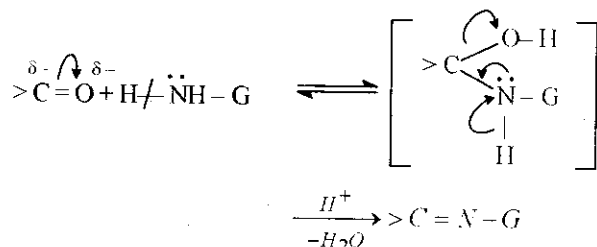


थायोकीटैल (मर्केप्टोल)

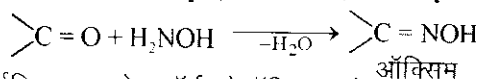
- थायोऐसीटैल तथा थायोकीटैल का ऑक्सीकरण अम्लीय परमैंगनेट द्वारा कराने पर **सल्फोनैल (Sulphonol)** प्राप्त होते हैं जो निद्राकारी औषधियों (Hypnotics) के रूप में प्रयुक्त होते हैं।



6. अमोनिया व्युत्पन्न से (With Ammonia Derivatives)
अमोनिया व्युत्पन्न के साथ अभिक्रिया-यह संघनन (condensation) या योगात्मक विलोपन (Addition Elimination) अभिक्रियाएँ हैं। यह दुर्बल अम्लीय माध्यम में सुगमता से होती है।

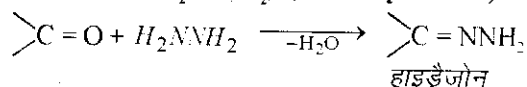


- (i) हाइड्रॉक्सिलऐमीन ($\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$) से (With Hydroxylamine)



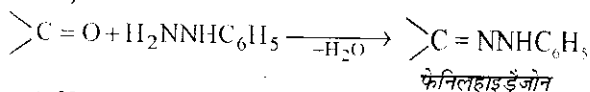
- फॉर्मलिहाइड से फॉर्मिलडोऑक्सिम बनेगा।
- ऐसीटलिहाइड से ऐसीटडोऑक्सिम बनेगा।
- ऐसीटोन से ऐसीटोनऑक्सिम बनेगा।

- (ii) हाइड्रेजिन से ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) (With Hydrazine)



- फॉर्मलिहाइड से फॉर्मलिहाइड-हाइड्रेजोन बनेगा।
- ऐसीटलिहाइड से ऐसीटलिहाइड-हाइड्रेजोन बनेगा।
- ऐसीटोन से ऐसीटोन-हाइड्रेजोन बनेगा।

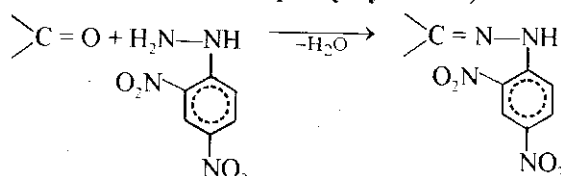
- (iii) फेनिलहाइड्रेजिन ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{Ph}$) से (With Phenylhydrazine)



- फॉर्मलिहाइड से फॉर्मलिहाइडफेनिलहाइड्रेजोन बनेगा।
- ऐसीटलिहाइड से ऐसीटलिहाइडफेनिलहाइड्रेजोन बनेगा।
- ऐसीटोन से ऐसीटोनफेनिलहाइड्रेजोन बनेगा।

- (iv) 2,4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजिन ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$) से

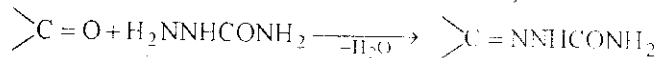
(With 2,4 Dinitrophenylhydrazine)



2,4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजोन
(क्रिस्टलीय पीला नारंगी)

- फॉर्मलिहाइड से फॉर्मलिहाइड 2,4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजोन बनेगा।
- ऐसीटलिहाइड से ऐसीटलिहाइड 2,4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजोन बनेगा।
- ऐसीटोन से ऐसीटोन 2,4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजोन बनेगा।

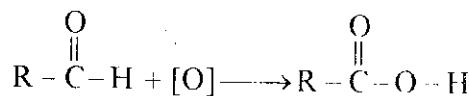
- (v) सेमीकार्बेजाइड से (With Semicarbazide)



- फॉर्मलिहाइड से फॉर्मलिहाइड सेमीकार्बेजाइन बनेगा।
- ऐसीटलिहाइड से ऐसीटलिहाइड सेमीकार्बेजाइन बनेगा।
- ऐसीटोन से ऐसीटोन सेमीकार्बेजाइन बनेगा।

(B) ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ (Oxidation-Reaction)

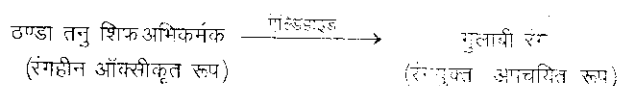
- (a) ऐल्डिहाइड का ऑक्सीकरण : ऐल्डिहाइड आसानी से समान कार्बन संख्या वाले कार्बोक्सिलिक अम्ल में परिवर्तित हो जाते हैं। कुछ प्रमुख ऑक्सीकारक जिनका उपयोग ऑक्सीकरण के लिए किया जाता है वे हैं : KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (अम्लीय), धामीन जल, Ag^+ , Cu^{2+} आयन आदि। ऐल्डिहाइड में कार्बोनिल समूह से हाइड्रोजन जुड़ा होता है जो आसानी से ऑक्सीकृत होकर $-\text{OH}$ में बदल जाता है।



इस प्रकार ऐल्डिहाइड प्रबल अपवायक के रूप में कार्य करते हैं। ये टॉलेन अभिकर्मक तथा फेलिंग विलयन को अपचिंत कर देती हैं। इन अभिक्रियाओं का उपयोग ऐल्डिहाइड के परीक्षण के लिए किया जाता है।

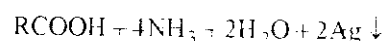
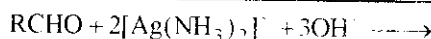
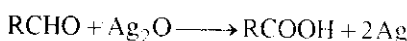
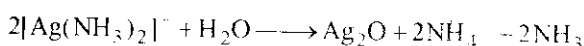
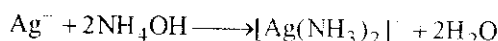
- (i) शिफ अभिकर्मक से (With Schiff's Reagent)

- मैजन्टा रंजक (Magenta Dye), फुकसीन (Fuchsin) अथवा रोजैनिलीन हाइड्रोक्लोराइड (Rosaniline Hydrochloride) के गहरे लाल रंग के जलीय विलयन में, SO_2 गैस प्रवाहित करने से प्राप्त रंगहीन विलयन को शिफ अभिकर्मक कहते हैं। समस्त ऐल्डिहाइड ठण्डे में ही तनु शिफ अभिकर्मक के गुलाबी रंग को पुनःस्थापित कर देते हैं। अतः यह ऐल्डिहाइडों को विशिष्ट परीक्षण है जिसे शिफ परीक्षण (Schiff's Test) कहते हैं।



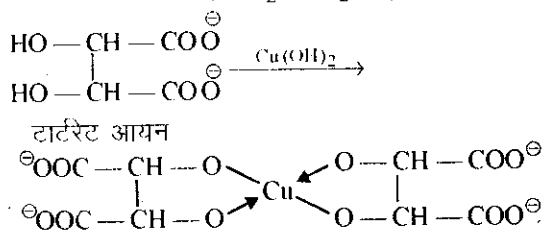
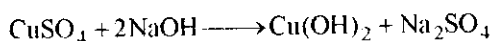
- (ii) टॉलेन अभिकर्मक से (With Tollen's Reagent)

- अमोनिकल सिल्वर नाइट्रेट विलयन ($\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$) को टॉलेन अभिकर्मक कहते हैं। ऐल्डिहाइड तथा टॉलेन अभिकर्मक को परख नली में जल-ऊष्मक पर सावधानीपूर्वक गरम करने से रजत दर्पण (Silver Mirror) बन जाता है। तीव्र गर्मी से सीधा गरम करने पर सिल्वर का काला-स्टेटी अवक्षेप बन जाता है।



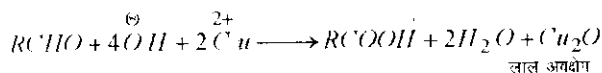
(iii) फेहलिंग विलयन से (With Fehling Solution)

- प्रयोगशाला में फेहलिंग विलयन दो बोतलों में, फेहलिंग विलयन 'A' तथा फेहलिंग विलयन 'B' नाम से रखते हैं
- फेहलिंग विलयन 'A' - CuSO_4 का जलीय विलयन (नीला)
- फेहलिंग विलयन 'B' सोडियम मोनोसोडियम टार्टरेट (रोशेल लवण) का क्षारीय (NaOH अथवा Na_2CO_3) विलयन (रंगहीन)
- फेहलिंग विलयन 'A' तथा 'B' को मिलाने पर विलयन का रंग अधिक गहरा नीला हो जाता है।



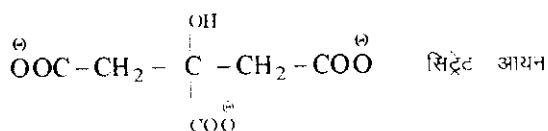
क्यूप्रिटार्टरेट संकुल (गहरा नीला)

गहरे नीले विलयन में ऐल्डिहाइड मिला कर गरम करने पर संकुल से क्यूप्रिक आयन पृथक हो जाता है। जो हाइड्रॉक्साइड आयन की उपस्थिति में ऐल्डिहाइड को अम्ल में ऑक्सीकृत कर देता है। और स्वयं क्यूप्रस ऑक्साइड (लाल अवक्षेप) में अपचयित हो जाता है।

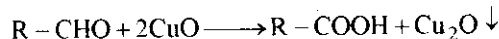
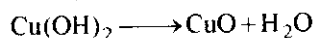
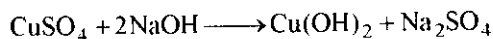


(iv) बेनेडिक्ट विलयन से (With Benedict Solution)

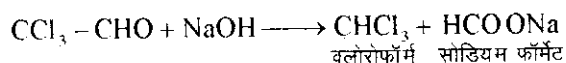
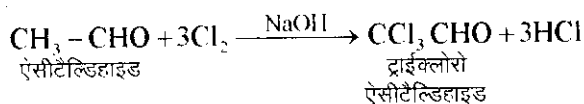
बेनेडिक्ट विलयन भी फेहलिंग विलयन के समान ऐल्डिहाइडों के साथ गरम करने पर Cu_2O का लाल अवक्षेप देता है। इन दोनों में केवल यह अन्तर है कि फेहलिंग में टार्टरेट आयन होता है। जबकि बेनेडिक्ट विलयन में सिट्रेट आयन होता है।



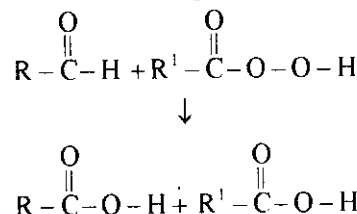
सुगमता के लिए बेनेडिक्ट तथा फेहलिंग परीक्षणों को निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है।



- (v) सोडियम हाइपो हेलाइट द्वारा ऑक्सीकरण (NaOX या $\text{X}_2 + \text{NaOH}$), हैलोफॉर्म अभिक्रिया : ऐसीटैल्डिहाइड की अभिक्रिया क्षार की उपस्थिति में हैलोजन के आधिक्य से कराने पर हैलोफॉर्म (क्लोरोफॉर्म, ब्रोमोफॉर्म, आयोडोफॉर्म) बनते हैं। इस अभिक्रिया में सबसे पहले मेथिल समूह के तीनों हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित होकर ट्राई हैलो ऐल्डिहाइड बनता है जो आगे क्षार से अभिक्रिया करके हैलोफॉर्म तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल का लवण बनाता है।

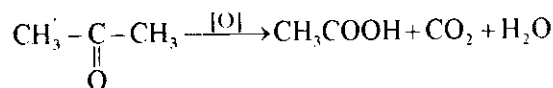


- (vi) बेयर विलिंगर ऑक्सीकरण : ऐल्डिहाइड, परबेंजोइक अम्ल, परऐसीटिक अम्ल से ऑक्सीकृत होकर अम्ल बनाते हैं।



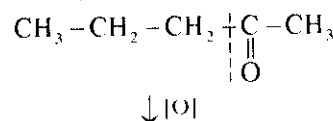
(b) कीटोन का ऑक्सीकरण :

कीटोन का ऑक्सीकरण कठिनाई से होता है। प्रबल ऑक्सीकारक पदार्थों जैसे अम्लीय KMnO_4 , अम्लीय $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, सान्द्र HNO_3 आदि के साथ दीर्घ काल तक अभिक्रिया कराने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल का मिश्रण प्राप्त होता है। जिसमें कार्बन परमाणुओं की संख्या कीटोन की तुलना में कम होती है।

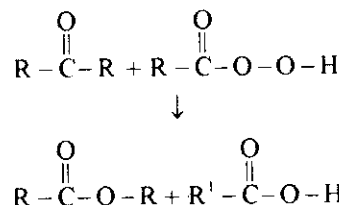


असममित कीटोन में कीटो समूह छोटे ऐल्किल समूह के साथ रहता है। यह पोपोफ नियम कहलाता है।

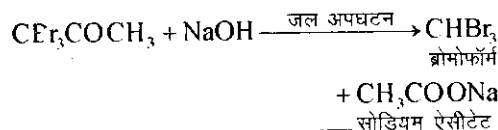
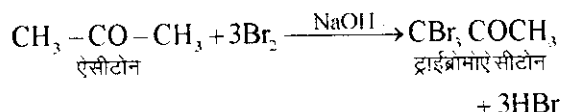
पोपोफ नियम -



- (ii) बेयर विलिंगर ऑक्सीकरण : कीटोन परऐसिड द्वारा ऑक्सीकृत होकर ऐस्टर बनाते हैं।



- (iii) सोडियम हाइपोहेलाइट (NaO X या $\text{X}_2 + \text{NaOH}$) द्वारा कीटोन का ऑक्सीकरण हैलोफॉर्म अभिक्रिया : कीटोन जिनमें $\text{CH}_3-\text{CO}-$ समूह होता है। क्षार की उपस्थिति में हैलोजन के आधिक्य से क्रिया कराने पर हैलोफॉर्म (क्लोरोफॉर्म, ब्रोमोफॉर्म, आयोडोफॉर्म) बनाते हैं।

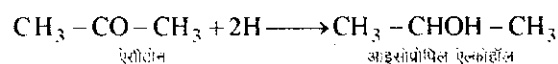
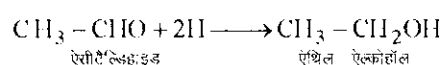
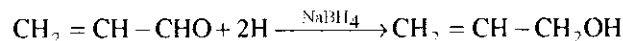
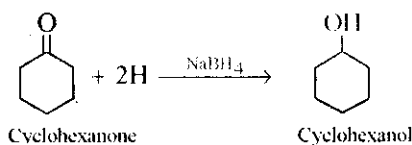
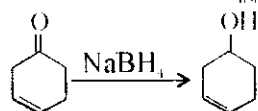
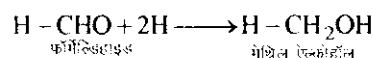


(C) अपचयन अभिक्रियाएँ (Reduction)

1. हाइड्रोजनीकरण (Hydrogenation)

- कार्बोनिल समूह ($-\text{CO}-$) के अपचयन से ऐल्कोहॉलिक समूह ($-\text{CHOH}-$) बनता है। ऐल्डिहाइड तथा कीटोन अपचयित

होकर क्रमशः प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल देते हैं।

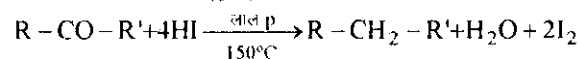
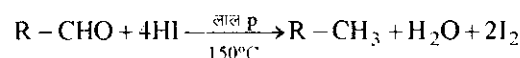


• अपचायक के रूप में निम्नलिखित अभिकर्मकों का प्रयोग किया जा सकता है—

- (i) LiAlH_4 (ii) NaBH_4
- (iii) $\text{Zn} + \text{NaOH}$ (iv) $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- (v) $\text{NaHg} + \text{H}_2\text{O}$ (vi) $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- (vii) रैने निकल + H_2
- (viii) कोलॉयडी प्लैटिनम + H_2 आदि।

2. लाल फॉस्फोरस तथा HI से (With Red Phosphorus and HI)

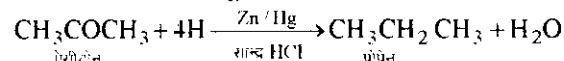
• लाल फॉस्फोरस तथा HI द्वारा अपचयन कराने पर ऐल्केनैल तथा ऐल्केनोन उतने ही कार्बन परमाणु युक्त ऐल्केन में परिवर्तित हो जाते हैं।



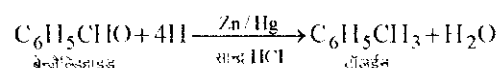
• उपर्युक्त अपचयन द्वारा मेथेनैल से मेथेन, एथेनैल से एथेन, प्रोपेनैल से प्रोपेन तथा प्रोपेनोन से प्रोपेन बनते हैं।

3. क्लीमेंसन अपचयन (Clemensen's Reduction)

• ऐल्केनोनो का अपचयन जिंक अमलगम तथा सान्द्र HCl से करने पर $>\text{C}=\text{O}$ समूह CH_2 में परिवर्तित हो जाता है।

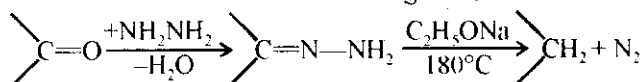


• ऐल्केनैल उपर्युक्त अभिक्रिया नहीं देते क्योंकि वे सान्द्र अम्ल की उपस्थिति में शीघ्रता से बहुलकीकृत हो जाते हैं। परन्तु बेन्जैल्डिहाइड सान्द्र HCl के प्रति अक्रिय होने के कारण क्लीमेंसन अभिक्रिया देता है।



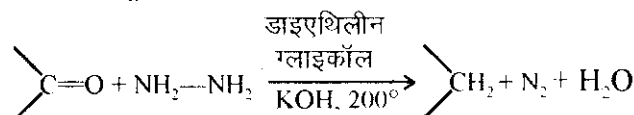
4. वोल्फ-किशनेर अपचयन (Wolff-Kishner Reduction)

• इस अभिक्रिया में ऐल्केनैल अथवा ऐल्केनोन की क्रिया हाइड्रैजोन से करा कर पहले उसका हाइड्रैजोन व्युत्पन्न प्राप्त किया जाता है। हाइड्रैजोन को सोडियम एथॉक्साइड के साथ 180°C पर गरम करने से उतने ही कार्बन युक्त ऐल्केन बनती है।

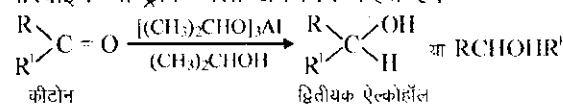


• वोल्फ-किशनेर अभिक्रिया में सोडियम एथॉक्साइड के स्थान पर डाइऐथिलीन ग्लाइकोल ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)

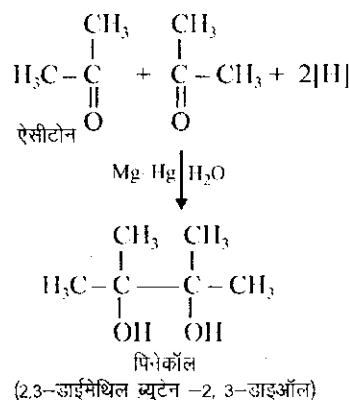
लेने पर इस अभिक्रिया को **हुएन-मिनलॉन अपचयन** (Huang Minlon Reduction) कहा जाता है। यह अभिक्रिया एक पद में ही पूर्ण हो जाती है।



(5) मीरवाइन-पॉन्ड्राफ-वर्ली अपचयन— कीटोन को आइसो मेथिल ऐल्कोहॉल में ऐल्युमिनियम आइसोप्रो- पॉक्साइड के साथ अभिकृत करवाने पर द्वितीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं। इसे मीरवाइन-पॉन्ड्राफ-वर्ली अपचयन कहते हैं।

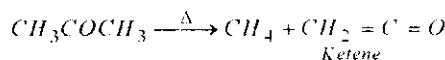
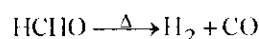


(6) पिनेकोल में अपचयन : कीटोन का मैग्नीशियम अमलगम (Mg-Hg) तथा पानी के साथ अपचयन कराने पर पिनेकोल प्राप्त होते हैं। ऐल्डिहाइड यह अभिक्रिया नहीं दर्शाते हैं।



(D) ताप-अपघटन (Pyrolysis)

• कार्बोनिल यौगिकों को 600°C अथवा अधिक तापमान पर गरम करने पर निम्न प्रकार विखण्डन हो जाता है।



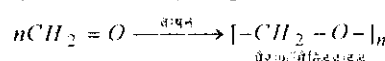
(E) बहुलकीकरण (Polymerisation)

• कार्बोनिल यौगिक विभिन्न बहुलकीकरण उत्पाद बनाते हैं। ऐल्केनैल सामान्यतः योगात्मक बहुलकीकरण (Addition Polymerisation) करते हैं जबकि ऐल्केनोन संघनन बहुलकीकरण (Condensation Polymerisation) अभिक्रियाएँ देते हैं।

योगात्मक बहुलकीकरण फॉर्मैल्डिहाइड

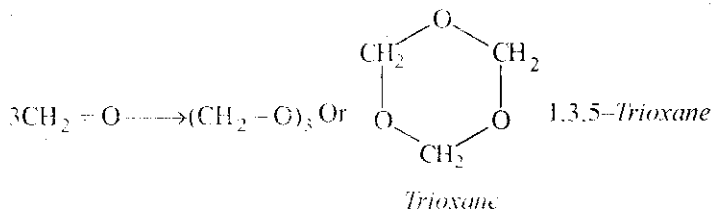
1. उदासीन माध्यम में (In Neutral Medium)

