3. कीटीन 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।

12.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल (Carboxylic Acid)

कार्बनिक यौगिक जिनमें -COOH क्रियात्मक समूह उपस्थित होता है, कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते है। ये हाइड्रोकार्बन के कार्बोक्सिल व्युत्पन्न हैं जिनमें किसी हाइड्रोकार्बन श्रृंखला के एक या एक से अधिक हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन कार्बोक्सिलिक समूह से कर दिया गया है। इनका सामान्य सूत्र $C_n H_{2n} O_2$ होता है। –COOH समूह की उपस्थिति दर्शाने के लिए सामान्य सूत्र को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता है– C_nH_{2n+1} COOH या R–COOH।

कार्बोक्सिलिक समूह $(-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-H)$ की संरचना देखने से यह प्रतीत होता है कि यह दो समूहों $-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-$ या कार्बोनिल समूह तथा –OH या ऐल्कोहॉलिक समूह के संयोग से बना है किन्तु यह कार्बोनिल तथा हाइड्रॉक्सिल दोनों समूहों के गुणधर्म प्रदर्शित नहीं करता है।

कार्बोक्सिलिक अम्लों को उनके संरचना सूत्र में उपस्थित कार्बोक्सिलिक समूहों की संख्या के आधार पर मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल, डाई कार्बोक्सिलिक अम्ल, ट्राईकार्बोक्सिलिक अम्ल आदि में वर्गीकृत किया जाता है। जैसे कि–

मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल	डाईकार्बोक्सिलिक अम्ल	ट्राईकार्बोक्सिलिक अम्ल
CH_3-COOH	CH_2-COOH $\vert$ CH_2-COOH	CH_2-COOH $\vert$ $CH-COOH$ $\vert$ CH_2-COOH

ऐलिफैटिक संरचना वाले मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों को वसीय अम्ल कहते हैं क्योंकि इनके उच्च सदस्य जैसे–पामिटिक अम्ल ($C_{15}H_{31}COOH$), स्टीयरिक अम्ल ($C_{17}H_{35}COOH$) वसा के मुख्य घटक है।

12.2.1 नाम पद्धति (Nomenclature)–

कार्बोक्सिलिक अम्ल सामान्यतया उनके रूढ़ नामों से ही जाने जाते है। ये रूढ़ नाम, अम्ल जिस प्राकृतिक स्त्रोत से प्राप्त होते है उनके लेटिन या ग्रीक नामों के आधार पर दिये गये है। अंग्रेजी में लिखे इनके नाम अंत में "इक अम्ल" लिखते है।

उदाहरण–

(i) फॉर्मिक अम्ल (HCOOH) : इसे सर्वप्रथम लाल चींटियों के आसवन से प्राप्त किया गया था। लेटिन भाषा में चींटियों को फॉर्मिका कहते है।

(ii) ऐसीटिक अम्ल (CH_3OOH) : इसे सिरके से प्राप्त किया गया था। लेटिन भाषा में सिरके को ऐसीटम कहते हैं।

(iii) ब्यूटेरिक अम्ल (CH_3-CH_2-CH_2-COOH) : इसे विकृतगंधी मक्खन से प्राप्त किया गया था। लेटिन भाषा में मक्खन को ब्यूटिरम कहते है।

(iv) प्रोपियोनिक अम्ल (C_2H_5COOH) : यह प्रोटोन–पिऑन शब्द से बना है। ग्रीक भाषा में प्रोटॉन = पहला, पिऑन = वसा होता है।

(v) वेलरिक अम्ल (C_4H_9COOH) : इसे वेलरियन पौधे की जड़ से प्राप्त किया गया था, अतः वेलरिक एसिड कहते हैं।

श्रृंखला में उपस्थित अन्य प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षर $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ आदि से दर्शाते है। -COOH समूह से जुड़े कार्बन को α-कार्बन कहते है। इसके आगे β, γ.... आदि।

उदाहरण–

$$Cl\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H_2COOH$$

β–क्लोरो प्रोपिऑनिक अम्ल

(II) IUPAC नामकरण :

IUPAC नाम पद्धति में ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों को ऐल्केनाइक अम्ल कहते है। कार्बन श्रृंखला में कार्बोक्सिलिक समूह के कार्बन सहित कुल कार्बन परमाणुओं के संगत ऐल्केन के अंग्रेजी में लिखे नाम के अन्त में (-e) हटा कर ओइक (-oic) अम्ल जोड़ दिया जाता है।

प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्लों में सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला का चयन करते है, जिसमें कार्बोक्सिलिक समूह शामिल हो तथा श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से करते है कि कार्बोक्सिलिक समूह के कार्बन को न्यूनतम संख्या (1) मिले। प्रतिस्थापियों को उनके नामांक के साथ वर्णाक्षर क्रम में मूल ऐल्केन नाम के आगे पूर्व लग्न के रूप में लिखते है। अंत में ओइक अम्ल अनुलग्न लगाते है। **उदाहरण–**

$$\overset{5}{H_3C} - \overset{4}{\underset{|}{C}H} - \overset{3}{\underset{|}{C}H} - \overset{2}{C}H_2 - \overset{1}{C}OOH$$
$$\quad CH_3 \quad CH_3$$

3,4–डाई मेथिल पेन्टेनोइक अम्ल

एक से अधिक कार्बोक्सिलिक समूह युक्त यौगिकों का नाम लिखने के लिए संगत ऐल्केन के अंग्रेजी में लिखे नाम के अन्त में e वैसा ही रहता है। कार्बोक्सिल समूहों की संख्या डाई, ट्राई इत्यादि को ओइक शब्द से पहले लिखकर इंगित की जाती है। –COOH समूह की स्थिति उसके आगे अरेबिक संख्या में दर्शायी जाती है।