(i) फॉर्मलीन (फॉर्मैल्डिहाइड का 40% जलीय विलयन) का वाष्पन सावधानीपूर्वक करने पर श्वेत क्रिस्टलीय ठोस, पैराफॉर्मैल्डिहाइड (Paraformaldehyde) प्राप्त होता है। यह एक रैखीय योगात्मक बहुलक (Linear Addition Polymer) है, जिसे पॉलिऑक्सीमेथिलीन (Polyoxymethylene) भी कह सकते हैं। क्योंकि इसमें ऑक्सीमेथिलीन ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) इकाइयों की पुनरावृत्ति होती है।



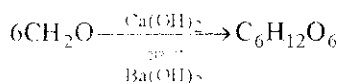
(n 6 से लगभग 50 तक)

(ii) फॉर्मिलीन को कक्ष ताप पर रख देने पर या अल्प मात्रा में सांद्र H_2SO_4 मिलकर आसवित करने से, तृतीयकरण से मेटाफॉर्माल्डिहाइड (Metaformaldehyde) बनता है।



2. दुर्बल क्षारीय माध्यम में (In Weak Alkaline Medium)

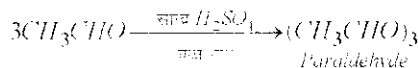
- फॉर्मेलीन को दुर्बल क्षार (चूने का पानी अथवा बेराइट जल) में कुछ दिनों के लिए रख देने पर पुनरावृत्त ऐल्डोल संघनन (Repeated Aldol Condensation) द्वारा मुख्यतः हैक्सोस (छः कार्बन युक्त) शर्कराओं का मिश्रण बन जाता है। जिसे सामान्यतः फॉर्मोस (Formose) अथवा α -ऐक्रोस (α -Acrose) कहते हैं। फॉर्मोस में थोड़ी मात्रा में पेन्टोस (पाँच कार्बन युक्त) शर्कराएँ भी विद्यमान रहती हैं।



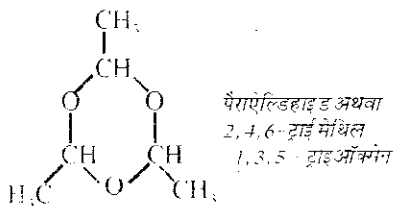
- फॉस्फैटिडाइड से हैक्सोस शर्कराओं का बनना **षट्लीकरण (Hexamerisation)** का उदाहरण है।

ऐसी टैलिडहाइड

- i. सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की कुछ बूंदें ऐसीटैल्डिहाइड में डाल कर कक्ष लान पर रख देने से योगात्मक तृतीयकरण (Addition Trimerisation) द्वारा पैराल्डिहाइड (Paraldehyde) बनता है।

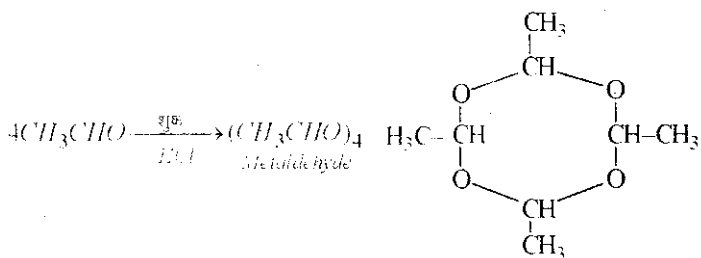


- पैरालिडहाइड की संरचना अनऐरोमैटिक विषमचक्रीय होती है। तथा इसे 2,4,6-ट्राईमैथिल, -1,3,5-ट्राइऑक्सेन (2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trioxan) कहते हैं।



- पैरालिडहाइड का उपयोग मृदु निद्राकारी (Mild Hypnotic) के रूप में किया जाता है।

2. ऐसीटऐल्डिहाइड के घोर अणु 0°C ताप पर शुष्क HCl की उपस्थिति में मेटा-ऐल्डिहाइड बनाते हैं।



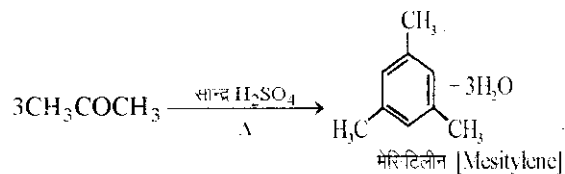
- इसका उपयोग टोस ईंधन के रूप में किया जाता है।

संघनन बहुलीकरण (Condensation reaction)

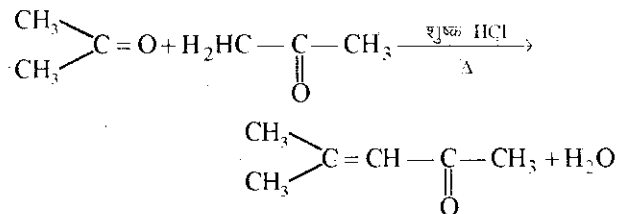
1. सान्द्र H_2SO_4 के साथ आसवन करने पर ऐसीटोन के 3 अणु

ऐल्डिहाइड, कीटोन और कार्बोक्सिलिक अम्ल

संघनित होकर 3 अणु जल के निष्कासित करके मेसिटिलीन बनाते हैं।

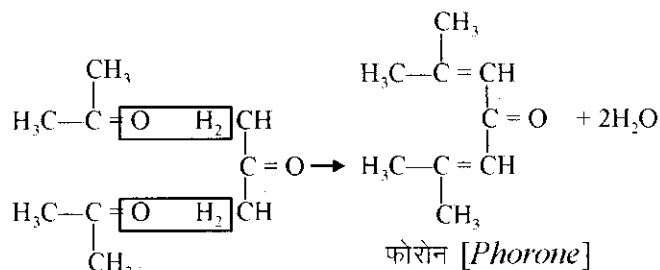


- जब ऐसीटोन को शुष्क HCl की उपस्थिति में गर्म किया जाता है। तो मेसीटिल ऑक्साइड और फोरोन [Phorone] बनाते हैं।



[*Mesityloxide*] मेसीटिलऑक्साइड

4-Methylpent-3-en-2-one



फोरोन [*Phorone*]

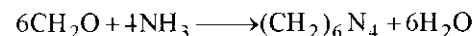
2,6-Dimethylhepta-2,5-dien-4-one

(F) Reaction with NH_3

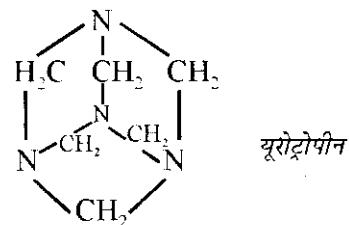
अमोनिया से: कार्बोनिल यौगिकों पर अमोनिया की क्रिया से विभिन्न प्रकार के उत्पाद प्राप्त होते हैं।

(i) फॉर्मल्डिहाइड से (With Formaldehyde)

- जब फॉर्मेलिन (फॉर्मल्लिहाइड के 40% जलीय विलयन) में अमोनिया मिलाते हैं तो निम्न तापमान पर ही यूरोट्रोपीन (Urotropin) के चमकदार सुन्दर श्वेत क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।



- यूरोट्रोपीन को अन्य सामान्य नामों से भी जाना जाता है, जैसे— ऐमिनोफॉर्म (Aminoform), हैक्सामेथिलीनटेट्राएमीन (Hexamethylenetetramine) तथा हैक्सामीन (Hexamine)। इसका संरचनात्मक सूत्र पूर्ण रूप से समित होता है। जिसे अनऐरोमैटिक विषमचक्रीय वर्ग में रखा जाता है। यह Urine infection में औषधि के रूप में काम आता है।

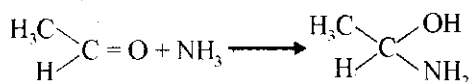


यूरोटोपीन

(ii) ऐसीटैल्डिहाइड से (With Acetaldehyde)

- ऐसी टैल्डिहाइड तथा अमोनिया की क्रिया कक्ष ताप पर हो

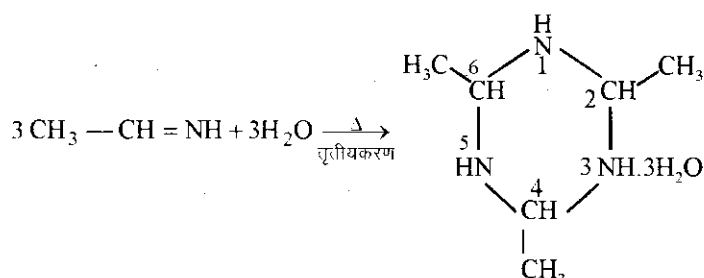
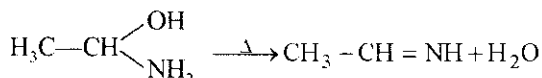
जाती है। और योगोत्पाद ऐसीटैल्डिहाइड-अमोनिया (Acetaldehydeammonia) प्राप्त होता है।



Acetaldehyde

ऐसीटैल्डिहाइड-अमोनिया

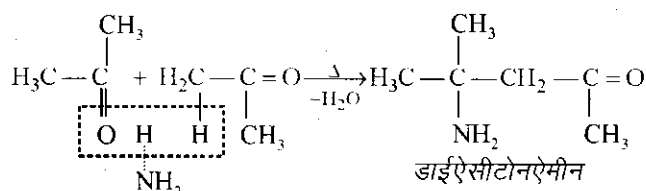
- ऐसीटैल्डिहाइड-अमोनिया को गरम करने पर जल अणु के विलोपन से ऐसीटैल्डिमीन बनता है, जिसके बहुलीकरण से मुख्यतः एक अनैरोमैटिक विषमचक्रीय योगात्मक तृतीयाणु (Nonaromatic Heterocyclic Addition Trimer), 2,4,6-ट्राईमेथिलहैक्साहाइड्रो-1,3,5-ट्राईऐजीन ट्राईहाइड्रेट प्राप्त होता है।



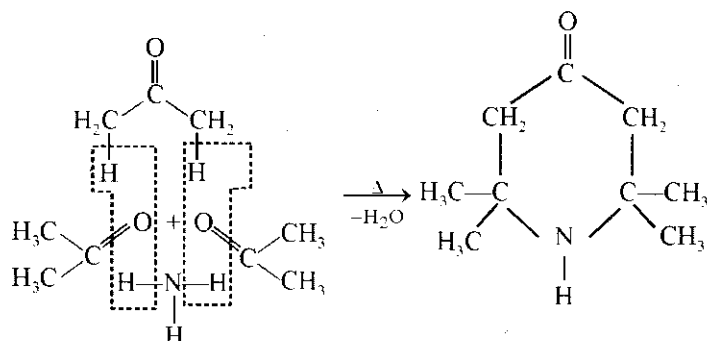
2,4,6-ट्राईमेथिलहैक्साहाइड्रो
1,3,5-ट्राईऐजीन ट्राईहाइड्रेट

(iii) ऐसीटोन से (With Acetone)

- ऐसीटोन को अमोनिया के साथ सावधानीपूर्वक धीरे-धीरे गरम करने पर डाईऐसीटोनऐमीन (Diacetoneamine) बनता है।



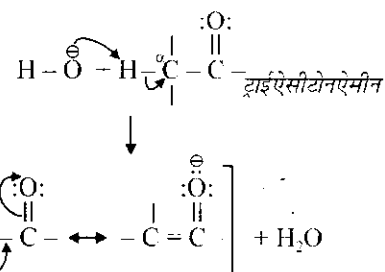
- ऐसीटोन तथा अमोनिया को कुछ देर गर्म करने पर चक्रीय संघनन उत्पाद ट्राईऐसीटोनऐमीन (Triacetoneamine) प्राप्त होता है।



(G) ऐल्डिहाइड के α -हाइड्रोजन की क्रियाशीलता

- α -हाइड्रोजन का अम्लीय व्यवहार—
- कार्बोनिल यौगिकों में कार्बोनिल समूह के समीप स्थित कार्बन परमाणु से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु α -हाइड्रोजन कहलाते हैं।

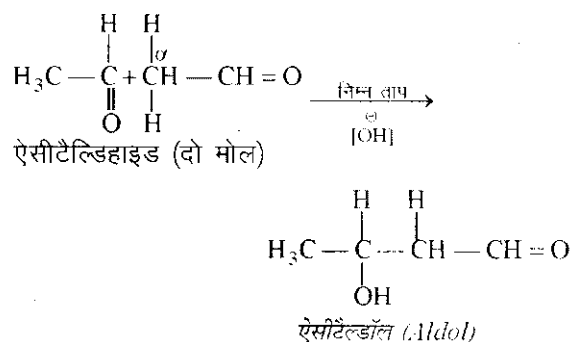
- कार्बोनिल समूह का (-I) प्रेरणिक प्रभाव होता है। यह समीप के कार्बन कार्बन बंध से इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर आकर्षित करता है इससे α -कार्बन इलेक्ट्रॉन न्यून हो जाता है।
- α -कार्बन परमाणु इलेक्ट्रॉन न्यूनता की पूर्ति के लिए $\text{C}-\text{H}$ बन्ध से इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर खींचता है अर्थात् α -हाइड्रोजन दुर्बलता से बंधे होते हैं।
- जब कार्बोनिल यौगिक की अभिक्रिया प्रबल क्षार से करवायी जाती है, क्षार α -कार्बन से संलग्न हाइड्रोजन परमाणु को आसानी से निष्कर्षित (Abstract) कर लेता है और कार्बऋणायन बनाता है।
- कार्बऋणायन अनुनाद के द्वारा स्थायी हो जाता है।



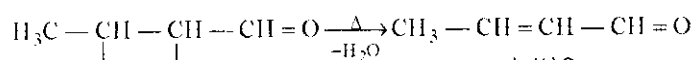
- इस प्रकार α -हाइड्रोजन परमाणु की क्रियाशीलता (अम्लीयता) के दो प्रमुख कारण हैं :
(i) कार्बोनिल समूह का (-I) प्रभाव जो $\text{C}-\text{H}$ बन्ध को दुर्बल करता है और
(ii) H^- के निष्कासन से बना कार्बऋणायन अनुनाद प्रदर्शित करता है व स्थायी हो जाता है।
- प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect or I effect) कार्बन श्रृंखला के अनुदिश दूरी बढ़ने के साथ-साथ शिथिल होता जाता है
- अतः कार्बोनिल समूह का (-I) प्रेरणिक प्रभाव केवल α -H परमाणु को ही प्रभावित करता है। β -, γ -, δ -आदि H अम्लीय गुण प्रदर्शित नहीं करते हैं।
- ऐल्डिहाइड की α -H की अम्लीय गुण निम्न हैं—

1. तनु क्षार से (With Dilute Alkali)

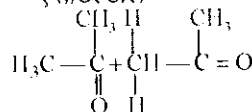
- हाइड्रॉक्साइड आयनों की अल्प मात्रा की उपस्थिति में α -हाइड्रोजन परमाणु युक्त कार्बोनिल यौगिकों के दो अणु मिल कर β -हाइड्रॉक्सी कार्बोनिल यौगिक देते हैं। इस अभिक्रिया को सामान्यतः ऐल्डॉल संघनन (Aldol Condensation) कहा जाता है। दो समरूप कार्बोनिल यौगिकों के ऐल्डॉल संघनन को सरल ऐल्डॉल संघनन (Simple Aldol Condensation) कहते हैं।



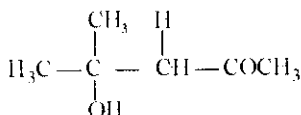
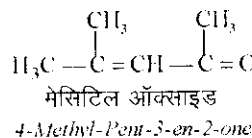
- ऐसीटैल्डॉल (3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनैल) को गर्म करने पर जल विलोपन द्वारा α , β -असंतृप्त ऐल्डिहाइड, क्रोटोनैल्डिहाइड बनता है।



ऐसीटैल्डिहाइड

क्रोटॉनैल्डिहाइड
(But-2-enal)

ऐसीटोन (दो मोल)

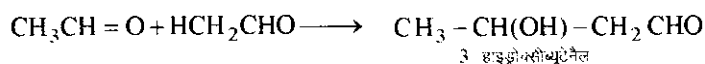
डाइऐसीटोनिल ऐल्कोहॉल [Ketol]
4-Hydroxy-4-methylpentan-2-one

मेसिटिल ऑक्साइड

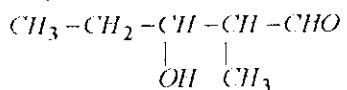
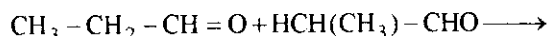
4-Methyl-Pent-3-en-2-one

- दो असमरूप कार्बोनिल यौगिकों के ऐल्डॉल संघनन को **मिश्र अथवा क्रॉस ऐल्डॉल संघनन** (Mixed or Crossed Aldol Condensation) कहते हैं।

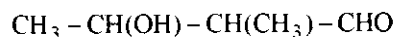
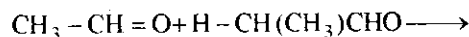
- इस संघनन में चार पदार्थों का निर्माण होता है। जैसे— CH_3CHO व $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ की क्षार के साथ क्रिया कराने पर, निम्न चार प्रकार के ऐल्डोल प्राप्त होगा



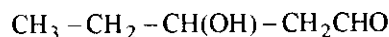
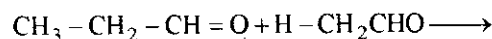
3-हाइड्रोक्सीब्यूटेनैल



3-Hydroxy-2-methylpentanal

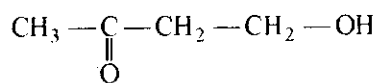
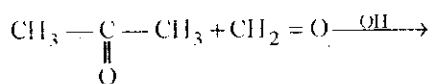


3-हाइड्रोक्सी-2-मिथिलब्यूटेनैल



3-हाइड्रोक्सीपेन्टेनैल

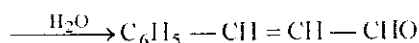
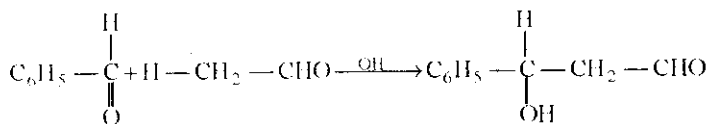
- दो भिन्न-भिन्न कार्बोनिल यौगिकों में, किसी एक कार्बोनिल यौगिक में α -H परमाणु का होना आवश्यक होता है जैसे—
(i) ऐसीटोन और फॉर्मैल्डिहाइड के संघनन से ऐल्डोल बनता है।



ऐल्डोल

4-Hydroxybutan-2-one

- (ii) बेन्जैल्डिहाइड और ऐसीटैल्डिहाइड के संघनन से सिनेमैल्डिहाइड बनाते हैं। इसे **क्लेसन संघनन** कहते हैं।

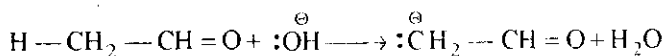


सिनेमैल्डिहाइड

नोट— ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया दुर्बलक्षार जैसे— Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ या अतितनु NaOH विलयन की उपस्थिति में सम्पन्न होती है।

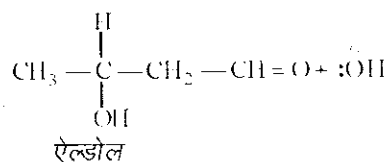
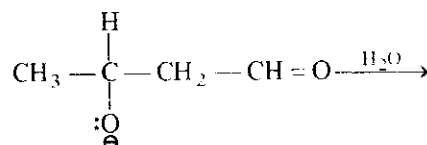
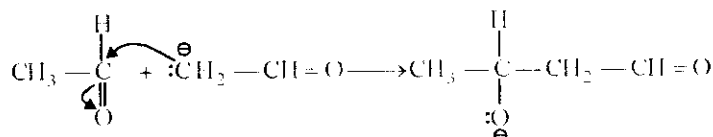
ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया की क्रियाविधि—

- हम जानते हैं कि α -हाइड्रोजन अम्लीय होते हैं अतः ये क्षार से अभिक्रिया कर कार्बेनैयन (Carbanion) बनाते हैं।



(कार्बेनैयन)

- उपरोक्त प्राप्त कार्बेनैयन आयन नाभिक स्नेही का कार्य करता है। अतः दूसरे अणु पर आक्रमण कर ऐल्डोल बनाता है।

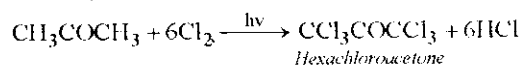


ऐल्डोल

(2) हैलोजेनीकरण (Halogenation)

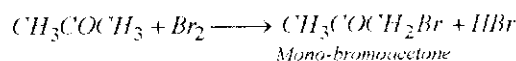
1. हैलोजन से (With Halogen)

- कार्बोनिल यौगिकों को हैलोजनों के साथ अभिकृत करने पर α हाइड्रोजन परमाणुओं का प्रतिस्थापन सुगमता से हो जाता है। ऐल्डिहाइडों की तुलना में कीटोनों का हैलोजनीकरण अधिक सन्तोषजनक रूप से होता है। क्योंकि ऐल्डिहाइड सहज ही ऑक्सीकृत तथा बहुलकीकृत हो जाते हैं।
- कार्बोनिल यौगिकों का हैलोजेनीकरण तनु अम्लीय अथवा क्षारीय माध्यम में अधिक वेग से होता है। सीधे धूप में ऐसीटोन का सम्पूर्ण क्लोरीनीकरण हो जाता है।



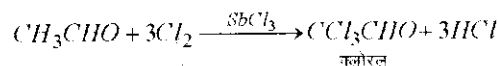
Hexachloroacetone

- ऐसीटोन का ब्रोमीनीकरण ग्लेशीयल ऐसीटिक अम्ल की उपस्थिति में कराने पर मोनो-ब्रोमोऐसीटोन बनता है। जिसका उपयोग अश्रु गैस में किया जाता है।



Mono-bromoacetone

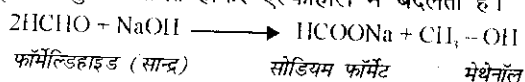
- ऐन्टिमनी ट्राइक्लोराइड की उपस्थिति में ऐसीटैल्डिहाइड का ट्राइक्लोरीकरण होकर क्लोरल (Chloral) बनता है जो D.D.T. तथा क्लोरोफॉर्म के निर्माण में प्रयुक्त होने वाला प्रमुख मध्यवर्ती है।



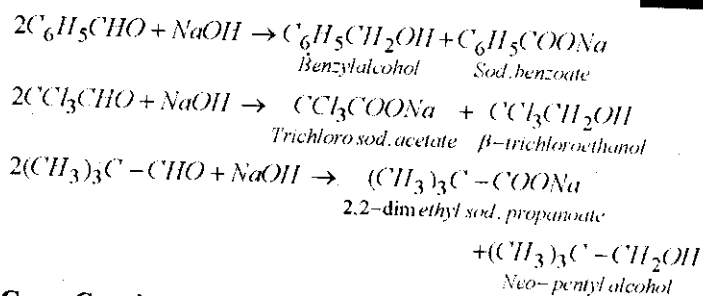
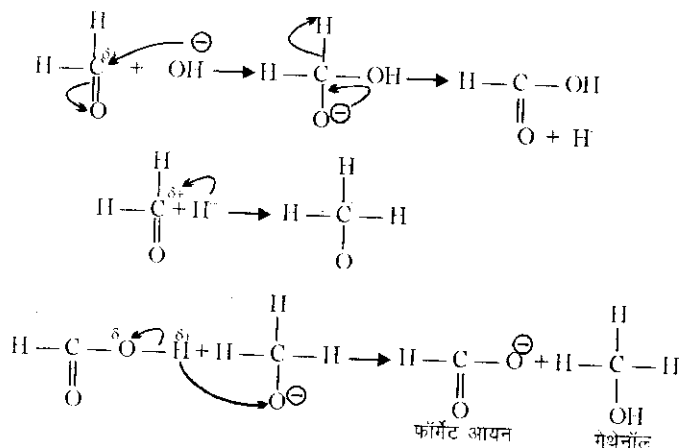
क्लोरल

3. कैनिजारो अभिक्रिया (Cannizzaro Reaction)

- अल्फा हाइड्रोजन विहीन ऐल्डिहाइडों में कॉस्टिक क्षार के सान्द्र विलयन की पर्याप्त मात्रा मिलाने पर कक्ष ताप पर ही संगत प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा संगत कार्बोक्सिलेट आयन का मिश्रण प्राप्त होता है।
- यह अभिक्रिया निम्न ऐल्डिहाइड देते हैं, HCHO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, CCl_3CHO & $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO}$
- इस अभिक्रिया में उपरोक्त ऐल्डिहाइड के दो अणु अभिक्रिया में भाग लेते हैं।
- इस अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड के एक अणु का अम्ल में ऑक्सीकरण व दूसरा अणु अपचयित होकर ऐल्कोहॉल में बदलता है।

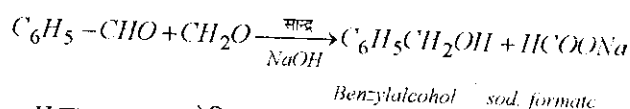


क्रियाविधि

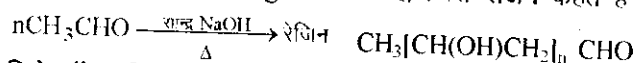


Cross-Cannizzaro's Reaction क्रॉस कैनिजारो अभिक्रिया

- जब दो भिन्न-भिन्न ऐल्डिहाइड, जिनमें αH परमाणु अनुपस्थित हों, सान्द्र NaOH/KOH के साथ क्रिया करते हैं तो ऐसी अभिक्रिया को क्रॉस कैनिजारो अभिक्रिया कहते हैं।

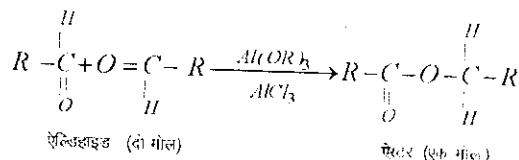


नोट— $\alpha\text{-H}$ परमाणु युक्त ऐल्डिहाइड, सान्द्र NaOH के साथ गरम करने पर एक प्लास्टिक जैसा बहुलक बनाते हैं, जिसे रेजिन कहते हैं।



4. टिशेन्को अभिक्रिया (Tischenko Reaction)

- जब किसी ऐल्डिहाइड को निर्जल AlCl_3 की उपस्थिति में निर्जल ऐलुमिनियम ऐल्कोक्साइड के साथ गरम किया जाता है तो दो गुने कार्बन परमाणु युक्त एस्टर बनती है। यह अभिक्रिया समस्त ऐल्डिहाइड देते हैं।



12.1.5 ऐल्डिहाइड व कीटोन में समानता

क्र.सं.	टेस्ट/परीक्षण	ऐल्डिहाइड	कीटोन
1.	टॉलेन अभिकर्मक	रजत दर्पण बनाते हैं।	कोई क्रिया नहीं।
2.	फेलिंग विलयन	लाल अवक्षेप प्राप्त होता है।	कोई क्रिया नहीं।
3.	LiAlH_4 द्वारा अपचयन	प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।	द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनते हैं।
4.	शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल से क्रिया	ऐसीटैल बनाते हैं।	आसानी से कीटैल नहीं बनाते हैं।
5.	शिफ अभिकर्मक	गुलाबी रंग प्राप्त होता है।	कोई क्रिया नहीं।
6.	सोडियम हाइड्राक्साइड की उपस्थिति में सोडियम नाइट्रोक्साइड से अभिक्रिया	कोई क्रिया नहीं।	लाल रंग प्राप्त होता है।
7.	सोडियम हाइड्राक्साइड की उपस्थिति में m-डाई नाइट्रो बेंजीन से क्रिया	कोई क्रिया नहीं।	लाल-बैंगनी रंग प्राप्त होता है।
8.	सोडियम हाइड्रोक्साइड के साथ	ब्राउन रेजिनस उत्पाद प्राप्त होता है।	कोई क्रिया नहीं।

ऐल्डिहाइड व कीटोन में समानता : दोनों में ही कार्बोनिल समूह पाया जाता है अतः दोनों समान प्रकार की नाभिक स्नेही योगात्मक तथा नाभिक स्नेही विलोपन अभिक्रियाएं प्रदर्शित करते हैं। जिनकी विस्तृत चर्चा पूर्व में की गई है।

12.1.6 ऐल्डिहाइड व कीटोन के उपयोग

(i) फॉर्मैल्डिहाइड (HCHO)

- फॉर्मैल्डिहाइड का 40% विलयन (फॉर्मलिन) मृत जीव-जन्तुओं के परिरक्षण में काम आता है।
- फॉर्मैल्डिहाइड का उपयोग कीटाणुनाशक के रूप में किया जाता है।
- फॉर्मैल्डिहाइड कृत्रिम रेजिन तथा बैकेलाइट नामक प्लास्टिक को बनाने में काम आता है।

4. फॉर्मैल्डिहाइड से यूरोट्रोपीन बनता है जो मूत्र रोग औषधि बनाने में काम आता है। इससे इडिगो, रोजेनिलीन आदि रंजक बनते हैं।
- (ii) ऐसीटैल्डिहाइड (CH_3CHO)
1. ऐसीटैल्डिहाइड का उपयोग रंजक व रेजिन बनाने में होता है। इससे ऐसीटिक अम्ल का औद्योगिक निर्माण किया जाता है।
 2. दर्पण के रजतीकरण तथा बंद नाक खोलने में भी यह काम आता है।
 3. औषधी (पैराल्डिहाइड) के रूप में काम आता है।
 4. फीनोलिक रेजिन के निर्माण तथा रबरत्वरक (Rubber accelerators) के रूप में भी इसका उपयोग होता है।
- (iii) कीटोन :
1. प्रोपेनोन का उपयोग ऐसीटिलीन के भण्डारण में किया जाता है।
 2. यह सेल्यूलोज ऐसीटेट, सेल्यूलोज नाइट्रेट, सेल्यूलॉइड, रेजिन आदि के लिए विलायक के रूप में काम आता है।
 3. कीटोन के संश्लेषण में, औषधिक के रूप में प्रयोग किये जाने वाले सल्फोनल, क्लोरिटोन, क्लोरोफॉर्म, आयोडोफॉर्म बनाने में तथा नेलपॉलिश रिमूवर के रूप में ऐसीटोन काम आता है।
 4. संश्लेषित रबर बनाने में प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में काम आता है।

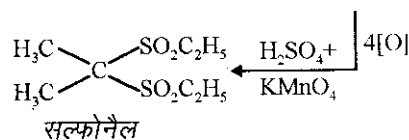
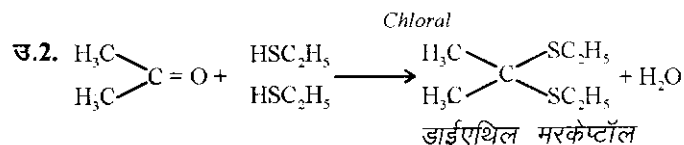
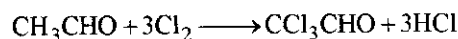
EXERCISE 12.2

- प्र.1. क्लोरल को किससे प्राप्त किया जाता है?
- प्र.2. सल्फोनैल कैसे प्राप्त करेंगे—
- प्र.3. निम्न के बारे में क्या निष्कर्ष निकालेंगे—
- (i) एक यौगिक NaHSO_3 के साथ योगात्मक यौगिक बनाता है। लेकिन टॉलन अभिकर्मक को अपचयित नहीं करता।
 - (ii) एक यौगिक HCN के साथ क्रिया करने के बाद जलअपघटन से एक प्रकाशिक सक्रिय अम्ल बनाता है। यौगिक व अम्ल क्या होंगे?
 - (iii) एक यौगिक H_2NOH से क्रिया कर ऑक्सिम बनाते हैं और आयोडोफॉर्म परीक्षण भी देता है।
 - (iv) एक यौगिक CH_3MgBr से क्रिया कर व जल अपघटन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल देता है।
 - (v) एक यौगिक NaHSO_3 के साथ योगात्मक यौगिक बनाता है। और टॉलन अभिकर्मक को अपचयित नहीं करता और ना ही आयोडोफॉर्म परीक्षण देता है।
 - (vi) एक जैम डाइ हैलाइड, क्षारीय जल अपघटन पर एक यौगिक बनाता है, जो केनिजारां अभिक्रिया देता है।
 - (vii) एक कार्बोनिल समूह NH_3 से क्रिया कर विषमचक्रीय यौगिक बनाता है जो मूत्र औषधि के रूप में काम आता है।
 - (viii) एक यौगिक 'A' जिसका अणुभार 58 है, ट्राइहेलोऐल्केन से क्रियाकर निद्राकारी यौगिक बनाता है। यौगिक A व निद्राकारी यौगिक होगा—
 - (ix) एक यौगिक 'A' अणुभार 44 है, PCl_5 से क्रिया कर जो यौगिक बनाता है वो डाई क्लोराइड है यौगिक 'A' होगा?
 - (x) एक यौगिक जो ऐरोमेटिक है, यह कार्बोनिल यौगिक को सान्द्र H_2SO_4 से क्रिया कराने पर बनता है, कार्बोनिल यौगिक है।
- प्र.4. ऐसे चार यौगिकों के उदाहरण दीजिये जो केनिजारां अभिक्रिया देते हैं?
- प्र.5. एक समीकरण दीजिये जिसमें ग्लाइकॉलिक अम्ल बनता है।
- प्र.6. ऐसे दो यौगिक बताइये जो टॉलेन्स अभिकर्मक के साथ रजत

- दर्पण परीक्षण देते हो और I_2 के क्षारीय विलयन के साथ गर्म करने पर पीला अवक्षेप देते हैं।
- प्र.7. वह कौनसा ऐल्डिहाइड है जिसके फेनिल हाइड्रेजोन व्युत्पन्न में 20.9% नाइट्रोजन है।
- प्र.8. विषम ऐल्डॉल संघनन का एक उदाहरण दीजिये।
- प्र.9. क्लेमेन्सन अपचयन में कार्बोनिल यौगिक किसमें बदलते हैं? इनमें अपचायक पदार्थ क्या लेते हैं।
- प्र.10. 2,4,6-ट्राइमेथिल हेक्साहाइड्रो-1,3,5-ट्राइऐजीन ट्राईहाइड्रेट का सूत्र दीजिये—
- प्र.11. ट्राईऐसीटोन ऐमीन की संरचना दीजिये।
- प्र.12. यूरोट्रोपीन की संरचना दीजिये।
- प्र.13. ऐसीटैल्डिहाइड से लैक्टिक अम्ल बनाने की रासायनिक समीकरण दीजिये।
- प्र.14. ठोस ईधन के रूप में ऐसीटैल्डिहाइड के कौनसे बहुलक का उपयोग करते हैं?
- प्र.15. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया के प्रति CH_3CHO से बहुत कम क्रियाशील है क्यों?
- प्र.16. निम्न को नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं के प्रति अभिक्रियाशीलता के प्रति बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये—
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, CCl_3CHO , CH_3CHO
- प्र.17. निम्न कार्बोनिल यौगिकों को क्रियाशीलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये—
 $\text{CH}_2 = \text{O}$, CH_3CHO , CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CHO}$
- प्र.18. निम्न में कौनसा कार्बोनिल यौगिक को नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया के प्रति अधिक क्रियाशील है?
 CCl_3CHO , CH_3CHO एवं CH_2O
- प्र.19. निम्न कार्बोनिल यौगिकों को नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं के प्रति क्रियाशीलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये—
 $\text{CH}_2 = \text{O}$, CH_3CHO , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$, $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$
- प्र.20. निम्न में कौनसे कार्बोनिल यौगिक $\alpha\text{-H}$ परमाणु नहीं रखते—
 $\text{CH}_2 = \text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{CCl}_3\text{CH}_2 - \text{CHO}$, CH_3CHO , CCl_3CHO
- प्र.21. निम्न में कौनसे कार्बोनिल यौगिक ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया नहीं देते?
 $\text{CH}_2 = \text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, CH_3CHO , CCl_3CHO
- प्र.22. ऐल्डॉल संघनन की क्रियाविधि समझाइये।

उत्तर की स्वयं जांच करें

- उ.1. ऐसीटैल्डिहाइड की Cl_2 के साथ क्रिया कराने पर



- उ.3. (i) यौगिक कीटोन होगा।

II

(ii) CH_3CHO एवं $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$ (लैक्टिक अम्ल)

(iii) CH_3CHO अथवा कोई ऐल्केनॉन-2

(iv) $\text{CH}_2 = \text{O}$ फार्मिलिहाइड

(v) ऐल्केनॉन-3

(vi) केनिजाराँ अभिक्रिया $\text{CH}_2 = \text{O}$ देता है अतः जैम डाई हैलाइड CH_2Cl_2 होगा।

(vii) $\text{CH}_2 = \text{O}$ एवं UROTROPIN

(viii) CH_3COCH_3 एवं क्लोरीटोन

(ix) CH_3CHO

(x) CH_3COCH_3

उ.4. HCHO फार्मिलिहाइड
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ बेन्जिलिहाइड
 CCl_3CHO क्लोरल
 $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ ट्राइमेथिल ऐसीटैलिहाइड

उ.5. $\text{CH}_2 = \text{O} + \text{HCN} \longrightarrow \text{CH}_2(\text{CN})-\text{OH} \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_2(\text{COOH})_2$
 Glycolic acid

उ.6. CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$

उ.7. माना ऐल्डिहाइड $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$ है हमें यहाँ R को मालूम करना है यह फेनिल हाइड्रेजोन से क्रिया कर फेनिल हाइड्रेजोन बनाता है।

$\text{R}-\text{CH}=\text{O} + \text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5 \longrightarrow$

$\text{R}-\text{CH}=\text{NNHC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{R}-\text{CH}=\text{N.NHC}_6\text{H}_5$ फेनिल हाइड्रेजोन में माना R का भार x है

$\therefore$ फेनिल हाइड्रेजोन का अणुभार = $x + 84 + 7 + 28 = x + 119$

$\therefore x + 119$ ग्राम फेनिल हाइड्रेजोन में 28 ग्राम N है।

प्रश्नानुसार 100 ग्राम फेनिल हाइड्रेजोन में 20.9 ग्राम N है

$\therefore 20.9$ ग्राम N उपस्थित है 100 ग्राम फेनिल हाइड्रेजोन में

$\therefore 28$ ग्राम N उपस्थित होगी $\frac{100}{20.9} \times 28 = 134$

अतः $x + 119 = 134$

$x = 15$

$\text{R} = 15 = \text{CH}_3$

$\therefore$ ऐल्डिहाइड CH_3CHO होगा।

उ.8. विषम ऐल्डॉल संघनन में दो भिन्न कार्बोनिल यौगिक जिनमें α -H परमाणु उपस्थित हो, क्षार की उपस्थिति में क्रिया कर चार प्रकार के यौगिकों का मिश्रण बनाते हैं।

$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ क्रिया करें

$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}-\text{CH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CHO}$

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CHO} \longrightarrow$

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$

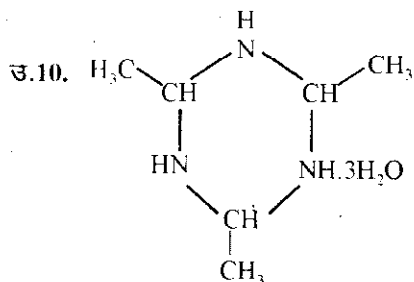
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CHO} \longrightarrow$

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$

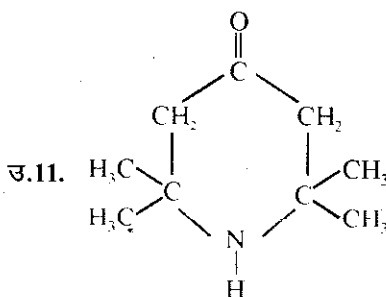
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{HCH}_2\text{CHO} \longrightarrow$

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CHO}$

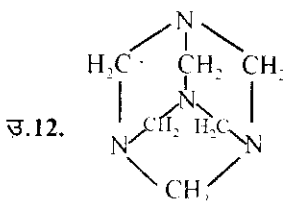
उ.9. कार्बोनिल यौगिक ऐल्केन में बदलते हैं। इसमें अपचायक पदार्थ Zn-Hg व सान्द्र HCl प्रयुक्त करते हैं।



2,4,6-Trimethylhexahydro
1,3,5-Triazinetrihydrate



Triacetoneamine



Urotropin

उ.13. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O} + \text{HCN} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})(\text{CN})$

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})(\text{CN}) \xrightarrow{2\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})$
 लैक्टिक अम्ल

उ.14. मेटाऐल्डिहाइड

उ.15. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{O}$ में -M प्रभाव के कारण कार्बोनिल समूह पर e^- का घनत्व बढ़ जाने के कारण, कम क्रियाशील है।

उ.16. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} < \text{CH}_3\text{CHO} < \text{CCl}_3\text{CHO}$

उ.17. $\text{CH}_3\text{COCH}_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} < \text{CH}_3\text{CHO} < \text{CH}_2 = \text{O}$

उ.18. CCl_3CHO

उ.19. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO} < \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 < (\text{CH}_3)_3\text{CO} < \text{CH}_3\text{CHO} < \text{CH}_2 = \text{O}$

उ.20. $\text{CH}_2 = \text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, CCl_3CHO

उ.21. $\text{CH}_2 = \text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, CCl_3CHO

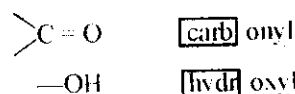
उ.22. पृष्ठ संख्या 12.18 पर देखें।

12.2

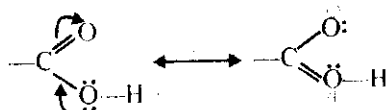
कार्बोक्सिलिक समूह की संरचना,
नाम पद्धति एवं समावयवता

कार्बोक्सिलिक अम्ल (Carboxylic Acid)

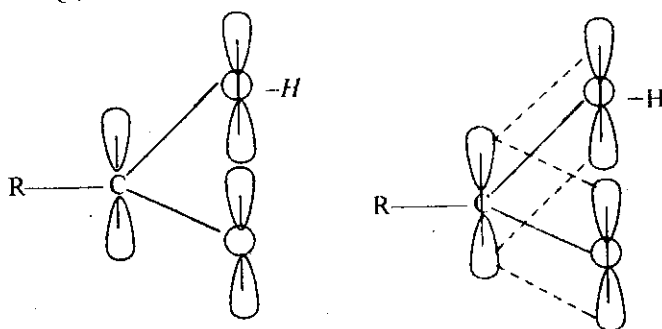
- ऐसे कार्बनिक यौगिक (organic Compound) जिनमें एक अथवा अधिक -COOH समूह उपस्थित हों उन्हें **कार्बोक्सिलिक अम्ल** कहते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल $[\text{-COOH}]$ निम्न दो समूहों को मिलाने से बना है।



- अतः इन दोनों समूह की उपस्थिति के कारण -COOH समूह को **carboxyl** or **carboxylic** समूह कहते हैं।
- कार्बोक्सिलिक समूह के कार्बन परमाणु पर संकरण अवस्था sp^2 होती है। अतः बन्ध कोण 120° होता है।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल समूह निम्न अनुनादी संरचनाएँ प्रदर्शित करता है।