कुछ प्रमुख कार्बोक्सिलिक अम्लों के नाम व संरचना :

संरचना	सामान्य नाम	IUPAC नाम
HCOOH	फॉर्मिक अम्ल	मेथेनॉइक अम्ल
CH_3-COOH	ऐसीटिक अम्ल	एथेनॉइक अम्ल
CH_3-CH_2-COOH	प्रोपिओनिक अम्ल	प्रोपेनॉइक अम्ल
CH_3-CH_2-CH_2-COOH	ब्युटिरिक अम्ल	ब्युटेनोइक अम्ल
$(CH_3)_2$CH COOH	आइसोब्युटिरिक अम्ल	2–मेथिल प्रोपेनॉइक अम्ल
HOOC-COOH	ऑक्सेलिक अम्ल	ऐथेन डाईओइक अम्ल
HOOC-CH_2-COOH	मेलोनिक अम्ल	प्रोपेनडाई ओइक अम्ल
HOOC-CH_2-CH_2-COOH	सक्सिनिक अम्ल	ब्युटेनडाईओइक अम्ल
HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH	ग्लूटेरिक अम्ल	पेन्टेनडाईओइक अम्ल
HOOC-$(CH_2)_4$-COOH	एडिपिक अम्ल	हेक्सेनडाईओइक अम्ल
HOOC-CH_2-CH-(COOH)-CH_2-COOH	–	प्रोपेन–1, 2, 3 ट्राईकार्बोक्सिलिक अम्ल
$H_3C - \overset{Br}{\overset{\vert}{C}H} - \underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}H} - COOH$	–	3–ब्रोमो–2–मेथिल ब्यूटेनॉइक अम्ल

12.2.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाने की विधियाँ :

(Formation methods of carboxyllic acid)

1. ऐल्केन नाइट्राइल के जल अपघटन से : ऐल्केन नाइट्राइल का अम्लीय या क्षारीय जल अपघटन करने पर ऐल्केनॉइक अम्ल प्राप्त होते है।

$$R - C \equiv N + 2H_2O \xrightarrow[\overline{O}H]{H^+/} R - COOH + NH_3$$

अभिक्रिया के प्रारंभिक पदार्थ ऐल्केन नाइट्राइल को ऐल्किल हैलाइड की ऐल्कोहॉलिक पोटेशियम सायनाइड से अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है।

$$\underset{\text{ऐल्किल हैलाइड}}{R - X} + KCN \longrightarrow \underset{\text{ऐल्केन नाइट्राइल}}{R - CN}$$

2. प्राथमिक ऐल्कोहॉल अथवा ऐल्डिहाइड के ऑक्सीकरण से : प्राथमिक ऐल्कोहॉल या ऐल्डिहाइड का अम्लीय पोटेशियम डाइक्रोमेट (acidic $K_2Cr_2O_7$) / पोटेशियम परमैग्नेट ($KMnO_4$) द्वारा ऑक्सीकरण करने पर ऐल्केनॉइक अम्ल प्राप्त होते है।

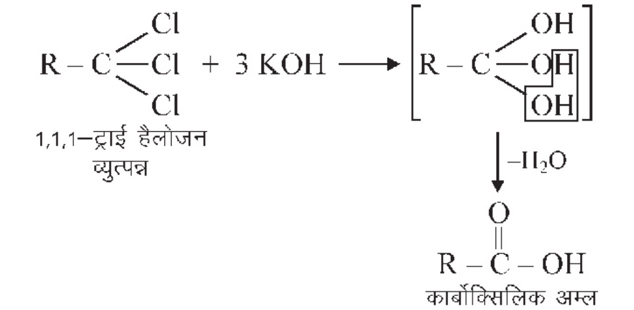
$$\underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{R - CH_2 - OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R - CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{कार्बोक्सिलिक अम्ल}}{R - COOH}$$

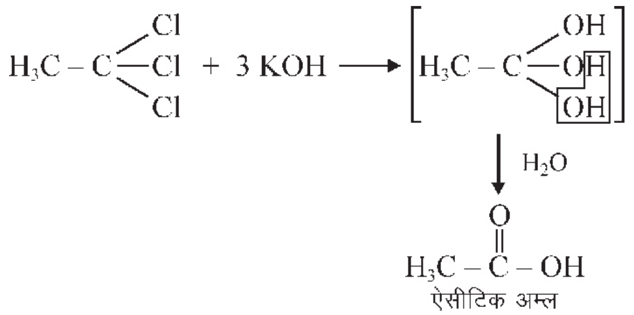
$$\underset{\text{मेथेनॉल}}{CH_3 - OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{फॉर्मेल्डिहाइड}}{H - CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{HCOOH}$$

$$\underset{\text{ऐथेनॉल}}{CH_3 - CH_2 - OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ऐसीटेल्डिहाइड}}{CH_3 - CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

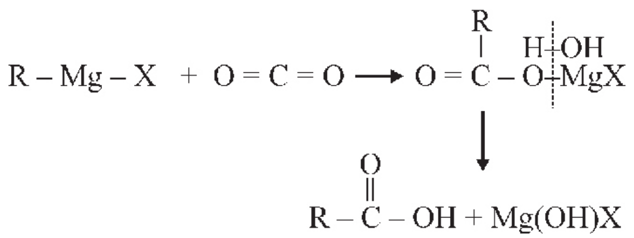
3. 1, 1, 1–ट्राई हैलोजन व्युत्पन्नों के जल अपघटन से : 1, 1, 1–ट्राई हैलोजन व्युत्पन्नों का क्षारीय जल

अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल कहते है।





4. **ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा :** ग्रीन्यार अभिकर्मक की कार्बनडाई ऑक्साइड से अभिक्रिया करने पर प्राप्त योगोत्पाद का जल अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते है।



5. **अम्ल व्युत्पन्नों के जल अपघटन से :**

(i) **एस्टर से :** एस्टर का तनु खनिज अम्ल द्वारा जल अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते है।

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR^1 + H-O-H \xrightarrow{H^+} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + R^1-OH$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + H-O-H \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + C_2H_5-OH$$

(ii) **ऐल्केनोयल हैलाइड से :** ऐल्केनोयल क्लोराइड का क्षारीय या अम्लीय जल अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते हैं।

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + H-O-H \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H + HCl$$

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + H-O-H \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H + HCl$$

(iii) **ऐल्केनोइक एनहाइड्राइड से :** ऐल्केनोइक एनहाइड्राइड का जब जल अपघटन किया जाता है, ऐल्केनोइक अम्ल के दो अणु प्राप्त होते है।

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \xrightarrow{H-O-H} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \xrightarrow{H-O-H} H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + H-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

(iv) **ऐल्केननैमाइड से :** तनु HCl की उपस्थिति में ऐल्केनैमाइड जल अपघटित होकर ऐल्केनोइक अम्ल देते हैं।

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H-O-H \xrightarrow[H^+]{\text{तनु HCl}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H + NH_3$$

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H-O-H \xrightarrow{\text{तनु HCl}} H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H + NH_3$$

12.2.3 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

(i) **भौतिक अवस्था :** C_{10} तक के ऐल्केनोइक अम्ल रंगहीन द्रव है। इससे उच्च सदस्य मोम के समान रंगहीन ठोस पदार्थ है।

(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 ऐल्केनोइक अम्ल गंधहीन होते है।

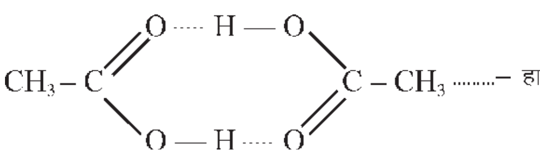
(iii) **विलेयता :** ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों के प्रथम चार सदस्य पानी में विलेय होते है। पेन्टेनॉइक अम्ल व हैक्सेनोइक अम्ल पानी में आंशिक विलेय होते है। इससे आगे के सदस्य जल में अघुलनशील है, क्योंकि अणुभार बढ़ने के साथ–साथ हाइड्रोकार्बन भाग बढ़ता जाता है जो –COOH समूह की ध्रुवीय प्रभाव की तीव्रता को कम कर देता है। सभी ऐल्केनोइक अम्ल कार्बनिक विलायक जैसे– ऐथेनॉल, ईथर, बेन्जीन, कार्बनटेट्रा क्लोराइड में विलेय है। जल में कार्बोक्सिलिक अम्लों की विलेयता हाइड्रोजन आबन्ध बनाने के कारण है।

(iv) **क्वथनांक :** ऐल्केनोइक अम्लो के क्वथनांक उच्च होते है। जैसे–जैसे अणुभार में वृद्धि होती है इनके क्वथनांक भी बढ़ते है। कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्वथनांक समान अणुभार वाले ऐल्केन, ईथर व ऐल्कोहॉल से अधिक होते है।

ईथर ≅ ऐल्केन < ऐल्कोहॉल < कार्बोक्सलिक अम्ल

यौगिक	CH_3COOH	$CH_3CH_2CH_2OH$	CH_3-CH_2-CH_2-CH_3
	ऐसीटिक अम्ल	प्रोपेनॉल	ब्यूटेन
अणुभार	60	60	60
क्वथनांक (K)	391 K	370 K	309 K

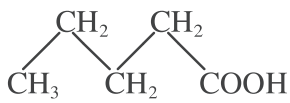
अर्थात् कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणुओं के बीच अन्तर आण्विक हाइड्रोजन बन्ध, ऐल्कोहॉल के अणुओं के बीच H– आबन्धों से अधिक प्रबल होते है क्योंकि अम्ल में O – H आबन्ध के समीप कार्बोनिल समूह उपस्थित होता है इसलिए अम्ल का O – H बन्ध, ऐल्कोहॉल के O – H आबन्ध से अधिक ध्रुवित होता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणु में 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 है। उदाहरण के लिए ऐसीटिक ऐसिड में इसके दो अणु हाइड्रोजन आबन्ध द्वारा संगुणित होकर द्विलक बनाते है।



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।

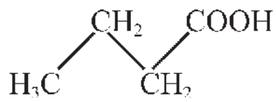
(v) **गलनांक :** ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल (C_{10} तक) के गलनांक के मान एक नियमित परिवर्तन दर्शाते है। वह कार्बोक्सिलिक अम्ल जिसमें सम संख्या में कार्बन परमाणु उपस्थित होते है का गलनांक कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु जिसमें विषम संख्या में कार्बन परमाणु उपस्थित होत है कि तुलना में अधिक होता है।

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



विषम कार्बन संख्या वाला कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु

अतः क्रिस्टल जालक में ये अणु भली–भांति समायोजित नहीं हो पाते व इनके अणुओं के बीच अन्तर आण्विक आकर्षण बल दुर्बल होते है। इनके विपरित वे कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु जिनमें सम संख्या में कार्बन परमाणु होते है, का कार्बोक्सिल समूह व सिरे का मेथिल समूह कार्बन श्रृंखला में विपरित दिशा में स्थित होते हैं अतः क्रिस्टल जालक में ये अणु भली–भांति समायोजित हो जाते हैं, इनके अणुओं के बीच अन्तर आण्विक आकर्षण बल प्रबल होते हैं परिणामस्वरूप इनके गलनांक उच्च होते है।