इलेक्ट्रॉन विवर्तन से पता चलता है कि कार्बोक्सिलिक समूह समतल प्रकृति के होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल में उपस्थित C पर संकरण अवस्था sp^2 है अतः C परमाणु के दो sp^2 संकरित कक्षक अक्षीय अतिव्यापन करके दोनों ऑक्सीजन परमाणुओं को π बन्ध से जोड़ते हैं।



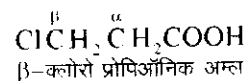
अनुनादी संरचना का कक्षीय अतिव्यापन

- कार्बोक्सिलिक अम्ल में उपस्थित C परमाणु का असंकरित p कक्षक निकटतम दोनों Oxygen परमाणुओं के p कक्षकों के साथ पार्श्व अतिव्यापन द्वारा π बन्ध बनाने की कोशिश करता है। अतः अम्ल की उपरोक्त अनुनादी संरचनाओं को समझ सकते हैं।
- उच्च अम्लों को वसा अम्ल (Fatty Acid) भी कहते हैं। क्योंकि इनके उच्च सदस्य स्टियरिक अम्ल ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) पामिटिक अम्ल ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$), ओलिइक अम्ल ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) आदि विभिन्न वसा एवं तेलों में पाये जाते हैं।
- -COOH समूह की संख्या के आधार पर कार्बोक्सिलिक अम्लों को निम्न भागों में विभक्त करते हैं—
(A) मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल (B) द्विकार्बोक्सिलिक अम्ल
(C) त्रिकार्बोक्सिलिक अम्ल

12.2.1 नामकरण [Nomenclature]

नामकरण एवं समावयवता (Nomenclature & Isomerism)

- मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों को सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}$ अथवा $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ से जाना जाता है।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल सामान्यतया उनके रूढ़ नामों से ही जाने जाते हैं। ये रूढ़ नाम, अम्ल जिस प्राकृतिक स्रोत से प्राप्त होते हैं उनके लेटिन या ग्रीक नामों के आधार पर दिये गये हैं। अंग्रेजी में लिखे इनके नाम अंत में "इक अम्ल" लिखते हैं। उदाहरण—
(i) फॉर्मिक अम्ल (HCOOH): इसे सर्वप्रथम लाल चींटियों के आसवन से प्राप्त किया गया था। लेटिन भाषा में चींटियों को फॉर्मिका कहते हैं।
(ii) ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH): इसे सिरके से प्राप्त किया गया था। लेटिन भाषा में सिरके को ऐसीटम कहते हैं।
(iii) ब्यूटिरिक अम्ल ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$): इसे विकृतगंधी मक्खन से प्राप्त किया गया था। लेटिन भाषा में मक्खन को ब्यूटरम कहते हैं।
(iv) प्रोपियोनिक अम्ल ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$): यह प्रोटोन-पिऑन शब्द से बना है। ग्रीक भाषा में प्रोटॉन = पहला, पिऑन = वसा होता है।
(v) वेलरिक अम्ल ($\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$): इसे वेलरियन पौधे की जड़ से प्राप्त किया गया था, अतः वेलरिक एसिड कहते हैं।
- शृंखला में उपस्थित अन्य प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षर $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ आदि से दर्शाते हैं। -COOH समूह से जुड़े कार्बन को α -कार्बन कहते हैं। इसके आगे $\beta, \gamma, \dots$ आदि। उदाहरण—



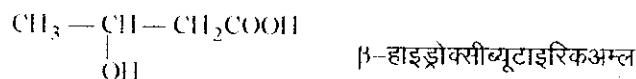
(b) आई.यू.पी.ए.सी. नाम-[IUPAC] पद्धति

- IUPAC में कार्बोक्सिलिक अम्लों को ऐल्केनोइक अम्ल कहते हैं। जैसे— HCOOH मेथेनोइक अम्ल (फार्मिक अम्ल) CH_3COOH ऐथेनोइक अम्ल (ऐसीटिक अम्ल) C_2 तक के ऐल्केनोइक अम्लों का विवरण निम्न सारणी में दर्शाया गया है।

सारणी 1

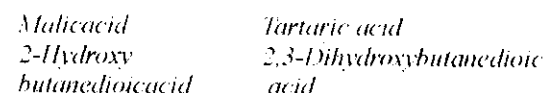
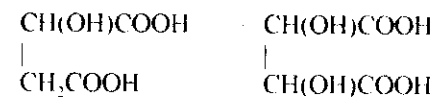
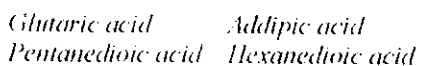
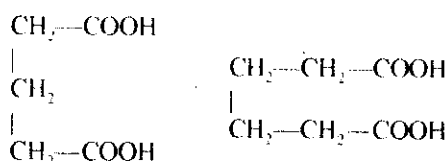
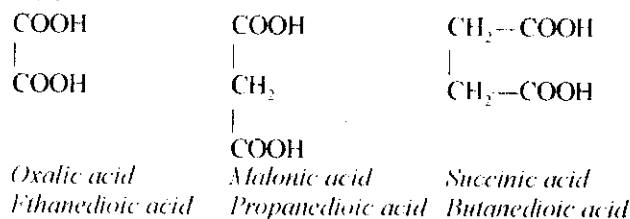
संघनित संरचनात्मक	सामान्य नाम	IUPAC नाम
HCOOH	फॉर्मिक अम्ल	मेथेनोइक अम्ल
CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल	ऐथेनोइक अम्ल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	प्रोपिऑनिक अम्ल	प्रोपेनोइक अम्ल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	n- ब्यूटिरिक अम्ल	ब्यूटेनोइक अम्ल
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	आइसोब्यूटिरिक अम्ल	2- मेथिलप्रोपेनोइक अम्ल
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-COOH}$	n- वैलेरिक अम्ल	पेन्टेनोइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \end{array}$	आइसोवैलेरिक अम्ल	3- मेथिलब्यूटेनोइक अम्ल
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	पिवैलिक अम्ल	2,2-डाइमेथिल प्रोपेनोइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \end{array}$	सक्रिय वैलेरिक अम्ल	2-मेथिलब्यूटेनोइक अम्ल

- उपर्युक्त दोनों पद्धतियों में कार्बन श्रृंखला में उपस्थित अन्य क्रियात्मक समूहों (या प्रतिस्थापियों) की स्थिति को ग्रीक अक्षरों α, β, γ और δ आदि से दर्शाते हैं। $-\text{COOH}$ (कार्बोक्सिल समूह) के निकटवर्ती कार्बन को α तथा उसके बाद वालों को β, γ आदि से प्रदर्शित करते हैं जैसे—



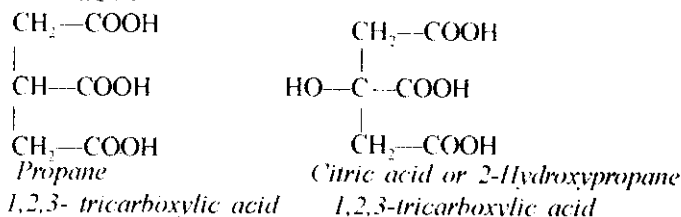
द्विकार्बोक्सिलिक अम्ल (Dicarboxylic acids)

- वे कार्बोक्सिलिक अम्ल जिनमें दो कार्बोक्सिलिक समूह उपस्थित हों, उन्हें द्विकार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं।
- इनका सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ होता है।
- उदाहरण—



त्रिकार्बोक्सिलिक अम्ल (Tricarboxylic acids)

- वे कार्बोक्सिलिक अम्ल जिनमें तीन कार्बोक्सिलिक समूह उपस्थित हों, उन्हें त्रिकार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं।
- इनका सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_6$ होता है।
- उदाहरण—

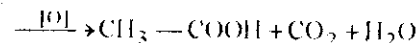
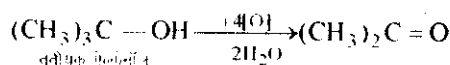
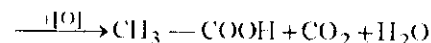
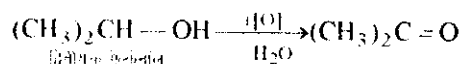
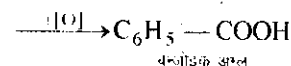
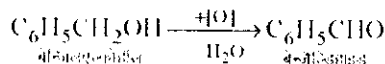
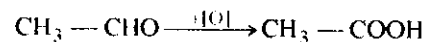
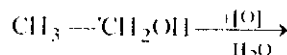
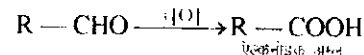
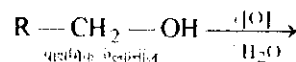


12.2.2 कार्बोक्सिलिक अम्लों के बनाने की विधियाँ

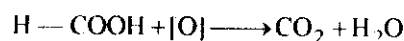
[METHOD OF PREPARATION OF CARBOXYLIC ACID]

- ऐल्केनॉल, ऐल्केनैल तथा ऐल्केनोन का ऑक्सीकरण
(Oxidation of Alkanols, Alkanals and Alkanones)

- ऐल्केनॉल, ऐल्केनैल तथा ऐल्केनोन का ऑक्सीकरण अम्लीय $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ या अम्लीय KMnO_4 से कराने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते हैं।



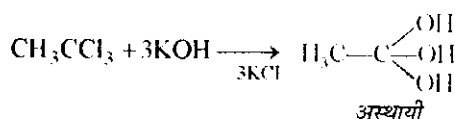
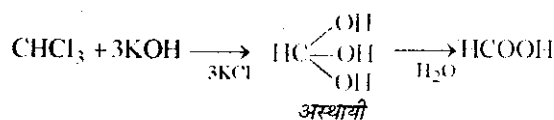
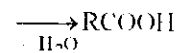
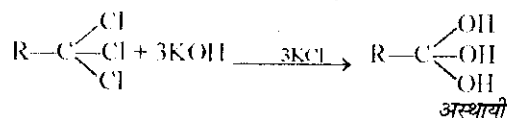
- जब उपर्युक्त ऑक्सीकारक अभिक्रियाओं में फॉर्मिक अम्ल बनता है तो उसका और आगे ऑक्सीकरण होकर $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ बनते हैं।

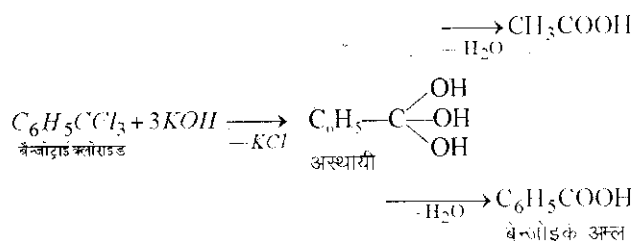


- जब उपर्युक्त ऑक्सीकरण में क्रोमिक अम्ल, क्षारीय परमैंगमेट अथवा वायु उत्प्रेरक का प्रयोग सामान्यतः किया जाता है। औद्योगिक निर्माण के लिए उच्च तापमान पर घात्विक ऑक्साइड अथवा कोबाल्ट लवण की उपस्थिति में ऑक्सीकरण किया जाता है।

2. 1,1,1-ट्राई हैलोजन व्युत्पन्नों के जल अपघटन से

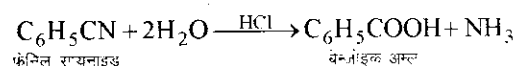
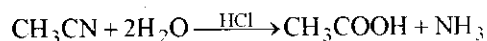
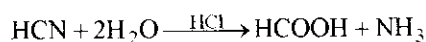
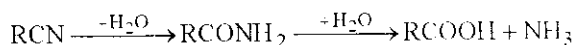
- ऐसे कार्बनिक यौगिक जिनमें एक ही कार्बन पर तीन हैलोजन परमाणु उपस्थित हों, उन्हें ट्राई हैलोजन व्युत्पन्न कहते हैं। ऐसे ट्राई हैलोजन व्युत्पन्नों का क्षार की उपस्थिति में जल अपघटन करते हैं तो ऐल्केनोइक अम्ल बनते हैं।





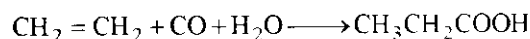
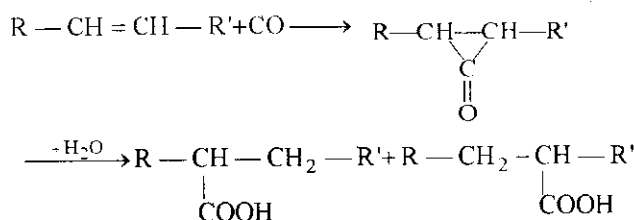
3. ऐल्किल सायनाइड का पूर्ण जल अपघटन कराने पर

- जब ऐल्किल सायनाइड का पूर्ण जल अपघटन (दो अणु जल से) कराते हैं तो ऐल्केनोइक अम्ल बनता है।



4. ऐल्कीनों का कार्बोनीलीकरण (Carbonylation of Alkenes)

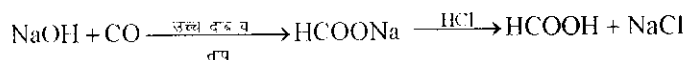
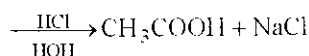
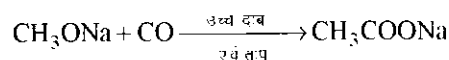
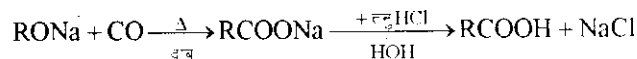
- जब निकल कार्बोनिल उत्प्रेरक पर 250–300°C ताप तथा 100–200 वायुमण्डलीय दाब पर कार्बन मोनोक्साइड और ऐल्कीन को ऊपर से प्रवाहित किया जाता है, तो एक चक्रीय कीटोन बनता है जिसके जल अपघटन से कार्बोक्सिलिक अम्ल बनते हैं। सममित ऐल्कीन से एक उत्पाद तथा असममित ऐल्कीन से दो समावयवी उत्पाद बनते हैं।



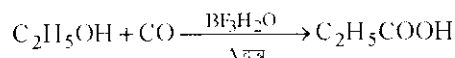
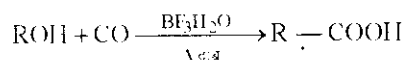
- इस विधि से $HCOOH$ व CH_3COOH प्राप्त नहीं कर सकते।

5. सोडियम ऐल्कोक्साइडों का कार्बोनीलीकरण (Carbonylation of sodium Alkoxides)

- सोडियम ऐल्कोक्साइड को कार्बन मोनोक्साइड के साथ उच्च ताप तथा दाब पर गर्म करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल का सोडियम लवण बनता है। जिसका जल-अपघटन तनु अम्ल से कराने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है।

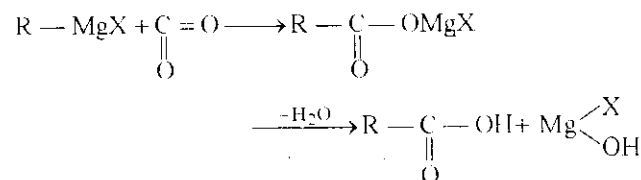


- सोडियम ऐल्कोक्साइड के स्थान पर ऐल्केनॉल को भी लिया जा सकता है। परन्तु फिर जलयोजित बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड को उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त करते हैं।

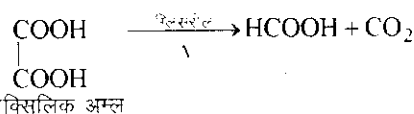
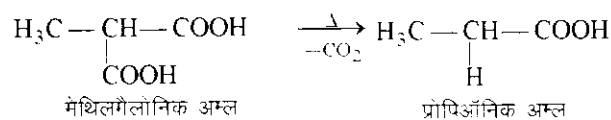
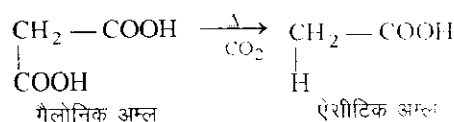


6. ग्रीन्यार अभिकर्मक का कार्बोनीलीकरण (Carbonylation of Grignard's Reagent)

- ग्रीन्यार अभिकर्मक के ईथरीय विलयन में कार्बन डाइऑक्साइड प्रवाहित करने से प्राप्त उत्पाद का जल-अपघटन करने पर संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल बनते हैं।

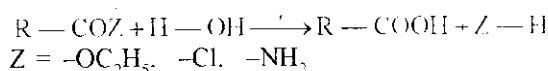


- यहाँ R = ऐल्किल या ऐरिल समूह हो सकता है।
- इस विधि से $HCOOH$ प्राप्त नहीं किया जा सकता।
- जैमिनल डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों का ऊष्मीय अपघटन (Thermal decomposition of Geminal Dicarboxylic Acids)
- एक ही कार्बन परमाणु पर दो $COOH$ समूह युक्त अम्लों को गर्म करने पर आंशिक विकार्बोक्सिलीकरण द्वारा मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं।

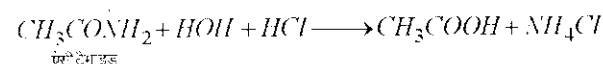
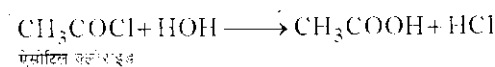
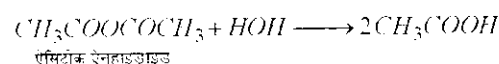
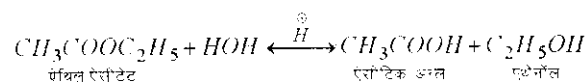


8. कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों का जल-अपघटन (Hydrolysis of Carboxylic Acid Derivatives)

- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों (ऐस्टर, ऐसिड ऐनहाइड्राइड, ऐसिल क्लोराइड तथा ऐमाइड) का जल-अपघटन करने पर संगत जनक अम्ल प्राप्त होते हैं।



- ऐसीटिक अम्ल व्युत्पन्नों का जल-अपघटन करने पर ऐसीटिक अम्ल प्राप्त होता है।



EXERCISE 12.3

- प्र.1. आर्न्ट ईस्टर्ट संश्लेषण से कौनसे अम्ल नहीं बनते हैं।
 प्र.2. ग्रीनियार अभिकर्मक से कौनसा कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त नहीं किया जा सकता?
 प्र.3. ऐसीटिक अम्ल प्राप्त करने के लिए किस अम्ल का विकार्षिकीकरण कराना होगा?
 प्र.4. ऐसीटिक अम्ल प्राप्त करने के लिए कौनसे ट्राइहालाइड का क्षारीय जल अपघटन कराना होगा?
 प्र.5. क्या होता है, जब (रासायनिक समीकरण दीजिये)
 (i) क्लोरोफार्म की जलीय KOH के साथ क्रिया कराने पर
 (ii) तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल का प्रबल ऑक्सीकारक पदार्थों के साथ क्रिया कराने पर
 (iii) CH_3CN की तनु HCl के साथ क्रिया कराने पर
 (iv) ईथिलीन की CO व H_2O के साथ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ की उपस्थिति में 250°C पर गर्म कराने पर।
 (v) मैलोनिक अम्ल को गर्म करने पर
 (vi) ऑक्सिलिक अम्ल को ग्लिसरोल के साथ गर्म करने पर
 प्र.6. मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाने की कोई सामान्य दो विधियाँ दीजिये।

उत्तर की स्वयं जांच करें

- उ.1. HCOOH तथा CH_3COOH इस विधि से नहीं बनते हैं।
 उ.2. HCOOH
 उ.3. मैलोनिक अम्ल का $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3-\text{COOH} + \text{CO}_2$
 उ.4. $\text{CH}_3\text{CCl}_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 उ.5. (i) $\text{CHCl}_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{HCOOH} + 3\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 (ii) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 (iii) $\text{CH}_3-\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{H}_2} \text{CH}_3-\text{COOH} + \text{NH}_3$
 (iv) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[250^\circ\text{C}]{\text{Ni}(\text{CO})_4} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 (v) $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3-\text{COOH} + \text{CO}_2$
 (vi) $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{Glycerol}} \text{HCOOH} + \text{CO}_2$
 उ.6. पृष्ठ संख्या 12.23 पर देखें।

12.23 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

- (i) भौतिक अवस्था : C_{10} तक के ऐल्कनोइक अम्ल रंगहीन द्रव हैं। इससे उच्च सदस्य मोम के समान रंगहीन ठोस पदार्थ हैं।
 (ii) गंध : प्रथम तीन सदस्य (C_1-C_3) तीक्ष्ण गंध वाले, C_4 से C_9 तक के सड़े मक्खन जैसी गंध वाले और इससे उच्च ऐल्कनोइक अम्ल गंधहीन होते हैं।
 (iii) विलेयता : ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों के प्रथम चार सदस्य पानी में विलेय होते हैं। पेन्टेनोइक अम्ल व हैक्सेनोइक अम्ल पानी

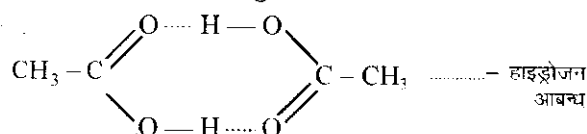
में आंशिक विलेय होते हैं। इससे आगे के सदस्य जल में अधुलनशील हैं, क्योंकि अणुभार बढ़ने के साथ-साथ हाइड्रोजन बंध बढ़ता जाता है जो $-\text{COOH}$ समूह की ध्रुवीय प्रभाव की तीव्रता को कम कर देता है। सभी ऐल्कनोइक अम्ल कार्बनिक विलायक जैसे- ऐथेनॉल, ईथर, बेन्जीन, कार्बनटेट्राक्लोराइड में विलेय हैं। जल में कार्बोक्सिलिक अम्लों की विलेयता हाइड्रोजन आबन्ध बनाने के कारण है।

- (iv) **व्यथनांक** : ऐल्कनोइक अम्लों के व्यथनांक उच्च होते हैं। जैसे-जैसे अणुभार में वृद्धि होती है इनके व्यथनांक भी बढ़ते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्यथनांक समान अणुभार वाले ऐल्केन, ईथर व ऐल्कोहॉल से अधिक होते हैं।

ईथर $\equiv$ ऐल्केन $<$ ऐल्कोहॉल $<$ कार्बोक्सिलिक अम्ल

यौगिक	CH_3COOH ऐसीटिक अम्ल	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ प्रोपेनॉल	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ब्यूटेन
अणुभार	60	60	60
व्यथनांक (K)	391 K	370 K	309 K

अर्थात् कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणुओं के बीच अन्तर आण्विक हाइड्रोजन बन्ध, ऐल्कोहॉल के अणुओं के बीच H-आबन्धों से अधिक प्रबल होते हैं क्योंकि अम्ल में O-H आबन्ध के समीप कार्बोनिल समूह उपस्थित होता है इसलिए अम्ल का O-H बन्ध, ऐल्कोहॉल के O-H आबन्ध से अधिक ध्रुवित होता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणु में ध्रुवणता के कारण कार्बोनिल समूह के ऑक्सीजन पर ऋणावेश आ जाता है यह ऋणावेशित ऑक्सीजन अन्य अम्ल अणु के धनावेशित हाइड्रोजन के साथ हाइड्रोजन आबन्ध बनाने की क्षमता रखता है। यही कारण है कि न सिर्फ ठोस या द्रव अवस्था में वरन् वाष्प अवस्था में भी कार्बोक्सिलिक अम्लों के अणु संगुणित रहते हैं। उदाहरण के लिए ऐसीटिक एसिड में इसके दो अणु हाइड्रोजन आबन्ध द्वारा संगुणित होकर द्विलक बनाते हैं।



द्विलक की उपस्थिति इस तथ्य से प्रमाणित होती है कि जब ऐसीटिक अम्ल का अणुभार अणुसंख्य गुणधर्म की सहायता से ज्ञात किया जाता है तो यह 120 प्राप्त होता है जबकि वास्तविक अणुभार 60 है।

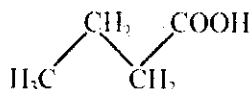
- (v) **गलनांक** : ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल (C_{10} तक) के गलनांक के मान एक नियमित परिवर्तन दर्शाते हैं। वह कार्बोक्सिलिक अम्ल जिसमें सम संख्या में कार्बन परमाणु उपस्थित होते हैं का गलनांक कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु जिसमें विषम संख्या में कार्बन परमाणु उपस्थित होते हैं कि तुलना में अधिक होता है।

X-किरण विवर्तन अध्ययन से यह ज्ञात होता है कि विषम संख्या में कार्बन परमाणु वाले कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु में कार्बोक्सिल समूह व सिर के मेथिल समूह एक ही दिशा में होते हैं।



अतः क्रिस्टल जालक में ये अणु भली-भांति समायोजित नहीं हो पाते व इनके अणुओं के बीच अन्तर आण्विक आकर्षण बल दुर्बल होते हैं।

इनके विपरीत वे कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु जिनमें सम संख्या में कार्बन परमाणु होते हैं, का कार्बोक्सिल समूह व सिर के मेथिल समूह कार्बन श्रृंखला में विपरीत दिशा में स्थित होते हैं अतः क्रिस्टल जालक में ये अणु भली-भाँति समायोजित हो जाते हैं, इनके अणुओं के बीच अन्तर आण्विक आकर्षण बल प्रबल होते हैं परिणामस्वरूप इनके गलनांक उच्च होते हैं।



सम कार्बन संख्या वाला
कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु

दस से अधिक कार्बन परमाणु वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों में इस प्रकार का परिवर्तन देखने को नहीं मिलता है।

12.2.4 कार्बोक्सिलिक अम्लों के रासायनिक गुण (Chemical Properties of Carboxylic Acid)

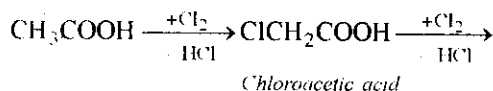
- कार्बोक्सिलिक अम्लों द्वारा निम्न प्रकार से रासायनिक अभिक्रियाएँ दर्शायी जाती हैं।
 - ऐल्किल मूलक के कारण
 - अम्लीय हाइड्रोजन के कारण
 - CO समूह के कारण
 - OH समूह के कारण
 - COOH समूह के कारण

12.2.4.1 (a) ऐल्किल मूलक की अभिक्रिया [Reaction of Alkyl Radical]

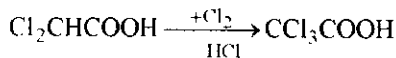
हेल-बोलाड-जेलिंस्की अभिक्रिया

(Hell-Volhard-Zelinsky Reaction) [H.V.Z. Reaction]

α हाइड्रोजन युक्त कार्बोक्सिलिक अम्लों का क्लोरीनीकरण अथवा ब्रोमीनीकरण लाल P की उपस्थिति में हेल-बोलाड-जेलिंस्की अभिक्रिया कहलाती है। ऐसीटिक अम्ल का क्लोरीनीकरण करने पर मोनो, डाइ तथा ट्राइक्लोरो व्युत्पन्न बनते हैं।



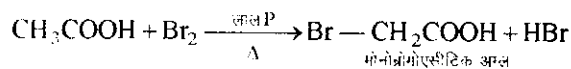
Chloroacetic acid



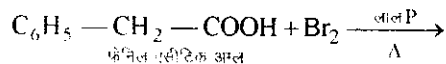
Dichloro acetic acid

Trichloroacetic acid

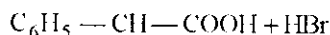
- अल्प मात्रा में लाल फॉस्फोरस लेने पर मोनोहैलो उत्पाद अधिक मात्रा में बनता है।



मोनोब्रोमोऐसीटिक अम्ल



फेनिल ऐसीटिक अम्ल



Br

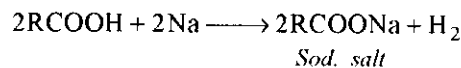
α -ब्रोमोफेनिल ऐसीटिक अम्ल

- HCOOH (फॉर्मिक अम्ल) α -हाइड्रोजन विहीन अम्ल हेल-बोलाड-जेलिंस्की अभिक्रिया नहीं देते हैं।

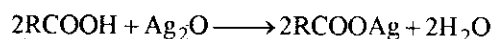
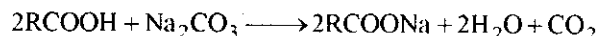
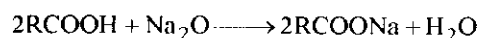
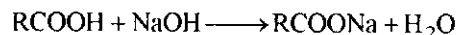
12.2.4.2 अम्लीय हाइड्रोजन की अभिक्रिया (Reaction of Acidic Hydrogen)

- कार्बोक्सिलिक अम्लों में क्रियाशील हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित

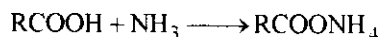
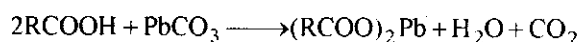
होने के कारण, ये क्षार धातु और क्षारों से क्रिया करके लवण बनाते हैं। कुछ रासायनिक अभिक्रिया को निम्न प्रकार दर्शाया गया है।



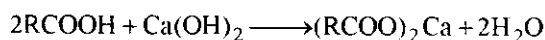
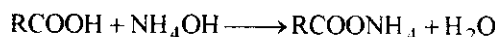
Sod. salt



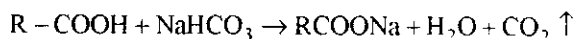
Silver salt



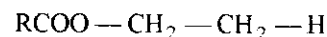
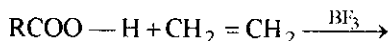
Ammonium Salt



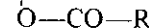
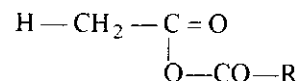
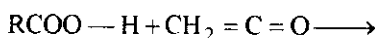
Calc. salt



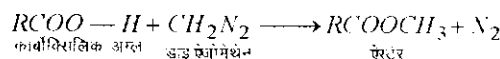
- अतः फॉर्मिक ऐसिड से फॉर्मेट, ऐसीटिक ऐसिड से ऐसीटेट बनते हैं।
- ऐल्कीन पर संकलन से ऐस्टर बनते हैं।



- कीटोन पर संकलन से ऐनहाइड्राइड बनते हैं।



- डाईऐजोमेथेन से मेथिलऐस्टर बनते हैं।



कार्बोक्सिलिक अम्ल

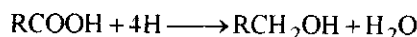
डाई ऐजोमेथेन

ऐस्टर

12.2.4.3 कार्बोनिल समूह की अभिक्रिया [Reaction of Carbonyl Group]

LiAlH_4 अथवा NaBH_4 से (With LiAlH_4 or NaBH_4)

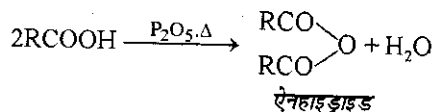
लीथियम ऐलुमिनियमहाइड्राइड अथवा सोडियम बोरोहाइड्राइड द्वारा अपचयन पर कार्बोक्सिल समूह के स्थान पर मैथिलीन समूह आ जाता है। और संगत प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनती है।



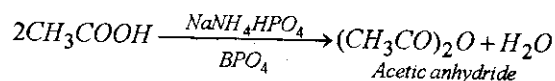
12.2.4.4 हाइड्रॉक्सिल समूह की अभिक्रिया [Reaction of Hydroxyl Group]

(i) ऐनहाइड्राइड निर्माण (Anhydride Formation)

- कार्बोक्सिलिक अम्लों को निर्जल P_2O_5 के साथ गर्म करने पर द्विअणुक निर्जलीकरण से ऐसिड ऐनहाइड्राइड बनता है।

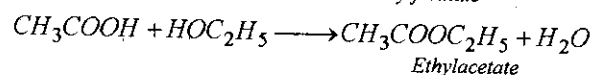
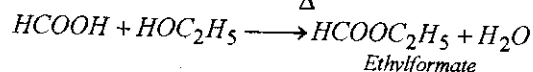
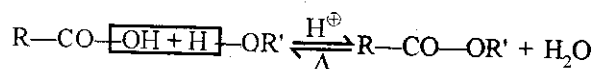


(II) 600—20°C गरम सोडियम अमोनियम हाइड्रोजन फॉस्फेट और बोरॉन फॉस्फेट के मिश्रण पर कार्बोक्सिलिक अम्ल के वाष्प प्रवाहित करने पर अम्ल ऐनहाइड्राइड बनता है।

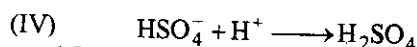
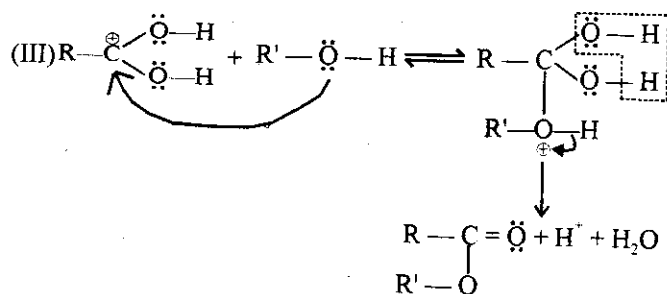
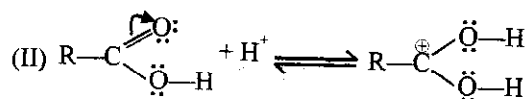
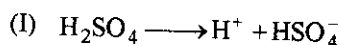


(ii) ऐस्टरिकरण (Esterification)

कार्बोक्सिलिक अम्लों तथा ऐल्कोहॉल के मिश्रण में कुछ बूँदे खनिज अम्ल (सान्द्र H_2SO_4 अथवा HCl) की डाल कर गर्म करने से ऐस्टर बनता है।

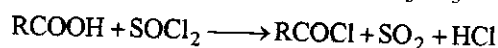
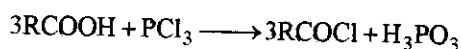
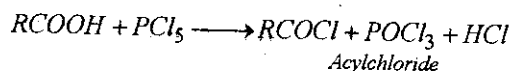


क्रियाविधि-



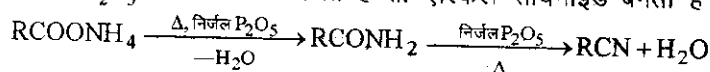
(iii) ऐसिल क्लोराइड निर्माण (Acyl Chloride Formation)

(I) कार्बोक्सिलिक अम्लों पर PCl_5 , PCl_3 अथवा SOCl_2 की क्रिया से ऐसिल क्लोराइड बनते हैं।



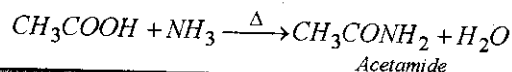
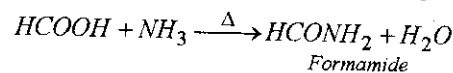
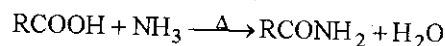
CH_3COOH , क्रिया कर CH_3COCl बनाती है। लेकिन HCOOH , HCOCl बनाकर, यह CO व HCl में बदल जाता है।

(II) यदि कार्बोक्सिलिक अम्ल के अमोनियम लवण को निर्जल P_2O_5 के साथ गरम करते हैं तो ऐल्किल सायनाइड बनता है।



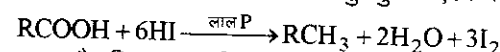
(iv) ऐसिड ऐमाइड निर्माण (Acid Amide Formation)

कार्बोक्सिलिक अम्लों को अमोनिया के साथ गर्म करने पर संगत ऐमाइड बनते हैं।

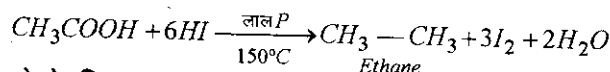
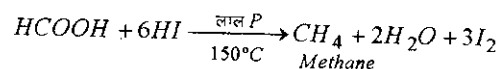


(i) लाल फॉस्फोरस तथा HI से (With Red Phosphorus and HI)

ऐल्केनोइक अम्लों को लाल फॉस्फोरस तथा HI के साथ गर्म करने पर उतने ही कार्बन परमाणु युक्त ऐल्केन बन जाते हैं।

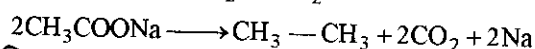
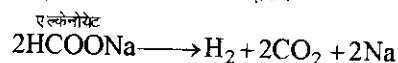
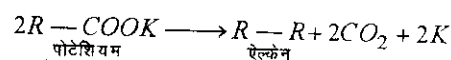


स्पष्ट है कि इस प्रक्रिया में COOH समूह CH_3 में परिवर्तित हो जाता है।

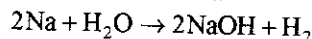
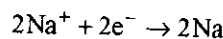
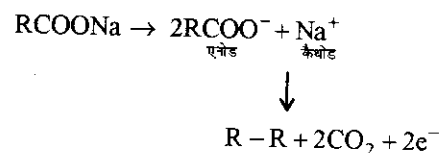


(ii) कोल्बे विद्युत-अपघटनी संश्लेषण (Kolbe Electrolytic Synthesis)

ऐल्केनोइक अम्लों के सोडियम अथवा पोटेशियम लवणों के जलीय विलयन में विद्युत धारा प्रवाहित करने से ऐनोड पर ऐल्केन निष्कासित होते हैं।

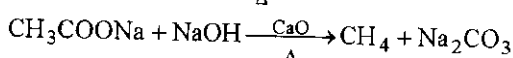
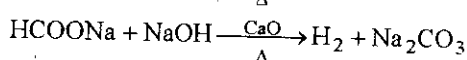
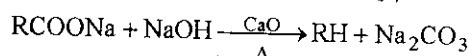


क्रियाविधि-



(iii) सोडा लाइम से (With Soda Lime)

जब किसी ऐल्केनोइक अम्ल का शुष्क आसवन सोडा लाइम के साथ किया जाता है। तो विकार्बोक्सिलिकरण (Decarboxylation) द्वारा निम्न ऐल्केन बनती है।



इस विधि में कार्बोक्सिलिक अम्ल में से एक अणु CO_2 का विलोपन होता है, अतः इसे विकार्बोक्सिलिकरण कहते हैं। क्योंकि यहाँ प्राप्त ऐल्केन में, अम्ल की तुलना में एक सजातीय श्रेणी में अवरोहण करने के लिए किया जाता है।

मोनो कार्बोक्सिलिक अम्लों के उपयोग

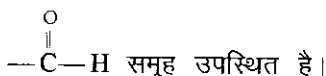
1. घरेलू उपयोग सिरका के निर्माण में।
2. सुगन्धित तेल, रंजक के निर्माण में।
3. अनेक कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में।
4. औषधि निर्माण में।
5. कपड़ा उद्योग रंगाई में। 6. विलायक के रूप में।

EXERCISE 12.4

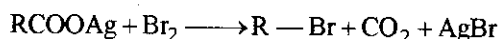
- प्र.1. हेल व्होलाड जिलेन्स्की अभिक्रिया कौन से अम्ल देते हैं?
- प्र.2. ऐसीटिक अम्ल से CH_3COCH_3 किस प्रकार से बनायी जाती है?
- प्र.3. फॉर्मिक अम्ल, अन्य वसीय अम्लों से भिन्न क्यों होता है?
- प्र.4. वाष्प घनत्व विधि से CH_3COOH का अणुभार दुगुना क्यों आता है?
- प्र.5. अम्ल जल में विलेय क्यों है?
- प्र.6. हुन्सडीकर अभिक्रिया किसे कहते हैं?
- प्र.7. ऐथेनोइक अम्ल का एक परीक्षण दीजिए।
- प्र.8. CH_3COOH से CH_3CHO बनाने की क्रिया की समीकरण दीजिए।
- प्र.9. आप $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ से CH_3COOH किस प्रकार से बनायेंगे?
- प्र.10. आप CH_3CN से CH_3COOH किस प्रकार बनायेंगे?
- प्र.11. आप CH_3COOH से मैलोनिक अम्ल किस प्रकार से प्राप्त करेंगे?
- प्र.12. क्या होता है। जब—
 - (i) सिल्वर ऐसीटेट ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया करता है।
 - (ii) ऐसीटिक अम्ल, लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में क्लोरीन से क्रिया करती है।
 - (iii) फॉर्मिक अम्ल फॉस्फोरस की उपस्थिति में ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया करता है।
 - (iv) CO को दाब पर NaOH प्रवाहित करते हैं।

उत्तर की स्वयं जांच करें

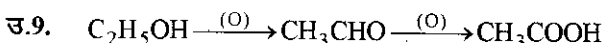
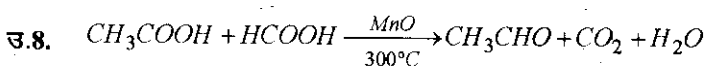
- उ.1. α -हाइड्रोजन परमाणु रखने वाले अम्ल देते हैं।
- उ.2. MnO या थोरिया अर्थात् ThO_2 के साथ गर्म करके बनाते हैं।
- उ.3. क्योंकि वह कोई भी ऐल्किल समूह नहीं रखता है एवं इसमें



- उ.4. अंतरा अणुक हाइड्रोजन बंधन के कारण यह चक्रीय द्विलक रूप में रहता है, अतः इसका अणुभार दुगुना आता है।
- उ.5. अम्ल तथा जल अंतराअणुक हाइड्रोजन बंधन बनाकर जल में विलेय होते हैं।
- उ.6. अम्लों के Ag लवण Br_2 के साथ क्रिया करके ऐल्किल ब्रोमाइड बनाते हैं। यह क्रिया हुन्सडीकर अभिक्रिया कहलाती है।

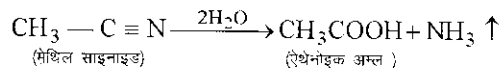


- उ.7. ऐथेनोइक अम्ल के जलीय विलयन में उदासीन FeCl_3 का विलयन मिलाने पर लाल रंग आता है।

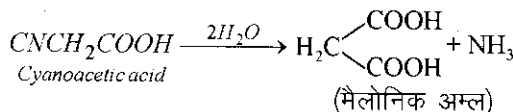
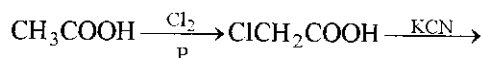


- उ.10. CH_3CN के जल अपघटन से CH_3COOH प्राप्त होता है।

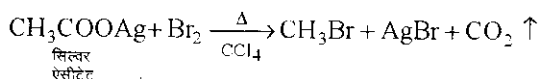
रासायनिक क्रिया निम्न है—



उ.11. निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा मैलोनिक अम्ल प्राप्त करते हैं—

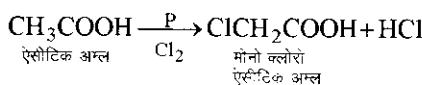


उ.12. (i) CH_3Br उत्पाद बनता है। यह क्रिया हुन्सडीकर अभिक्रिया कहलाती है।

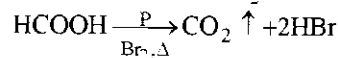


इस क्रिया में 80 से 85% तक लब्धि प्राप्त होती है।

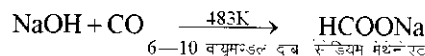
(ii) मोनो क्लोरो ऐसीटिक अम्ल उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को हेल व्होलाड जिलेन्स्की अभिक्रिया कहते हैं।



(iii) जब HCOOH (P) की उपस्थिति में Br_2 के साथ क्रिया करता है तब यह CO_2 तथा HBr में टूट जाता है।



(iv) जब CO को दाब पर NaOH पर प्रवाहित करते हैं तब उत्पाद सोडियम मेथेनोएट बनता है।