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 रासायनिक गुणधर्म (Chemical Properties)

ऐल्केनोइक अम्ल की संरचना में ऐल्किल समूह तथा कार्बोक्सिल समूह उपस्थित होते है। अतः इनकी रासायनिक अभिक्रियाओं को दो भागों में वर्गीकृत किया जा सकता है :

(I) ऐल्किल समूह की अभिक्रियाएं

(II) कार्बोक्सिलिक समूह $(-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH)$ की अभिक्रियाएं

(I) ऐल्किल समूह की अभिक्रियाएं : हैलोजनीकरण हेल–वोलार्ड जेलिंस्की अभिक्रिया : ऐसे कार्बोक्सिलिक अम्ल जिनमें α-हाइड्रोजन होता है, लाल फॉस्फोरस की अल्प मात्रा की उपस्थिति में क्लोरीन अथवा ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया करके α-हैलो कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते है। अभिक्रिया उच्च तापमान पर करवायी जाती है, निम्न ताप पर अभिक्रिया बहुत धीरे–धीरे होती है। लाल फॉस्फोरस कार्बोक्सिलिक अम्ल को ऑयल हैलाइड में बदल देता है जो अम्ल की तुलना में ज्यादा क्रियाशील होते है और इनका α- हैलोजनीकरण आसानी से हो जाता है। मेथेनोइक अम्ल में चूंकि α-हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता है अतः यह हैलवोलार्ड जेलिंसकी अभिक्रिया नहीं देता है।

$$R-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[X=Cl,\,Br]{P/X_2} R-\overset{\overset{X}{|}}{C}H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

$$\xrightarrow[X=Cl,\,Br]{P/X_2} R-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

हैलोजन आधिक्य में लेने पर सभी α-H परमाणु हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित हो जाते है।

(II) $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ समूह की रासायनिक अभिक्रियाएं :

(A) संपूर्ण कार्बोक्सिलिक समूह $(-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH)$ की अभिक्रिया:

(i) अपचयन : लाल फॉस्फोरस तथा HI द्वारा : ऐल्केनोइक अम्ल की लाल फॉस्फोरस तथा HI के साथ 433K ताप व उच्च दाब पर अभिक्रिया करवाने पर इनका ऐल्केन में अपचयन हो जाता है।

$$R-COOH+6HI \xrightarrow[433K]{\text{लाल P}} R-CH_3+3I_2+2H_2O$$

ऐल्केनोइक अम्ल का अपचयन लिथियम एल्यूमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) अथवा डाइबोरेन से कराने पर प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते है।

$$R-COOH+6HI \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2+OH+H_2O$$

(ii) विकार्बोक्सिलीकरण : कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवण को सोडालाइम (NaOH तथा CaO; 3: 1 का मिश्रण) के साथ गर्म करने पर हाइड्रोकार्बन बनते हैं। अभिक्रिया में कार्बन डाई ऑक्साइड गैस निकलती है अतः इसे विकार्बोक्सिलीकरण कहते है।

$$RCOONa+\underset{\text{सोडा लाइम}}{(NaOH+CaO)} \xrightarrow{\Delta} R-H+Na_2CO_3$$

कोल्बे वैद्युत अपघटन : कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्षार धातु लवणों के जलीय विलयन का वैद्युत अपघटन कराने पर विकार्बोक्सिलन होता है और हाइड्रोकार्बन बनते है। हाइड्रोकार्बन में कार्बन परमाणुओं की संख्या, अम्ल के ऐल्किल समूह में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या से दुगुनी होती है।

$$2CH_3COONa+2H_2O \xrightarrow{\text{विद्युत अपघटन}}$$
$$CH_3-CH_3+2CO_2+H_2+2NaOH$$

अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा होती है।

ऐनोड पर–

$$\underset{\text{ऐसीटेट आयन}}{2CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus}} \xrightarrow{-2e^-} \underset{\text{ऐसीटेट मुक्त मूलक}}{2CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\dot{\underset{..}{O}}:}$$
$$\downarrow$$
$$\underset{\text{मेथिल मुक्त मूलक}}{2\dot{C}H_3}+2CO_2\uparrow$$

$$H_3\dot{C}+\dot{C}H_3 \longrightarrow \underset{\text{ऐथेन}}{H_3C-CH_3}$$

कैथोड़ पर कैथोड पर हाइड्रोजन गैस मुक्त होती है।

$$2H^++2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$$

(iii) श्मिट अभिक्रिया : प्राथमिक ऐल्केन ऐमीन का बनना कार्बोक्सिलिक अम्ल हाइड्रेजोइक अम्ल N_3H से अभिक्रिया करके प्राथमिक ऐल्केन ऐमीन देते है जिनमें ऐल्केनोइक अम्ल की तुलना में एक हाइड्रोजन परमाणु कम होता है।

$$R-COOH+N_3H \xrightarrow{\text{तनु }H_2SO_4} R-NH_2+CO_2+N_2$$

(B) कार्बोक्सिलिक समूह के C–OH आबन्ध विदलन संबंधित अभिक्रिया :