12.25 कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता (Acidity of Carboxylic acid)

- एक अम्ल की अम्लता जल में उसकी प्रोटॉन देने की क्षमता पर निर्भर करती है।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल को जल में घोलने पर यह वियोजित होकर कार्बोक्सिलेट ऋणायन तथा हाइड्रोनियम आयन देते हैं।
- द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम के अनुसार साम्यावस्था स्थिरांक K_{eq} होगा—

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

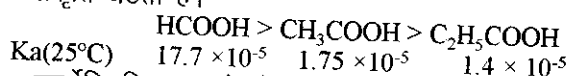
$$K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = K_a \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

K_{eq} = साम्यावस्था स्थिरांक

K_a = अम्ल वियोजन स्थिरांक

- K_a का मान तापमान से प्रभावित होता है।
- समीकरण से ज्ञात होता है कि K_a का मान H^+ की सांद्रता के समानुपाती है अतः K_a का मान अम्ल की सामर्थ्य का माप है।
- H^+ की सांद्रता अधिक होने पर K_a का मान अधिक होगा अर्थात् अम्ल की वियोजित होने की प्रवृत्ति अधिक होगी और अम्ल उतना ही प्रबल होगा।
- इस प्रकार K_a के मान द्वारा हम विभिन्न अम्लों की सामर्थ्य की तुलना कर सकते हैं।
- सुविधा की दृष्टि से K_a के स्थान पर pK_a मानों का उपयोग किया जाता है।

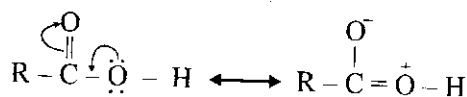
- साम्यावस्था स्थिरांक K_a के ऋणात्मक लघुगुणक को pK_a कहते हैं।
 $pK_a = -\log_{10} K_a$
- pK_a का मान जितना कम होगा अम्ल उतना ही प्रबल होगा।
- वसीय अम्ल दुर्बल अम्ल होते हैं। जैसे-जैसे अणुभार बढ़ता है अम्लीय प्रकृति घटती है।



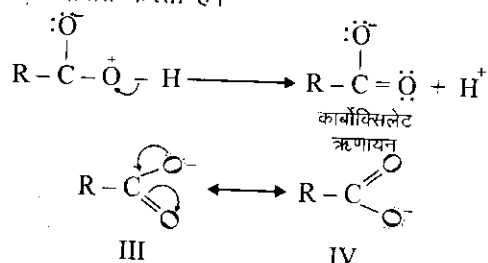
- कार्बोक्सिलिक अम्लों के K_a मान 10^{-4} – 10^{-5} ($pK_a = 4$ – 5) परास में होते हैं ये खनिज अम्ल (नाइट्रिक, सल्फ्यूरिक, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल) तथा सल्फोनिक अम्ल से दुर्बल होते हैं किन्तु फिनॉल व ऐल्कोहॉल से अधिक अम्लीय होते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता का कारण :

- कार्बोक्सिलिक अम्ल का अणु निम्न दो अनुनादी संरचनाओं का अनुनादी संकर है।

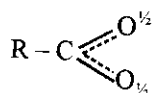


- संरचना (II) में $\text{O}-\text{H}$ आबन्ध के ऑक्सीजन पर इलेक्ट्रॉन न्यूनता के कारण ऑक्सीजन $\text{O}-\text{H}$ आबन्ध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है।
- $\text{O}-\text{H}$ आबन्ध दुर्बल होकर टूट जाता है और प्रोटॉन मुक्त होता है।
- प्रोटॉन के मुक्त होने पर कार्बोक्सिलेट ऋणायन बनता है। यह ऋणायन भी अनुनाद प्रदर्शित करता है।



कार्बोक्सिलेट ऋणायन में अनुनाद

- कार्बोक्सिलिक अम्ल और कार्बोक्सिलेट ऋणायन दोनों ही अनुनाद द्वारा स्थायी होते हैं।
- कार्बोक्सिलेट ऋणायन की अनुनादी ऊर्जा अधिक होती है क्योंकि इसकी दोनों अनुनादी संरचनाएँ III व IV तुल्य हैं तथा इन संरचनाओं में आवेश का पृथक्करण नहीं है। जबकि कार्बोक्सिलिक अम्ल की अनुनादी संरचनाएँ I व II समतुल्य नहीं हैं तथा इन पर आवेश का पृथक्करण है धनावेश व ऋणावेश में।
- अतः कार्बोक्सिलिक ऋणायन, कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु की तुलना में ज्यादा स्थायी है।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणु आयनित होकर अधिक स्थायी कार्बोक्सिलेट ऋणायन बनाते हैं और अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित करते हैं।
- कार्बोक्सिलेट ऋणायन में ऑक्सीजन परमाणु का ऋणावेश ऑक्सीजन पर स्थानीकृत न होकर दोनों ऑक्सीजन व कार्बन परमाणु पर विस्थानीकृत होता है।
- अनुनाद के कारण दोनों कार्बन-ऑक्सीजन लम्बाईयाँ समान हो जाती हैं। इसका मान $\text{C}-\text{O}$ तथा $\text{C}=\text{O}$ आबन्ध लम्बाईयों का मध्यवर्ती मान होता है।



कार्बोक्सिलेट ऋणायन का अनुनादी संकर

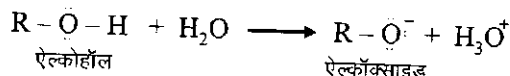
- उपर्युक्त विवेचना से यह भी ज्ञात होता है कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा कार्बोक्सिलेट ऋणायन दोनों में अनुनाद के कारण कार्बन व ऑक्सीजन

के बीच द्विआबन्ध लक्षण कम हो जाता है।

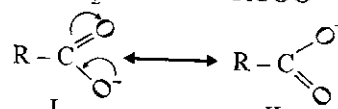
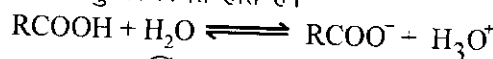
- अतः ये कार्बोनिल समूह की अभिलाक्षिक अभिक्रियाएँ जैसे-नाभिक स्नेही योगात्मक-विलोपन अभिक्रियाएँ नहीं देते हैं।

कार्बोक्सिलिक अम्ल, ऐल्कोहॉल व फिनॉल की अम्लीय प्रकृति की तुलना :

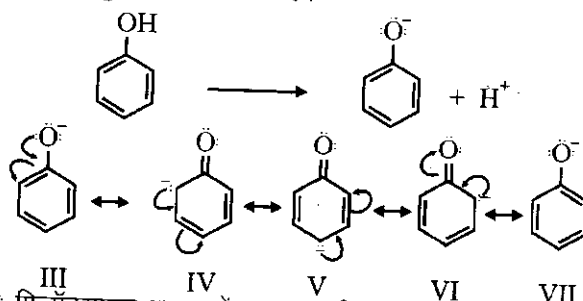
- कार्बोक्सिलिक अम्ल व ऐल्कोहॉल दोनों में $\text{O}-\text{H}$ समूह होता है, किन्तु कार्बोक्सिलिक अम्ल, कार्बोक्सिलेट ऋणायन के अनुनाद द्वारा स्थायीकरण के कारण प्रबल अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित करते हैं।
- इसके विपरित ऐल्कोहॉल तथा ऐल्कोक्साइड आयन दोनों में ही अनुनाद नहीं पाया जाता है।



- ऐल्कोहॉल अणु में $\text{O}-\text{H}$ बन्ध ऐल्किल समूह से जुड़ा है इसका धनात्मक प्रेरणिक प्रभाव (+I effect) होता है यह $\text{R}-\text{O}$ बन्ध के इलेक्ट्रॉनों को ऑक्सीजन परमाणु की ओर धकेलता है इससे $\text{O}-\text{H}$ आबन्ध की ध्रुवता कम हो जाती है जो प्रोटॉन को आसानी से मुक्त नहीं होने देती है।
- ऐल्कोहॉल द्वारा प्रोटॉन देने के बाद बना ऐल्कोक्साइड आयन ऐल्कोहॉल की तुलना में भी कम स्थायी होता है। R का +I प्रभाव ऑक्सीजन पर ऋणावेश की तीव्रता में वृद्धि कर उसे अस्थायी बनाता है। इस प्रकार ऐल्कोहॉल अणु तथा ऐल्कोक्साइड आयन दोनों के कार्बोक्सिलिक अम्ल व कार्बोक्सिलेट ऋणायन की तुलना में कम स्थायी होने के कारण ऐल्कोहॉल कार्बोक्सिलिक अम्ल की तुलना में बहुत दुर्बल अम्लीय प्रवृत्ति प्रदर्शित करता है।
- फिनॉल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल दोनों की अम्लीय प्रकृति होती है। फिनॉल ऐल्कोहॉल की अपेक्षा अधिक अम्लीय होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल का संयुग्मी या कार्बोक्सिलेट आयन दो समान अनुनादी संरचनाओं द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है एवं इसमें ऋणावेश अधिक विद्युत ऋणी ऑक्सीजन परमाणु पर स्थित होते हैं।



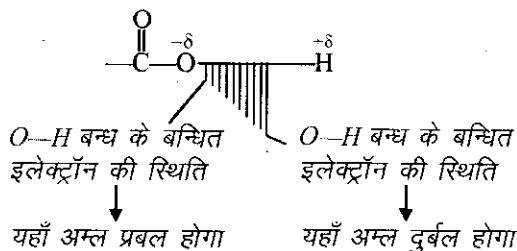
फिनॉल का संयुग्मी क्षार फिनॉक्साइड आयन होता है, जिसकी अनुनादी संरचनाएँ असमान होती हैं। इनमें ऋणावेश कम विद्युत ऋणीतत्व कार्बन परमाणु पर स्थित होता है।



- अतः फिनॉक्साइड आयन में अनुनाद की तुलना में कार्बोक्सिलेट आयन में अनुनाद महत्वपूर्ण है। कार्बोक्सिलेट आयन में ऋणावेश दो विद्युत ऋणी ऑक्सीजन परमाणुओं पर विस्थानीकृत होता है।
- फिनॉक्साइड आयन में ऋणावेश एक ऑक्सीजन परमाणु तथा कम विद्युत ऋणी कार्बन परमाणु पर कम प्रभावशाली ढंग से विस्थानीकृत होता है। फलस्वरूप कार्बोक्सिलेट आयन, फिनॉक्साइड आयन की तुलना में अधिक स्थायी होता है और कार्बोक्सिलिक अम्ल, फिनॉल की अपेक्षा अधिक अम्लीय होते हैं।

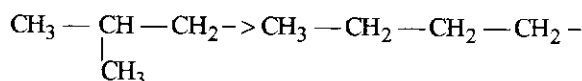
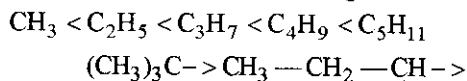
4. कार्बोक्सिलिक अम्लों की प्रबलता अम्लों की सामर्थ्य

- किसी कार्बोक्सिलिक अम्लों की सामर्थ्य α -C परमाणु से जुड़े प्रतिस्थापियों की प्रकृति व कार्बोक्सिलिक अम्ल में उपस्थित—O—H बन्ध के बन्धित इलेक्ट्रॉन की स्थिति पर निर्भर करती है।
- O—H के बन्धित इलेक्ट्रॉन जितने Oxygen की ओर निकटतम होंगे O—H के H पर धन आवेश की मात्रा उतनी ही अधिक होगी, अतः अम्ल प्रबल होगा।
- O—H के बन्धित इलेक्ट्रॉन जितने Oxygen से दूर होते जायेंगे, अम्ल की प्रबलता घटती जायेगी।

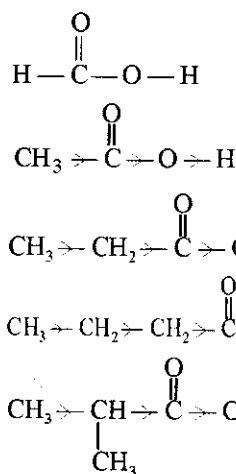


(a) +I समूह / इलेक्ट्रॉन दाता समूह पर

- +I समूह ऐलिकल समूह होते हैं, इनकी विद्युत ऋणात्मकता, हाइड्रोजन से कम होने के कारण ये समूह जिससे भी जुड़े होते हैं, उन्हें बन्धित इलेक्ट्रॉन युग्म को देते हैं।



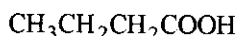
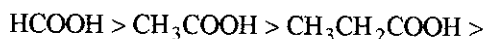
(a) इलेक्ट्रॉन देने वाले समूहों पर (R ऐलिकल समूह)



- ऊपर से नीचे चलने पर
 - +I प्रभाव क्रमशः बढ़ता जाता है।
 - अतः O—H बन्ध के बन्धित इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन से क्रमशः दूर होते जाते हैं।
 - $\therefore$ H पर आंशिक धन आवेश की मात्रा घटती जाती है।
 - $\therefore$ H^+ बनने की प्रवृत्ति घटती है।
 - $\therefore$ प्रबलता घटती है।
- अम्ल की प्रबलता $\propto \frac{1}{+I \text{ प्रभाव}}$

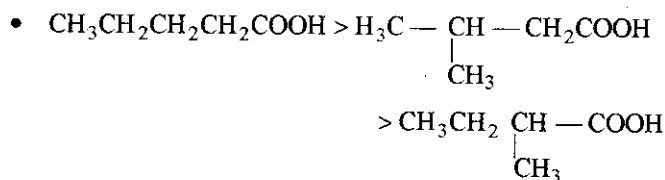
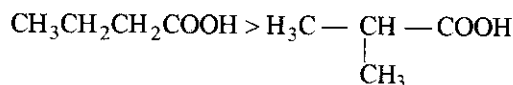
नोट—

- निम्न कार्बोक्सिलिक अम्ल, उच्च कार्बोक्सिलिक अम्लों से प्रबल होते हैं।



- अशाखित कार्बोक्सिलिक अम्ल, शाखित कार्बोक्सिलिक अम्लों

से प्रबल होते हैं।



- विभिन्न ऐलिकल समूहों में e^- देने की प्रकृति निम्न क्रम में पाई जाती है।

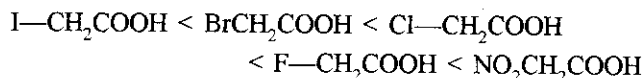
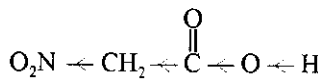
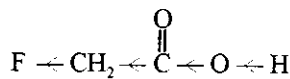
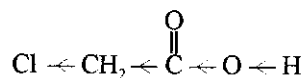
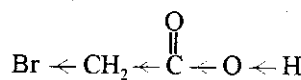
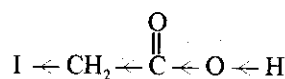
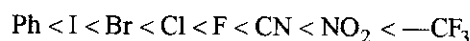


(b) —I समूह / इलेक्ट्रॉन आकर्षि समूहों

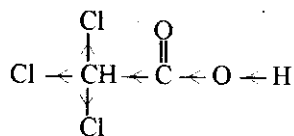
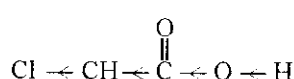
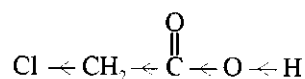
अम्ल की प्रबलता $\propto$ —I प्रभाव

अम्ल की प्रबलता $\propto$ —I समूहों की संख्या

विभिन्न समूहों का —I प्रभाव निम्न क्रम में है—



(c) —I समूहों की संख्या पर



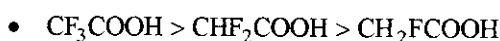
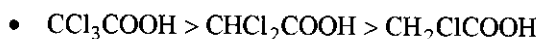
ऊपर से नीचे चलने पर —I समूहों की संख्या क्रमशः बढ़ती है।

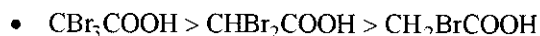
$\therefore$ O—H के बन्धित इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन के निकट होते जाते हैं।

$\therefore$ H पर धन आवेश की मात्रा बढ़ती है।

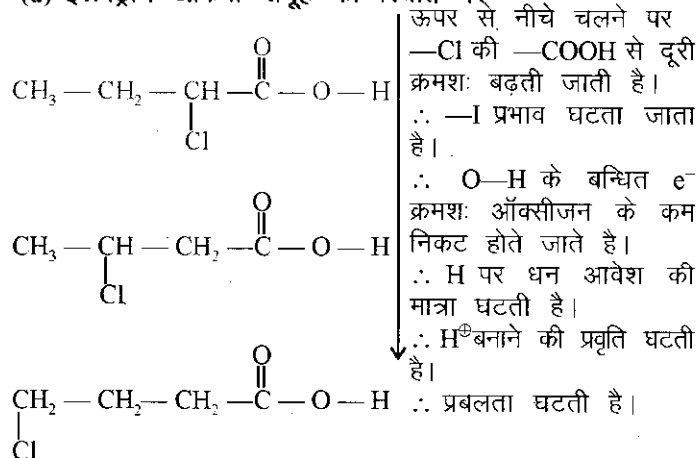
$\therefore$ H^+ बनाने की प्रवृत्ति बढ़ती है।

$\therefore$ प्रबलता बढ़ती है।





(d) इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह की स्थिति पर



नोट—

- अम्ल की प्रबलता $\propto \frac{1}{pK_a}$, $K_a \propto \frac{1}{pK_a}$
- जिस कार्बोक्सिलिक अम्ल का pK_a मान जितना कम होगा। वह अम्ल उतना ही प्रबल होगा।
- प्रबलों अम्लों के pK_a का मान 1 से कम होता है।
- मध्य वाले अम्लों के pK_a का मान 1 से 5 के मध्य होते हैं।
- दुर्बल अम्लों के pK_a के मान 5 से 15 के मध्य होते हैं।

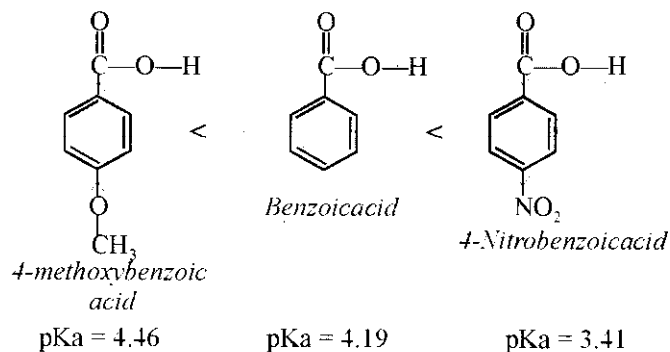
(e) अनुनाद का कारण:

- कार्बोक्सिलिक खनिज अम्लों से दुर्बल होते हैं। लेकिन ऐल्कोहॉल एवं अनेक सरल फीनॉलों से प्रबल होते हैं।
- कार्बनिक यौगिकों में कार्बोक्सिलिक अम्ल सर्वाधिक अम्लीय है।
- हम पहले से अवगत हो चुके हैं कि फीनॉल, ऐल्कोहॉल की तुलना में अधिक अम्लीय है।

[Phenol में अतिरिक्त अनुनाद के कारण]

- कार्बोक्सिलिक अम्ल, फीनॉल की तुलना में अधिक अम्लीय है।

(f) ऐरोमेटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों में प्रबलता

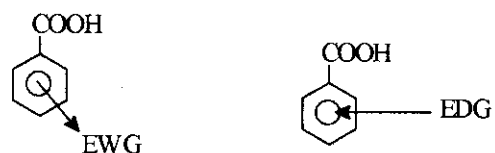


अम्लों की प्रबलता $\propto -I$

अम्लों की प्रबलता $\propto \frac{1}{+I}$

प्रतिस्थापित बेन्जोइक अम्ल का अम्लीय सामर्थ्य—

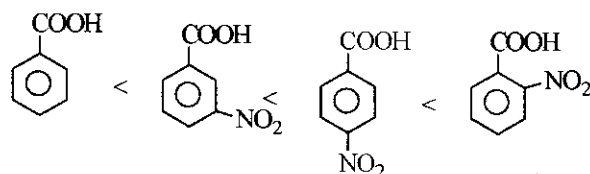
- (1) इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह जैसे $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$, आदि अम्लीय सामर्थ्य को बढ़ाते हैं। जबकि e^- दाता समूह जैसे $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$ आदि अम्लीय सामर्थ्य को घटाते हैं।



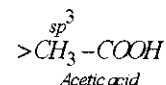
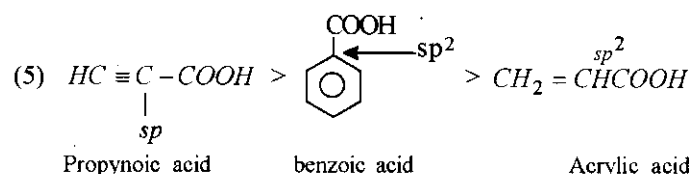
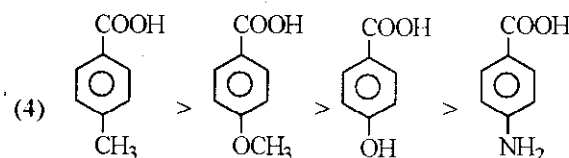
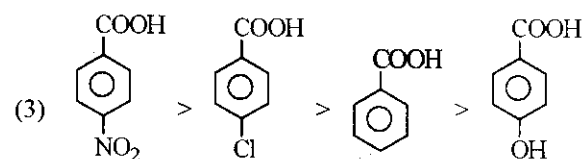
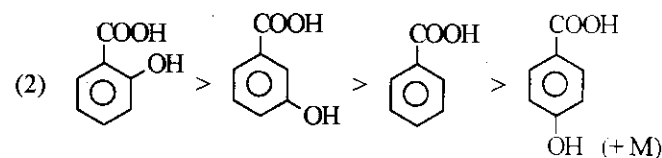
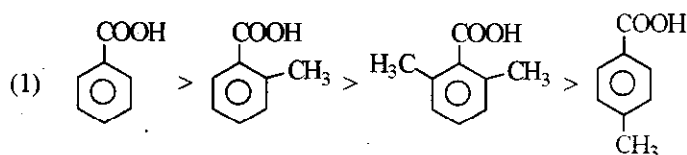
अम्लीय सामर्थ्य बढ़ता है