(i) PCl_5, PCl_3 तथा $SOCl_2$ के साथ अभिक्रिया: ऑयल हैलाइड का निर्माण कार्बोक्सिलिक अम्ल की अभिक्रिया फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड (PCl_5), फॉस्फोरस ट्राई क्लोराइड (PCl_3) तथा थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$) के साथ कराने पर –OH समूह का प्रतिस्थापन क्लोरीन द्वारा हो जाता है।

$$R-COOH + PCl_5 \longrightarrow R\,COCl + POCl_3 + HCl$$

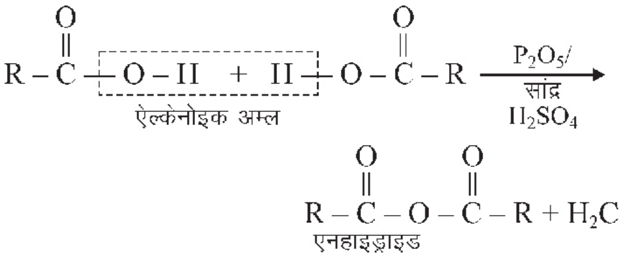
$$3R-COOH + PCl_3 \longrightarrow 3\,R\,COCl + H_3PO_3$$

$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow R\,COCl + SO_2 + HCl$$

(ii) एस्टरीकरण : कार्बोक्सिलिक अम्ल की अभिक्रिया खनिज अम्ल उत्प्रेरक (सल्फ्यूरिक अम्ल, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल) की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल से करवाने पर ऐल्किल ऐल्केनॉएट (ऐस्टर) बनते है। यह अभिक्रिया ऐस्टरीकरण कहलाती है।

$$\underset{\text{एल्केनोइक अम्ल}}{R-COOH} + \underset{\text{एल्कोहॉल}}{R^1-OH} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ऐस्टर}}{R-COOR^1} + H_2O$$

(iii) ऐल्केनोइक एनहाइड्राइड का बनना : कार्बोक्सिलिक अम्लों को सांद्र H_2SO_4 या P_2O_5 के साथ गर्म करने पर अम्ल के दो अणु से एक जल के अणु का विलोपन होकर एनहाइड्राइड बनते है।



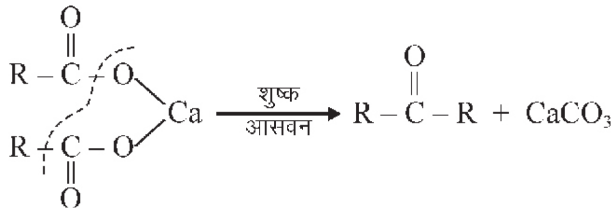
(iv) अमोनिया के साथ अभिक्रिया : ऐल्केनैमाइड का निर्माण : ऐल्केनोइक अम्ल की अभिक्रिया अमोनिया (NH_3) के साथ कराने पर अमोनियम लवण बनते है। लवण को उच्च ताप पर गर्म करने पर जल का एक अणु निकल जाता है और ऐमाइड बनते है।

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{अमोनियम लवण}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{-}{O}\overset{+}{N}H_4} \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} \underset{\text{ऐल्केनैमाइड}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2}$$

ऐल्केनैमाइड को P_2O_5 की उपस्थिति में गर्म करने पर एक अणु जल का निकल जाता है औ ऐल्केन नाइट्राइल बनते है।

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow[P_2O_5]{\Delta} \underset{\text{ऐल्केन नाइट्राइल}}{R-C\equiv N} + H_2O$$

(v) कार्बोनिल यौगिकों का बनना : ऐल्केनोइक अम्लों के कैल्शियम लवणों का शुष्क आवसवन करने पर कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होते है।



$$(HCOO)_2Ca \xrightarrow[\text{आसवन}]{\text{शुष्क}} HCHO + CaCO_3$$

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow[\text{आसवन}]{\text{शुष्क}} CH_3-CO-CH_3 + CaCO_3$$

$$(HCOO)_2Ca + (CH_3COO)_2Ca \xrightarrow[\text{आसवन}]{\text{शुष्क}} 2CH_3CHO + 2CaCO_3$$

III कार्बोक्सिल समूह $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H)$ के $-O{+}H$ आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं :

(i) धातुओं के साथ अभिक्रिया : कार्बोक्सिलिक अम्ल सक्रिय धातु जैसे Na, K, Mg, Ca, Zn आदि के साथ क्रिया कर लवण बनाते है और हाइड्रोजन गैस मुक्त करते है।

$$2RCOOH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{सोडियम कार्बोक्सिलेट}}{2RCOONa} + H_2$$

$$2RCOOH + Zn \longrightarrow \underset{\text{जिंक कार्बोक्सिलेट}}{(RCOO)_2Zn} + H_2$$

(ii) कार्बोनेट तथा बाईकार्बोनेट के साथ अभिक्रिया : कार्बोक्सिलिक अम्ल कार्बोनेट व हाइड्रोजन कार्बोनेट से अभिक्रिया कर कार्बन डाई ऑक्साइड गैस मुक्त करते है।

$$\underset{\text{ऐसीटिक ऐसिड}}{2CH_3COOH} + \underset{\text{सोडियम कार्बोनेट}}{Na_2CO_3} \longrightarrow \underset{\text{सोडियम ऐसीटेट}}{2CH_3COONa} + CO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{ऐसीटिक ऐसिड}}{CH_3COOH} + \underset{\text{सोडियम बाई कार्बोनेट}}{NaHCO_3} \longrightarrow \underset{\text{सोडियम ऐसीटेट}}{CH_3COONa} + H_2O + CO_2$$

(iii) क्षार के साथ अभिक्रिया : कार्बोक्सिलिक अम्ल क्षार के साथ अभिक्रिया करके लवण बनाते है।

$$R-COOH + \underset{\text{सोडियम हाइड्रॉक्साइड}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{सोडियम कार्बोक्सिलेट}}{RCOONa} + H_2O$$

$$R-COOH + \underset{\text{अमोनियम हाइड्रॉक्साइड}}{NH_4OH} \longrightarrow \underset{\text{अमोनियम कार्बोक्सिलेट}}{R-COONH_4} + H_2O$$