अम्लीय सामर्थ्य घटता है।

e^- आकर्षी समूह का प्रभाव

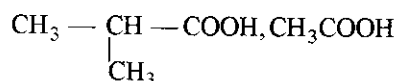


नोट— आर्थो प्रभाव—आर्थो प्रतिस्थापित बेन्जोइक अम्ल सामान्यता में मेटा व पैरा प्रतिस्थापित बेन्जोइक अम्ल से अधिक अम्लीय होता है। चाहे आर्थो (ortho) स्थिति पर इलेक्ट्रॉन दाता समूह ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$) हो या इलेक्ट्रॉन खींचने वाला समूह लगा हो। यह प्रभाव आर्थो प्रभाव—(ortho effect) कहलाता है।

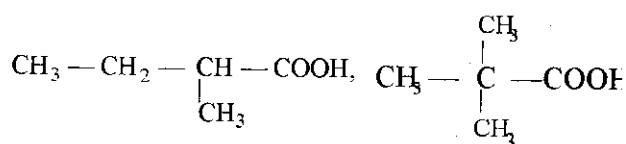
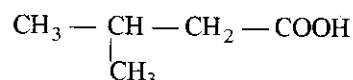


EXERCISE 12.5

- प्र.1. ऐल्केनॉइक अम्लों का क्वथनांक, ऐल्कोहॉल तथा एस्टर से अधिक होता है, क्यों?
- प्र.2. फॉर्मिक अम्ल का चक्रीय द्विलक की संरचना बनाइये।
- प्र.3. ऐसीटिक अम्ल का चक्रीय द्विलक की संरचना बनाइये।
- प्र.4. निम्न अम्लों को क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।
 $\text{HCOOH}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

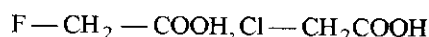


- प्र.5. निम्न अम्लों को क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये—
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$,



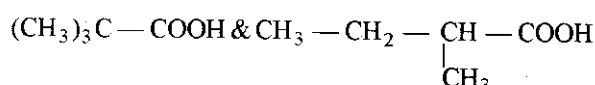
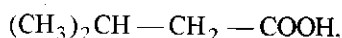
- प्र.6. निम्न अम्लों को प्रबलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये—
 $\text{HCOOH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}, \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COOH}$

- प्र.7. निम्न अम्लों को प्रबलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये—
 $\text{NO}_2 - \text{CH}_2\text{COOH}, \text{I} - \text{CH}_2\text{COOH}$,

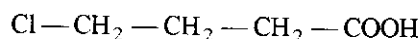
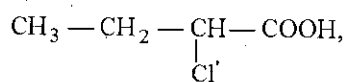


- प्र.8. निम्न अम्लों को प्रबलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये—
 $\text{Cl} - \text{CH}_2\text{COOH}, \text{Cl}_3\text{CCOOH}, \text{Cl}_2\text{CHCOOH}$

- प्र.9. निम्न अम्लों को प्रबलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये—
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$,

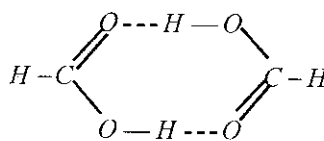


- प्र.10. निम्न अम्लों को प्रबलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये—
 $\text{CH}_3 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$,

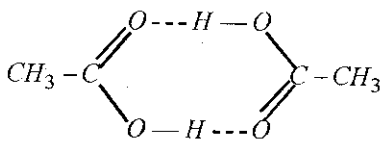

उत्तर की स्वयं जांच करें

- उ.1. कार्बोक्सिलिक अम्ल में O—H बन्ध, ऐल्कोहॉल से अधिक दुर्बल होता है तथा इनमें द्विलक बनाने की प्रवृत्ति पाये जाने के कारण, इनका क्वथनांक, ऐल्कोहॉल से अधिक होता है।

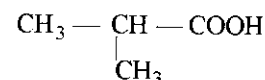
उ.2.



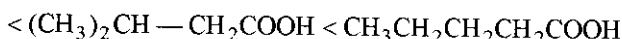
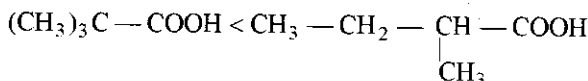
उ.3.



उ.4.



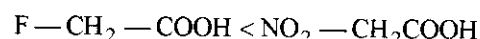
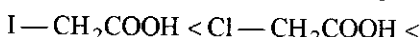
उ.5.



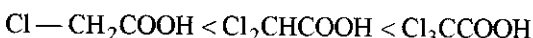
उ.6.



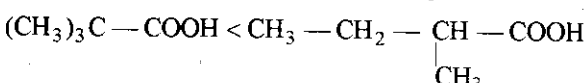
उ.7.



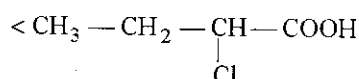
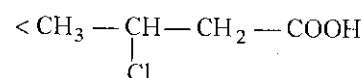
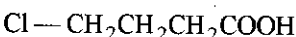
उ.8.



उ.9.



उ.10.


**12.26 कार्बोक्सिलिक अम्लों का उपयोग
(Applications of Carboxylic acid)**
[I] फॉर्मिक अम्ल (HCOOH) :

- प्रयोगशाला ने कार्बन मोनो ऑक्साइड बनाने में।
- फलों को संरक्षित रखने के लिए।
- कपड़ा रंगाई उद्योग में।
- चमड़े की टेनिंग में।
- लेटेक्स को स्कन्दित करने में।
- जीवाणु नाशक औषधियाँ बनाने जैसे गठिया के इलाज में व पूतिरोधी के रूप में।
- ऑक्सेलिक अम्ल बनाने में।
- अपचायक के रूप में।

[II] ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH):

- प्रयोगशाला अभिकर्मक व विलायक के रूप में।
- सिरके के रूप में घरेलू उपयोग, आधार के निर्माण में।
- सेल्यूलोज एस्टर एवं एस्टरों के निर्माण में।
- विभिन्न कार्बनिक यौगिकों के निर्माण में जैसे-ऐसीटोन, ऐसीटिक एनहाइड्राइड, ऐसीटिल क्लोराइड, ऐसीटेमाइड, एस्टर।

12.3 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न-उत्तर

- कार्बोनिल यौगिकों के कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु में निम्न संकरण होता है—
(अ) sp^2d (ब) sp^3
(स) sp^2 (द) sp (स)
- स्टीफेन अभिक्रिया निम्न में से किसका संश्लेषण नहीं किया जा सकता—
(अ) CH_3-CHO (ब) CH_3-CH_2-CHO
(स) C_6H_5CHO (द) CH_3COCH_3 (द)
- पेन्टेनॉन किस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करता है—
(अ) श्रृंखला समावयवता
(ब) स्थान समावयवता
(स) क्रियात्मक समावयवता
(द) उपर्युक्त सभी (द)
- क्लीमेन्सन अपचयन में ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का अपचयन निम्न में से किसके द्वारा किया जाता है—
(अ) जिंक अमलगम तथा सान्द्र HCl
(ब) लाल फॉस्फोरस तथा HI
(स) $LiAlH_4$
(द) सोडियम ऐथाक्साइड (अ)
- ऐसीटोन का अपचयन $Mg-Hg$ करने पर बनता है—
(अ) ऐल्डॉल (ब) प्रोपेन
(स) पिनेकोल (द) प्रोपेनॉल (स)
- ऐल्डिहाइड व कीटोन क्रिया नहीं करते हैं—
(अ) सोडियम बाइसल्फाइट के साथ
(ब) फेनिल हाइड्रेजीन के साथ
(स) हाइड्रोजन सोडियम फॉस्फेट के साथ
(द) सोमीकार्बोनाइड के साथ (स)
- जब ऐथेनल को फेहलिंग विलयन के साथ गर्म किया जाता है तो यह अवक्षेप देता है—
(अ) Cu का (ब) CuO का
(स) Cu_2O का (द) $Cu + CuO + Cu_2O$ का (स)
- रोजेनमुण्ड अपचयन द्वारा संश्लेषण नहीं किया जा सकता—
(अ) फॉर्मैल्डिहाइड
(ब) ऐसीटैल्डिहाइड
(स) ब्यूटेरैल्डिहाइड
(द) फॉर्मैल्डिहाइड तथा ऐसीटैल्डिहाइड (अ)
- निम्न में से किसमें ऐल्डॉल संघनन होता है—
(अ) CH_3CH_2CHO
(ब) C_6H_5CHO
(स) $CH \equiv C.CHO$
(द) $CH_2 = C.CHO$ (अ)
 $\begin{array}{c} | \\ Cl \end{array}$
- निम्न में से कौनसी विधि का प्रयोग कीटोन से हाइड्रोकार्बन में परिवर्तन में किया जाता है—
(अ) ऐल्डॉल संघनन
(ब) वुल्फ किशनर अपचयन
(स) केनिजारो अभिक्रिया
(द) क्लीमेन्सन अपचयन (ब)

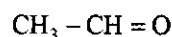
अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न

प्र.11. IUPAC नाम बताइए।

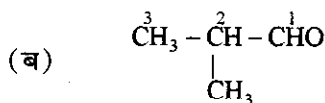
(अ) ऐसीटैल्डिहाइड

(ब) आइसोब्यूटेरैल्डिहाइड

उत्तर— (अ) Acetaldehyde



Ethanal



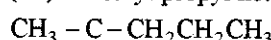
2-Methylpropanal

प्र.12. IUPAC नाम बताइए।

(अ) मेथिल प्रोप्रिल कीटोन

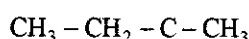
(ब) ऐथिल मेथिल कीटोन

उत्तर— (अ) Methyl propyl ketone



Pentan-2-one

(ब) Ethyl methyl ketone



Butanone

प्र.13. ओपेनॉर आक्सीकरण की क्या विशेषता है?

उत्तर— बिन्दु 12.1.2 के (C) भाग की (2) अभिक्रिया।

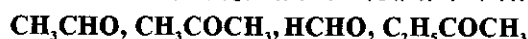
प्र.14. रोजेनमुण्ड अपचयन द्वारा फॉर्मैल्डिहाइड क्यों नहीं बना सकते?

उत्तर— अभिक्रिया में वे ही ऐल्डिहाइड बनते हैं जिसमें $\alpha-H$ परमाणु उपस्थित हो। $HCHO$ को प्राप्त करने के लिये हमें $HOCl$ लेना होगा, $HOCl$ एक अस्थायी है।

प्र.15. कार्बोनिल यौगिकों द्वारा दी जाने वाली प्रमुख रासायनिक अभिक्रिया कौनसी है?

उत्तर— कार्बोनिल यौगिकों द्वारा प्रमुख रासायनिक अभिक्रिया नाभिस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ होती हैं।

प्र.16. निम्न को नाभिक स्नेही योग के घटते क्रम में लिखिए।

उत्तर— $HCHO > CH_3CHO > CH_3COCH_3 > C_2H_5COCH_3$

प्र.17. टॉलेन अभिकर्मक क्या है?

उत्तर— पेज 12.13 देखें।

प्र.18. एक ऐल्डिहाइड का नाम बताइए जो फेहलिंग परीक्षण नहीं देता है?

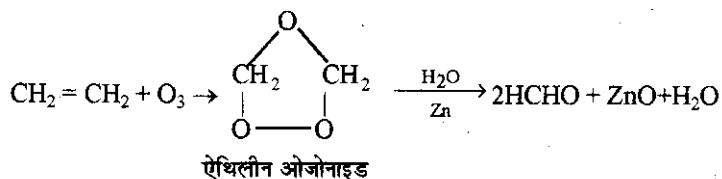
उत्तर— C_6H_5CHO

Benzaldehyde

लघुत्तरात्मक प्रश्न :

प्र.19. ऐथीन पर ओजोन की अभिक्रिया से बनने वाले उत्पाद का नाम तथा अभिक्रिया लिखिए।

उत्तर—



HCHO (Formaldehyde) बनता है।

इस अभिक्रिया को ओजोनी अपघटन कहते हैं।

प्र.20. स्टीफैन अभिक्रिया तथा रोजेनमुण्ड अपचयन समझाइए।

उत्तर- पेज 12.6 व 12.7 देखें।

प्र.21. "ऐल्डिहाइड अच्छे अपचायक है।" तीन अभिक्रियाओं द्वारा यह सिद्ध कीजिए।

उत्तर- Aldehydes आसानी से अम्लों में ऑक्सीकृत हो जाते हैं। अतः

Aldehydes अच्छे अपचायक पदार्थ है।

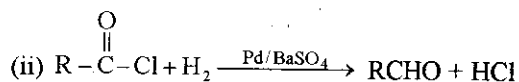
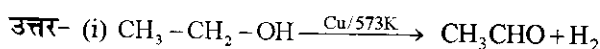
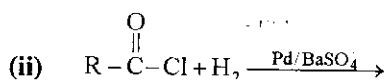
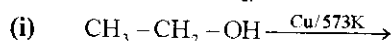
ये निम्न विलयनों को आसानी से अपचयित करते हैं।

(a) टॉलेन अभिकर्मक

(b) फेहलिंग विलयन

(c) बेन्डिक्ट विलयन

प्र.22. निम्न समीकरणों को पूरा करके उत्पाद लिखिए-



प्र.23. मीरबाइन पोंडोर्फ वर्ल अपचयन क्या है? समझाइए।

उत्तर- पेज 12.15 देखें।

प्र.24. ऐल्डिहाइड के α -हाइड्रोजन परमाणु की अम्लीयता का कारण समझाइए।

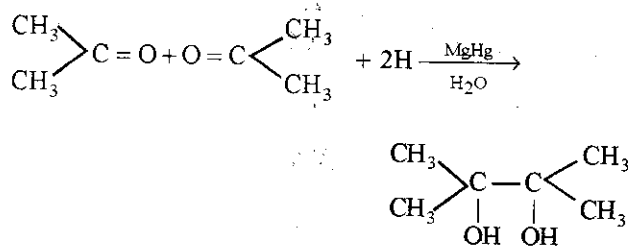
उत्तर- पेज नं. 12.17 पर (G) देखें।

प्र.25. फॉर्मैलिहाइड तथा ऐसीटैलिहाइड के व्यवसायिक महत्व को समझाइए।

उत्तर- पेज 12.19 देखें।

प्र.26. कीटोन से पिनैकॉल कैसे प्राप्त करने की विधि लिखिए।

उत्तर- जब कीटोन का Mg-Hg अम्लतम तथा पानी के साथ अपचयन कराने पर पिनैकॉल प्राप्त होता है।



पिनैकॉल

प्र.27. फॉर्मिक अम्ल की अम्लता ऐसीटिक अम्ल से अधिक होती है। कारण दीजिए।



फॉर्मिक अम्ल में O-H बन्ध के बन्धित es, oxygen के अधिक

निकट है। CH_3-COOH की तुलना में, अतः फॉर्मिक अम्ल में H पर धन आवेश की मात्रा अधिक होने के कारण, H⁺ बनाने की प्रवृत्ति अधिक हो जाने के कारण, HCOOH , CH_3COOH से प्रबल अम्लीय है।

निबन्धात्मक प्रश्न :

प्र.28. ऐल्डिहाइड व कीटोन में क्या असमानताएं हैं? समझाइए।

उत्तर- पेज 12.19 देखें।

प्र.29. ऐल्डिहाइड तथा कीटोन बनाने की समान विधियां कौनसी हैं? प्रत्येक का रासायनिक समीकरण दीजिए।

उत्तर- पेज नं. 12.3 देखें।

प्र.30. ऐल्डिहाइड, कीटोन की तुलना में नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं के प्रति अधिक क्रियाशील कारण समझाइए।

उत्तर- पेज नं. 12.17 देखें।

प्र.31. निम्न अभिक्रियाएँ समझाइए व रासायनिक समीकरण दीजिए-

(i) कार्बोनिल यौगिकों से ऐल्कोहॉल का निर्माण

(ii) कार्बोनिल यौगिकों तथा ऐल्कोहॉल के योग से बनने वाले योगात्पाद

(iii) टॉलेन अभिकर्मक का अपचयन

(iv) बेयर विलिंगर ऑक्सीकरण

(v) कैनिजारो अभिक्रिया

(vi) कोल्बे वैद्युत अपघटन

(vii) हुन्सडीकरण अभिक्रिया

उत्तर- (i) पेज 12.3 देखें।

(ii) पेज 12.12 देखें।

(iii) पेज 12.13 देखें।

(iv) पेज 12.14 देखें।

(v) पेज 12.19 देखें।

(vi) पेज 12.27 देखें।

(vii) पेज 12.28 देखें।

12.4 प्रमुख प्रश्न एवं उत्तर

1. CH_3-CHO में उपस्थित C_1 व C_2 कार्बन परमाणुओं पर संकरण अवस्था क्या होगी?

Ans. sp^2 एवं sp^3 होगी।

2. यूरोट्रोपिन के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. HCHO व NH_3

3. Hemiacetal यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. CH_3-CHO व $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

4. Trioxan यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. HCHO को सान्द्र H_2SO_4 में गुजारने पर।

5. Aldol यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. ऐसिटैलिहाइड को तनु NaOH के साथ मिलाने पर।

6. Mesityl oxide यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस

में क्रिया करेंगे?

Ans. ऐसीटोन को शुष्क HCl गैस में गुजारने पर।

7. Phorone यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. ऐसीटोन को शुष्क HCl गैस में गुजारने पर

8. Mesitylene यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. ऐसीटोन को सान्द्र H_2SO_4 विलयन में से गुजारने पर।

9. Pinacol यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. Acetone को Mg-Hg बेन्जीन विलयन में अपचयन कराने पर।

10. Chlorotone यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. ऐसीटोन की क्लोरोफॉर्म से क्रिया कराने पर।

11. Paraldehyde यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. ऐसीटल्लिहाइड को सान्द्र H_2SO_4 से गुजारने पर।

12. Metaldehyde यौगिक के निर्माण में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. ऐसीटल्लिहाइड को शुष्क HCl गैस में गुजारने पर।

13. Glucose यौगिक बनाने के कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. फॉर्मल्लिहाइड को चूने के पानी में से गुजारने पर

14. Sulphonal यौगिक बनाने में कौनसे यौगिक आपस में क्रिया करेंगे?

Ans. ऐसीटोन को C_2H_5SH से क्रिया के पश्चात् उत्पाद का ऑक्सीकरण करने से।

15. HCN के प्रति निम्नलिखित यौगिकों की क्रियाशीलता का बढ़ता क्रम लिखिये।

$HCHO, CH_3CHO, CH_3COCH_3, CH_3CH_2CHO$

Ans. $CH_3COCH_3 < CH_3-CH_2-CHO < CH_3CHO < HCHO$

16. NH_2OH के प्रति निम्नलिखित यौगिकों की क्रियाशीलता का बढ़ता क्रम लिखिये।

$(CH_3)_3C-CHO, (CH_3)_2CH-CH_2CHO, CH_3CH_2CH(CH_3)-CHO$ & $CH_3-(CH_2)_3CHO$

Ans. $(CH_3)_3C-CHO < CH_3-CH_2-CH(CH_3)CHO < (CH_3)_2CH-CH_2CHO < CH_3(CH_2)_3CHO$

17. $NaHSO_3$ के प्रति निम्नलिखित यौगिकों की क्रियाशीलता का बढ़ता क्रम लिखिये।

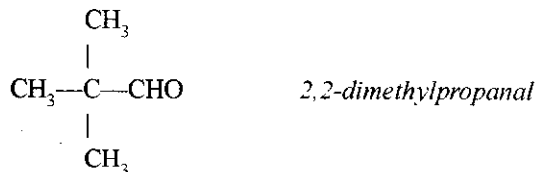
$CH_3-CH_2-CHO, Cl-CH_2CHO, HCHO, CH_3COCH_3, CCl_3CHO$

Ans. $CH_3COCH_3 < CH_3CH_2CHO < HCHO < ClCH_2CHO < CCl_3CHO$

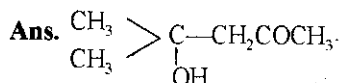
18. एक ऐल्डिहाइड का नाम बताइये जो फेहलिंग विलयन को अपचयित नहीं करता।

Ans. बेन्जैल्लिहाइड

19. एक 5C युक्त ऐल्डिहाइड की संरचना व IUPAC में नाम दीजिये जो कैनिजारो अभिक्रिया देता है।



20. Diacetone alcohol की संरचना एवं IUPAC में नाम दीजिये।

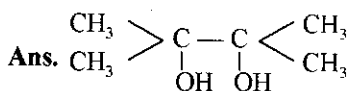


4-Hydroxy-4-methylpentan-2-one.

21. क्रोटोनैल्लिहाइड की संरचना एवं IUPAC में नाम दीजिये।

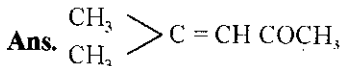
Ans. $CH_3-CH=CH-CHO$ But-2-enal.

22. Pinacol की संरचना एवं IUPAC में नाम दीजिये।



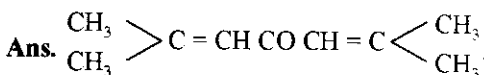
2,3-Dimethylbutane-2,3-diol.

23. Mesityloxide की संरचना एवं IUPAC में नाम दीजिये।



4-Methylpent-3-en-2-one.