उपरोक्त तीनों अभिक्रियाएं कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लीय प्रकृति को प्रदर्शित करती है।

12.2.5 कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता (Acidity of Caroboxylic 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 है।

$$R-COOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम के अनुसार साम्यावस्था स्थिरांक K_{eq} होगा–

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][RCOO^-]}{[RCOOH][H_2O]}$$

$$K_{eq}[H_2O] = K_a \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

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 है।

सुविधा की दृष्टि से K_a के स्थान पर pKa मानों का उपयोग किया जाता है। साम्यावस्था स्थिरांक K_a के ऋणात्मक लघुगुणक को pKa कहते है।

$$pKa = -\log_{10}Ka$$

pKa का मान जितना कम होगा अम्ल उतना ही प्रबल होगा।

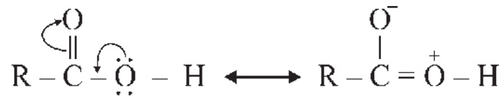
वसीय अम्ल दुर्बल अम्ल होते है। जैसे–जैसे अणुभार बढ़ता है अम्लीय प्रकृति घटती है।

	HCOOH >	CH_3COOH >	C_2H_5COOH
Ka(25ºC)	17.7×10^{-5}	1.75×10^{-5}	1.4×10^{-5}

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

कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता का कारण :

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



I II

संरचना (II) में O-H आबन्ध के ऑक्सीजन पर इलैक्ट्रॉन न्यूनता के कारण ऑक्सीजन O-H आबन्ध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है। O-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।

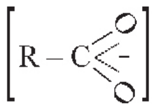
कार्बोक्सिलेट ऋणायन

III IV

कार्बोक्सिलेट ऋणायन में अनुनाद

कार्बोक्सिलिक अम्ल और कार्बोक्सिलेट ऋणायन दोनों ही अनुनाद द्वारा स्थायी होते है लेकिन कार्बोक्सिलेट ऋणायन की अनुनादी ऊर्जा अधिक होती है क्योंकि इसकी दोनों अनुनादी संरचनाएं III व IV तुल्य है तथा इन संरचनाओं में आवेश का पृथक्करण नहीं है। जबकि कार्बोक्सिलिक अम्ल की अनुनादी संरचनाएं I व II समतुल्य नहीं है 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 है और अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित

करते है। कार्बोक्सिलेट ऋणायन में ऑक्सीजन परमाणु का ऋणावेश ऑक्सीजन पर स्थानीकत न होकर दोनों ऑक्सीजन व कार्बन परमाणु पर विस्थानीकृत होता है। अनुनाद के कारण दोनों कार्बन–ऑक्सीजन लम्बाईयाँ समान हो जाती है। इसका मान C-O तथा C=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 अभिक्रियाएं जैसे–नाभिक स्नेही योगात्मक–विलोपन अभिक्रियाएं नहीं देते हैं।

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

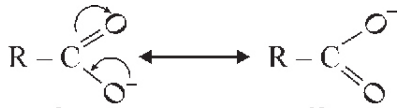
कार्बोक्सिलिक अम्ल व ऐल्कोहॉल दोनों में O – H समूह होता है, किन्तु कार्बोक्सिलिक अम्ल, कार्बोक्सिलेट ऋणायन के अनुनाद द्वारा स्थायीकरण के कारण प्रबल अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित करते है। इसके विपरित ऐल्कोहॉल तथा ऐल्कोक्साइड आयन दोनों में ही अनुनाद नहीं पाया जाता है।

$$\underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{R-\ddot{O}-H} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ऐल्कॉक्साइड आयन}}{R-\ddot{O}^-} + H_3O^+$$

ऐल्कोहॉल अणु में O-H बन्ध ऐल्किल समूह से जुड़ा है इसका धनात्मक प्रेरणिक प्रभाव (+I effect) होता है यह R-O बन्ध के इलैक्ट्रॉनों को ऑक्सीजन परमाणु की ओर धकेलता है इससे O-H आबन्ध की ध्रुवणता कम हो जाती है जो प्रोटोन को आसानी से मुक्त नहीं होने देती है। ऐल्कोहॉल द्वारा प्रोटॉन देने के बाद बना ऐल्कॉक्साइड 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।

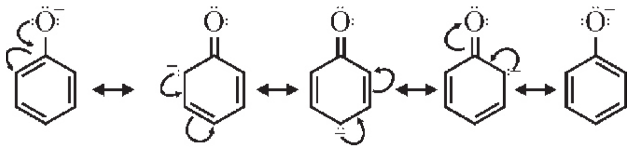
फिनॉल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल दोनों की अम्लीय प्रकृति होती है। फिनॉल ऐल्कोहॉल की अपेक्षा अधिक अम्लीय होते है। कार्बोक्सिलिक अम्ल का संयुग्मी या कार्बोक्सिलेट आयन दो समान अनुनादी संरचनाओं द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है एवं इसमें ऋणावेश अधिक विद्युत ऋणी ऑक्सीजन परमाणु पर स्थित होते है।

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$



I II

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



III IV V VI VII

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

कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लीय प्रकृति पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव :

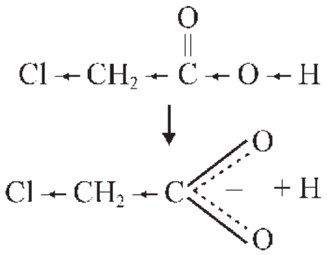
कार्बोक्सिलिक अम्ल के सूत्र में मुख्य क्रियात्मक समूह के अतिरिक्त अन्य प्रतिस्थापी की उपस्थिति अम्लीय प्रकृति को प्रभावित करती है। यदि प्रतिस्थापी की प्रकृति ऐसी है कि वह अम्ल के अणु से H^+ का निस्कासन को सरल बनाता है और H^+ निकलने के पश्चात् प्राप्त कार्बोक्सिलेट ऋणायन को अनुनाद या प्रेरणिक प्रभाव द्वारा स्थायी करता है तो ऐसे समूह की उपस्थिति कार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्लता बढ़ाती है। जैसे I प्रभाव वाले समूहों की उपस्थिति से अम्लता में वृद्धि होती है।

अम्लता बढ़ाने में इनकी प्रभाविकता का क्रम निम्न है।

$$\text{Phenyl} < I < Br < Cl < F < CN < NO_2 < CF_3$$

–I प्रभाव वाला समूह O-H आबन्ध से इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर खींचता है जिससे O-H आबन्ध में इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है और O-H आबन्ध दुर्बल होकर H^+ आसानी से मुक्त कर देता है साथ ही -I प्रभाव वाले समूह H^+ निकलने के बाद बने कार्बोक्सिलेट ऋणायन के ऋणात्मक आवेश को फैलाकर उसे भी स्थायी बनाते है।

उदाहरण : क्लोरोऐसीटिक अम्ल



क्लोरिन के -I प्रभाव से अम्लीयता में वृद्धि

Cl का -I प्रभाव से अम्लीयता में वृद्धि

हैलोजन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन आकर्षी प्रेरणिक प्रभाव (-I प्रभाव) का क्रम है–

$$F > Cl > Br > I$$

α-हैलो अम्लों की अम्लीयता का क्रम होगा :

$$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > I\,CH_2\,COOH$$

इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूहों की संख्या बढ़ने पर अम्लीयता भी बढ़ती है। उदाहरण :

$$Cl_3C\,COOH > Cl_2CH\,COOH > Cl\,CH_2\,COOH$$

प्रेरणिक प्रभाव की प्रभाविकता दूरी बढ़ने के साथ कम होती जाती है। -I प्रभाव वाले समूह की कार्बोक्सिल $(-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH)$ समूह से दूरी बढ़ने पर अम्लीयता कम होती जाती है। इस आधार पर α- क्लोरो, β- क्लोरो, γ- क्लोरो ब्यूटिरिक अम्ल की अम्लीयता का क्रम होगा–

$$CH_3-CH_2-\underset{|}{\overset{Cl}{CH}}\!-COOH > CH_3-\overset{Cl}{\underset{|}{CH}}\!-CH_2-COOH > \overset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_2COOH$$

यदि कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु में उपस्थित प्रतिस्थापी की प्रकृति ऐसी है कि वह H^+ आयन के निष्कासन को दुष्कर बनाता है और H^+ के निकलने के बाद बने कार्बोक्सिलेट ऋणायन को अस्थायी बनाता है तो अम्ल की अम्लीयता में कमी होती है। उदाहरण के लिए इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी सकूह (+I प्रेरणिक प्रभाव) की उपस्थिति से कार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्लीय प्रकृति घट जाती है। ऐल्किल समूहों के +I प्रभाव की प्रभाविकता का क्रम निम्न होता है :

$$CH_3- < CH_3CH_2- < (CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C-$$

इस आधार पर कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता का क्रम होगा–

$$\underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{H-COOH} > \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH} > \underset{\text{प्रोपिओनिक अम्ल}}{CH_3CH_2COOH} > \underset{\text{आइसोब्युटाइरिक अम्ल}}{(CH_3)_2CHCOOH} > \underset{\text{ट्राईमेथिल ऐसीटिक अम्ल}}{(CH_3)_3C.COOH}$$

फॉर्मिक अम्ल की अम्लता ऐसीटिक अम्ल से अधिक होती है।

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H \qquad H_3C \rightarrow \overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H$$

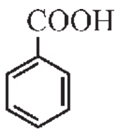
मेथिल समूह का +I प्रभाव

ऐसीटिक अम्ल में उपस्थित मेथिल समूह (CH_3) का +I प्रभाव होता है। यह O – H आबन्ध में इलैक्ट्रॉन धनत्व में वृद्धि करता है। जिससे H^+ का निकलना आसान नहीं होता है। साथ ही ऐसीटेट आयन में मेथिल समूह के इलेक्ट्रॉन दाता प्रभाव के कारण ऋणावेश का प्रसरण नहीं हो पाता। फलतः ऐसीटेट आयन का स्थायित्व कम हो जाता है।

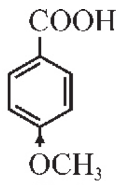
फेनिल समूह का इलेक्ट्रॉन आकर्षी (-I) प्रभाव होता है। यह सीधे कार्बोक्सिल समूह से जुड़ा होता है तो अम्लता बढ़ाता है।

फॉर्मिक अम्ल > बेन्जोइक अम्ल > ऐसीटिक अम्ल

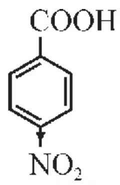
ऐरामेटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल में फेनिल वलय पर इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह (-I) की उपस्थिति में अम्लीयता बढ़ती है जबकि इलेक्ट्रॉन दाता समूह की उपस्थिति से अम्लीयता घटती है।



बेंजोइक अम्ल
(p^{Ka} – 4.19)



4–मेथॉक्सी
बेन्जोइक अम्ल
(p^{Ka} = 4.46)



4–नाइट्रोबेंजोइक
अम्ल
(p^{Ka} =3.41)

12.2.5 कार्बोक्सिलिक अम्लों का उपयोग (Applications of Carboxyllic acid)

[I] फॉर्मिक अम्ल (HCOOH) :