24. Phorone की संरचना एवं IUPAC में नाम दीजिये।



2,6-Dimethylhepta-2,5-dien-4-one

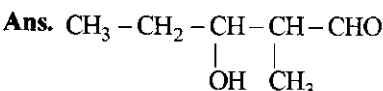
25. किस प्रकार के ऐल्डिहाइड एवं कीटोन ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं।

Ans. वे ऐल्डिहाइड व कीटोन ऐल्डोल संघनन प्रदर्शित करते हैं जिनमें α -H परमाणु उपस्थित हों।

26. जब ऐसीटल्लिहाइड की क्रिया तनु NaOH के साथ कराते हैं तो प्राप्त उत्पाद की संरचना तथा IUPAC में नाम दीजिये।

Ans. $CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO$ [Aldol] 3-Hydroxybutanal.

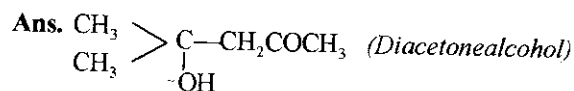
27. जब प्रोपेनल की क्रिया तनु NaOH के साथ कराते हैं तो प्राप्त उत्पाद की संरचना तथा IUPAC में नाम दीजिये।



3-Hydroxy-2-methylpentanal

28. जब प्रोपेनॉन की क्रिया तनु NaOH के साथ कराते हैं तो प्राप्त

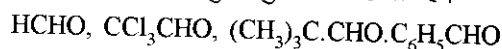
उत्पाद की संरचना तथा IUPAC में नाम दीजिये।



4-Hydroxy-4-methylpentan-2-one.

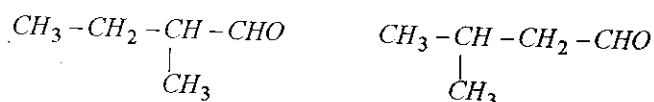
29. किस प्रकार के ऐल्डिहाइड कैनिजारो अभिक्रिया देते हैं।

Ans. जिनमें α -H परमाणु अनुपस्थित होता है।



30. ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड स्थान समावयवता प्रदर्शित करते हैं, क्यों

Ans. ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड में $-\text{CHO}$ समूह हमेशा प्रथम C पर होता है लेकिन इनमें उपस्थित पार्श्व शृंखला की स्थिति में परिवर्तन के कारण ये स्थिति समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

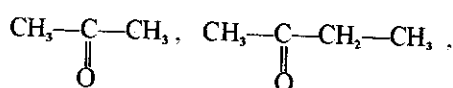


31. ऐल्डिहाइड में कौनसे ऐल्डिहाइड आयोडोफॉर्म परीक्षण देते हैं।

Ans. सिर्फ CH_3CHO

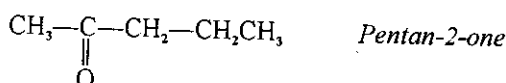
32. कौनसे कीटोन आयोडोफॉर्म परीक्षण देते हैं?

Ans. सभी Alkan-2-one देते हैं।

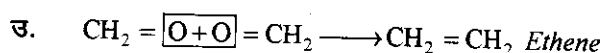


Propanone

Butanone

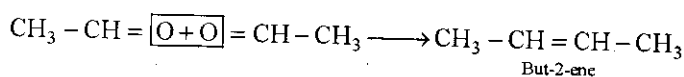


प्र.33. कौनसी ऐल्कीन ओजोनी अपघटन से HCHO देता है?



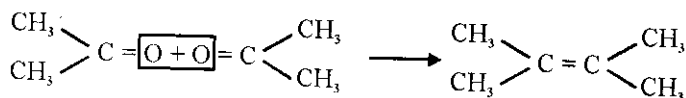
प्र.34. कौनसी ऐल्कीन ओजोनी अपघटन से $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ देता है?

उ.

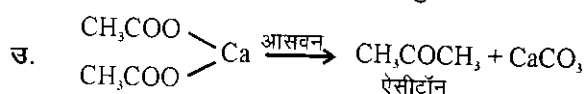


प्र.35. कौनसी ऐल्कीन ओजोनी अपघटन से Acetone देता है?

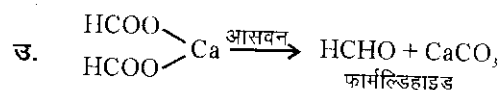
उ.



प्र.36. क्या होता है जब कैल्शियम ऐसीटेट को शुष्क आसवित करते हैं।

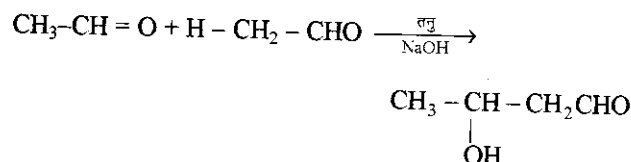


प्र.37. क्या होता है जब कैल्शियम फॉर्मेट को शुष्क आसवित करते हैं।



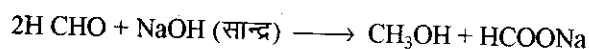
प्र.38. क्या होता है जब ऐसीटैलिहाइड को तनु NaOH से अभिकृत करते हैं।

उ. Aldol प्राप्त होता है।



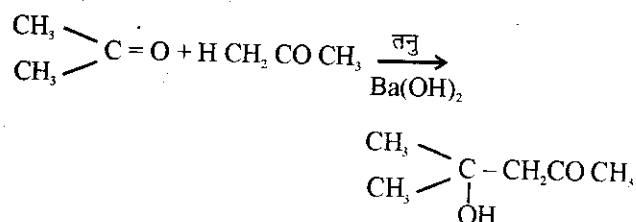
प्र.39. क्या होता है जब फॉर्मलिहाइड को सान्द्र NaOH से अभिकृत करते हैं।

उ. CH_3OH एवं HCOONa प्राप्त होते हैं।

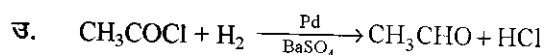


प्र.40. क्या होता है जब ऐसीटोन को तनु Ba(OH)_2 से अभिकृत करते हैं।

उ. Diacetone alcohol बनता है।



प्र.41. रोजेनमुण्ड अभिक्रिया की रासायनिक अभिक्रिया दीजिये।



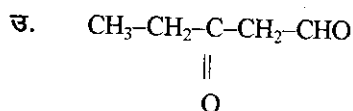
प्र.42. टॉलन अभिकर्मक क्या होता है?

उ. सिल्वर नाइट्रेट का अमोनिकल विलयन

प्र.43. फेहलिंग विलयन क्या होता है?

उ. CuSO_4 का क्षारीय विलयन + सोडियम पोटेशियम टारटरेट विलयन का मिश्रण।

प्र.44. 3-Oxopentanal की संरचना बनाइये।

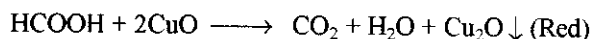
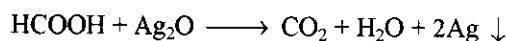


प्र.45. फॉर्मेलीन विलयन कैसे प्राप्त करेंगे?

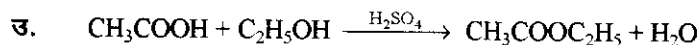
उ. मेथेनल का 40% जलीय विलयन-फॉर्मेलीन विलयन कहलाता है।

प्र.46. एक रासायनिक अभिक्रिया लिखिये जिसमें फॉर्मिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल से भिन्न हो।

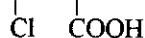
उ. फॉर्मिक अम्ल टॉलन अभिकर्मक व फेहलिंग विलयन को अपचयित करता है, ऐसीटिक अम्ल नहीं करता।



प्र.47. फिशर ऐस्टरीकरण अभिक्रिया के लिये रासायनिक समीकरण दीजिये।

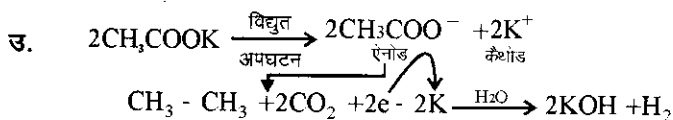


प्र.48. $\text{CH}_3 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ का IUPAC में नाम दीजिये।

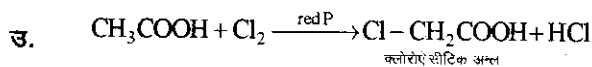


उ. 3-Chloro-2-methylbutanoic acid

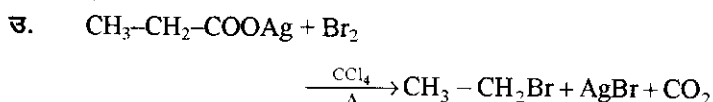
प्र.49. कोलवे की विद्युत अपघटनी अभिक्रिया की रासायनिक समीकरण दीजिए।



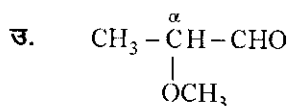
प्र.50. हैल-व्होलाड-जेलिंस्की अभिक्रिया की रासायनिक अभिक्रिया दीजिये।



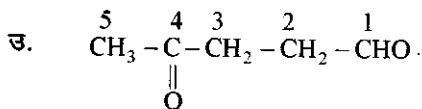
प्र.51. हुन्सडीकर अभिक्रिया की रासायनिक अभिक्रिया दीजिये।



प्र.52. α -Methoxy propionaldehyde की संरचना बनाइये।

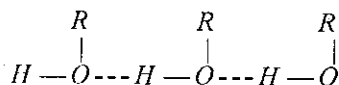


प्र.53. 4-Oxopentanal की संरचना बनाइये।



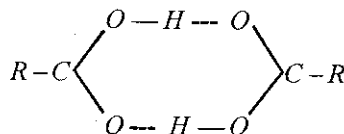
प्र.54. ऐल्डिहाइड/कीटोन के क्वथनांक ऐल्कोहॉल से कम होते हैं। क्यों?

उ. ऐल्कोहॉल में अतिरिक्त अन्तर-आण्विक हाइड्रोजन आबन्धन के कारण, ऐल्कोहॉल का क्वथनांक ऐल्डिहाइड/कीटोन से अधिक होते हैं।

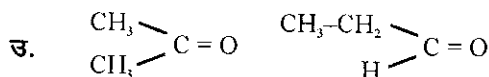


प्र.55. ऐल्डिहाइड/कीटोन के क्वथनांक कार्बोक्सिलिक अम्लों से कम होते हैं। क्यों?

उ. कार्बोक्सिलिक अम्लों में अतिरिक्त अन्तर-आण्विक हाइड्रोजन आबन्धन व द्विक बनने के कारण, अम्लों का क्वथनांक ऐल्डिहाइड/कीटोन से अधिक होते हैं।



प्र.56. कीटोन समावयवी ऐल्डिहाइड से अधिक ध्रुवीय होते हैं। क्यों?



कीटोन में उपस्थित दो ऐल्किल समूह के +I प्रभाव के कारण कार्बोनिल समूह के C पर e का घनत्व उच्च हो जाता है जिससे C की वैद्युतऋणता ऐल्डिहाइड के C से कम हो जाती है अतः C व Oxy की विद्युतऋणता में अन्तर, Aldehyde से अधिक हो जाने के कारण कीटोन में ध्रुवीय गुण अपने समावयवी ऐल्डिहाइड से अधिक होता है।

प्र.57. कीटोन के क्वथनांक समावयवी ऐल्डिहाइड से अधिक होते हैं। क्यों?

उ. कीटोन में ध्रुवीय गुण ऐल्डिहाइड से अधिक होने के कारण कीटोन के क्वथनांक समावयवी ऐल्डिहाइड से अधिक होते हैं।

प्र.58. ऐल्डिहाइड के क्वथनांक ऐल्केन्स/ऐल्कीन्स से अधिक होते हैं। क्यों?

उ. ऐल्डिहाइड्स ध्रुवीय यौगिक होने के कारण [Alkanes/Alkene अध्रुवीय हैं] ऐल्डिहाइड के क्वथनांक Alkane/Alkenes से अधिक होते हैं।

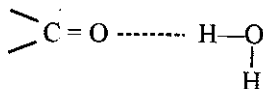
प्र.59. कार्बोनिल यौगिक, ऐल्कोहॉल से अधिक ध्रुवीय होते हैं। क्यों?

उ. $\text{>C} = \text{O}$ कार्बोनिल समूह में उपस्थित पाई बन्ध दुर्बल होता है अतः π electron युग्म आसानी से ऑक्सीजन परमाणु की ओर आसानी से स्थानान्तरित होकर अधिक ध्रुवीय हो जाते हैं।



प्र.60. ऐल्डिहाइड एवं कीटोन जल में विलेय होते हैं। क्यों?

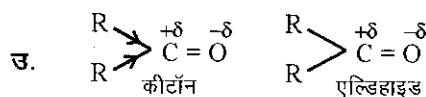
उ. ऐल्डिहाइड्स एवं कीटोन की जल में विलेयता इनकी जल के साथ हाइड्रोजन आबन्धन बनने के कारण होती है।



प्र.61. कार्बोनिल यौगिकों की जल में विलेयता अणुभार बढ़ने पर घटती है। क्यों?

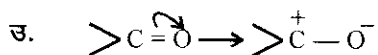
उ. अणुभार बढ़ने पर ऐल्किल शृंखला की जल विरागी प्रवृत्ति बढ़ती है। अतः विलेयता घटती है।

प्र.62. कीटोन, ऐल्डिहाइड की तुलना में कम सक्रिय होते हैं। क्यों?



कीटोन में दो ऐल्किल समूहों के +I प्रभाव के कारण कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धन आवेश कम हो जाने के कारण ये नाभिकस्नेही के आक्रमण को कम कर देते हैं। अतः कीटोन, ऐल्डिहाइड की तुलना में कम सक्रिय होते हैं।

प्र.63. ऐल्डिहाइड तथा कीटोन नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं। क्यों?

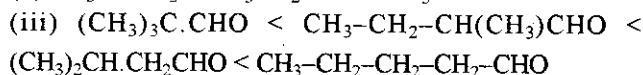
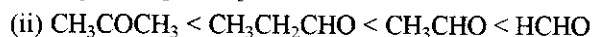
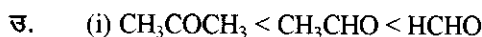
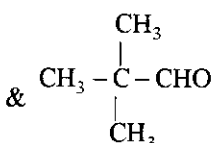
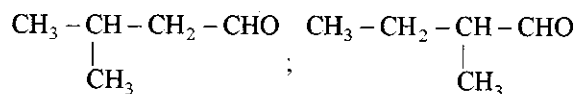
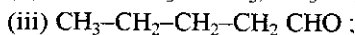
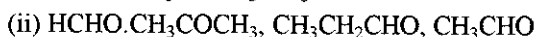


ऐल्डिहाइड एवं कीटोन में कार्बोनिल समूह ध्रुवीय प्रकृति का होने के कारण, C धन आवेशित व ऑक्सीजन ऋण आवेशित हो जाता है। C धन आवेशित होने के कारण यह नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ देते हैं।

प्र.64. कीटोन नाभिकस्नेही के प्रति ऐल्डिहाइडस से कम क्रियाशील होते हैं। क्यों?

उ. उ. 9 देखें।

प्र.65. नाभिकरागी योग के सापेक्ष निम्नलिखित को क्रियाशीलता के बढ़ते क्रम में लिखिये—



प्र.66. फॉर्मैल्डिहाइड केनिजारो अभिक्रिया देता है लेकिन ऐसीटैल्डिहाइड नहीं।

उ. फॉर्मैल्डिहाइड में α -H परमाणु अनुपस्थित होने के कारण कैनिजारो अभिक्रिया देता है।

ऐसीटैल्डिहाइड में α -H परमाणु उपस्थित होने के कारण कैनिजारो अभिक्रिया नहीं देते।

प्र.67. बेन्जैल्डिहाइड, ऐसीटैल्डिहाइड की तुलना में नाभिकरागी योगात्मक अभिक्रियाओं के सापेक्ष कम क्रियाशील हैं। क्यों?

उ. बेन्जैल्डिहाइड में बेन्जीन वलय इलेक्ट्रॉन दाता अनुनादी प्रभाव के

कारण, कार्बोनिल समूह के कार्बन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है अतः धन आवेश की मात्रा कम हो जाती है अतः बेन्जैल्डिहाइड, ऐसीटैल्डिहाइड की अपेक्षा कम क्रियाशील है।

प्र.68. ऐसीटैल्डिहाइड ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया देता है जबकि फॉर्मैल्डिहाइड नहीं देता।

उ. ऐसीटैल्डिहाइड में α -H परमाणु उपस्थित होने के कारण ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया प्रदर्शित करता है।

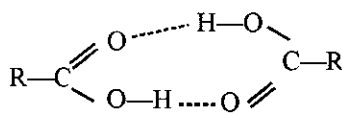
फॉर्मैल्डिहाइड में α -H परमाणु अनुपस्थित होने के कारण यह ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करते।

प्र.69. ऐरोमैटिक अम्लों के गलनांक व क्वथनांक तुलनात्मक अणुभार वाले ऐलिफैटिक अम्लों से सामान्यतः उच्च होते हैं।

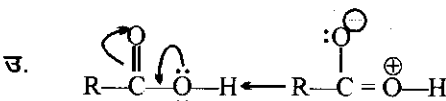
उ. ऐरोमैटिक यौगिकों में समतलीय वलय संरचना उपस्थित होती है। अतः ये क्रिस्टल जालक में निविड संकुलित हो जाते हैं जबकि ऐलिफैटिक अम्लों की संरचना टेढ़ी-मेढ़ी (Zig-zag) होने के कारण ये क्रिस्टल जालक में निविड संकुलित नहीं हो पाते, अतः ऐरोमैटिक अम्लों के क्वथनांक एवं गलनांक ऐलिफैटिक अम्लों से उच्च होते हैं।

प्र.70. कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्वथनांक समान अणुभार वाले ऐल्कोहॉल से अधिक होते हैं क्यों-Propan-1-ol का क्वथनांक CH_3COOH से कम होता है।

उ. कार्बोक्सिलिक अम्लों में ध्रुवता ऐल्कोहॉल से अधिक होती है एवं कार्बोक्सिलिक अम्लों में चक्रीय डायमर बनाने के कारण, अम्लों के क्वथनांक ऐल्कोहॉल से अधिक होते हैं।

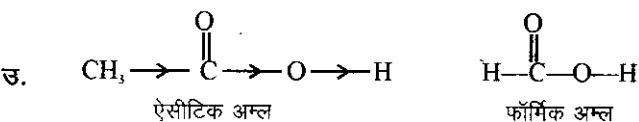


प्र.71. कार्बोक्सिलिक अम्ल कार्बोनिल यौगिकों के गुण प्रदर्शित नहीं करते हैं। क्यों?



कार्बोक्सिलिक अम्लों में अनुनाद के कारण C व Oxygen के मध्य शुद्ध द्विबन्ध अनुपस्थित हो जाता है अतः C व Oxygen के मध्य शुद्ध द्विबन्ध अनुपस्थित होने के कारण ये कार्बोनिल यौगिकों के गुण प्रदर्शित नहीं करते।

प्र.72. ऐसीटिक अम्ल, फॉर्मिक अम्ल से दुर्बल होता है, क्यों,



ऐसीटिक अम्ल में CH_3 समूह के +I प्रभाव के कारण O-H बन्ध के बन्धित इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन से दूर हो जाते हैं अतः H पर धन

आवेश की मात्रा कम हो जाती है। अतः H^+ बनने की प्रवृत्ति ऐसीटिक अम्ल में फॉर्मिक अम्ल से कम होती है अतः ऐसीटिक अम्ल, फॉर्मिक अम्ल से दुर्बल होता है।

प्र. 73. क्लोरोऐसीटिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल से प्रबल होता है। क्यों?

उ. क्लोरोऐसीटिक अम्ल में Cl के $-I$ प्रभाव के कारण, O-H बन्ध के बन्धित इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन के अधिक निकट आ जाते हैं अतः H पर धन आवेश की मात्रा बढ़ जाती है अतः H^+ बनाने की प्रवृत्ति बढ़ जाने के कारण क्लोरोऐसीटिक अम्ल प्रबल अम्लीय होता है। जबकि ऐसीटिक अम्ल में CH_3 समूह के $+I$ प्रभाव के कारण H पर धन आवेश की मात्रा कम हो जाती है अतः H^+ बनने की प्रवृत्ति कम हो जाती है।

प्र. 74. डाइक्लोरोऐथेनाइक अम्ल की तुलना में मोनोक्लोरो ऐथेनाइक अम्ल का pK_a मान उच्च क्यों है?

उ. मोनोक्लोरो ऐथेनाइक अम्ल में एक Cl परमाणु है जिसका

$-I$ प्रभाव है, $(ClCH_2COOH)$

जबकि डाइक्लोरो ऐथेनाइक अम्ल में दो Cl परमाणु हैं। परिणामस्वरूप मोनोक्लोरो ऐथेनाइक अम्ल से प्रोटोन का मुक्त होना कठिन है। अतः डाइक्लोरो ऐथेनाइक अम्ल (1.26) की तुलना में मोनोक्लोरोऐथेनाइक अम्ल (2.87) का pK_a मान उच्च है। और यह दुर्बल अम्ल है।

प्र. 75. कार्बोक्सिलिक अम्ल पाँच या कम कार्बन परमाणुओं के साथ जल में विलेय है। जबकि उच्च अम्ल जल में अविलेय है। समझाइये।

उ. जल में कार्बोक्सिलिक अम्ल की विलेयता ध्रुवक $COOH$ समूह के कारण होती है जिसमें हाइड्रोजन बन्ध सम्मिलित होता है जबकि अध्रुवक ऐल्किल समूह द्रवविरोधी प्रवृत्ति का होता है। इसकी प्रवृत्ति विपरीत होती है। जैसे ही समूह का आकार बढ़ता है, हाइड्रोजन बन्ध का अस्तित्व जल के साथ घटता है तथा ऐसे जल में विलेयता घटती है।