(i) प्रयोगशाला ने कार्बन मोनो ऑक्साइड बनाने में।

(ii) फलों को संरक्षित रखने के लिए।

(iii) कपड़ा रंगाई उद्योग में।

(iv) चमड़े की टेनिंग में

(v) लेटेक्स को स्कन्दित करने में।

(vi) जीवाणु नाशक औषधियाँ बनाने जैसे गठिया के इलाज में व पूर्तिरोधी के रूप में।

(vii) ऑक्सेलिक अम्ल बनाने में।

(viii) अपचायक के रूप में।

[II] ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH):

(i) प्रयोगशाला अभिकर्मक व विलायक के रूप में।

(ii) सिरके के रूप में घरेलू उपयोग, आधार के निर्माण में।

(iii) सेल्यूलॉज एस्टर एवं एस्टरों के निर्माण में।

(iv) विभिन्न कार्बनिक यौगिकों के निर्माण में जैसे–ऐसीटोन, ऐसीटिक एनहाइड्राइड, ऐसीटिल क्लोराइड, ऐसीटमाइड, एस्टर।

मुख्य बिन्दु

1. ऐल्डिहाइड व कीटोन, दोनों क्रियात्मक समावयवता प्रदर्शित करते है, इनमें कार्बोनिल समूह (>C = O) उपस्थित होता है। अतः ये कार्बोनिल यौगिक कहलाते है।
2. IUPAC पद्धति में ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड्स को ऐल्केनैल तथा कीटोन को ऐल्केनॉन कहते है।
3. ऐल्डिहाइड तथा कीटोन, में कार्बोनिल समूह के कारण पर्याप्त द्विध्रुव आघूर्ण होता है।
4. ओपेनॉर आक्सीकरण द्वारा द्वितीयक ऐल्कोहॉल को कीटोन में ऑक्सीकृत किया जाता है।
5. ऐल्केन नाइट्राइल से ऐल्डिहाइड बनाने की अभिक्रिया स्टीफेन अभिक्रिया कहलाती है।
6. ऐल्केनॉयल क्लोराइड के अपचयन से ऐल्डिहाइड का संश्लेषण रोजेनमुण्ड अपचयन कहलाता है।
7. ऐल्डिहाइड तथा कीटोन, में ध्रुवीय कार्बोनिल समूह की उपस्थिति के कारण इनके द्वारा दी जाने वाली प्रमुख अभिक्रिया नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया है।
8. कीटोन टॉलेन अभिकर्मक तथा फेंहलिग विलयन के साथ कोई अभिक्रिया नहीं करते है।
9. कार्बोनिल यौगिकों के α-H की अम्लीयता से संबंधित महत्वपूर्ण अभिक्रिया ऐल्डॉल संघनन है।
10. रोजनमुण्ड अपचयन द्वारा फॉर्मेल्डिहाइड नहीं बनाया जा सकता।

अभ्यासार्थ प्रश्न

बहुचयनात्मक प्रश्न :

1. कार्बोनिल यौगिकों के कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु में निम्न संकरण होता है–

   (अ) sp^2d (ब) sp^3
   (स) sp^2 (द) sp

2. स्टीफेन अभिक्रिया द्वारा 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

3. पेन्टेनॉन किस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करता है–

   (अ) श्रृंखला समावयवता
   (ब) स्थान समावयवता
   (स) क्रियात्मक समावयवता
   (द) उपर्युक्त सभी

4. 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

5. ऐसीटोन का अपचयन Mg-Hg करने पर बनता है–

   (अ) ऐल्डॉल (ब) प्रोपेन

(स) पिनेकॉल (द) प्रोपेनॉल

6. ऐल्डिहाइड व कीटोन क्रिया नहीं करते है –

(अ) सोडियम बाइसल्फाइड के साथ

(ब) फेनिल हाइड्रेजीन के साथ

(स) डाईहाइड्रोजन सोडियम फॉस्फेट के साथ

(द) सोमीकार्बेजाइड के साथ

7. जब ऐथैनल 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

8. रोजेनमुण्ड अपचयन द्वारा संश्लेषण नहीं किया जा सकता–

(अ) फॉर्मेल्डिहाइड

(ब) ऐसीटेल्डिहाइड

(स) ब्यूटेरैल्डिहाइड

(द) फॉमेल्डिहाइड तथा ऐसीटेल्डिहाइड

9. निम्न में से किसमें ऐल्डॉल संघनन होता है–

(अ) CH_3CH_2CHO

(ब) C_6H_5CHO

(स) $CH \equiv C.CHO$

(द) $CH_2 = \underset{\large Cl}{\underset{|}{C}}.CHO$

10. निम्न में से कौनसी विधि का प्रयोग कीटोन से हाइड्रोकार्बन में परिवर्तन में किया जाता है–

(अ) ऐल्डॉल संघनन

(ब) वुल्फ किशनर अपचयन

(स) कैनिजारो अभिक्रिया

(द) क्लीमेन्सन अपचयन

अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :

11. IUPAC नाम बताइए।

(अ) ऐसीटेल्डिहाइड

(ब) आइसोब्यूटेरैल्डिहाइड

12. IUPAC नाम बताइए।

(अ) मेथिल प्रोप्रिल कीटोन

(ब) ऐथिल मेथिल कीटोन

13. ओपेनॉर आक्सीकरण की क्या विशेषता है?

14. रोजेनमुण्ड अपचयन द्वारा फॉमेल्डिहाइड क्यों नहीं बना सकते?

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

16. निम्न को नाभिक स्नेही योग के घटते क्रम में लिखिए।
$CH_3CHO, CH_3COCH_3, HCHO, C_2H_5COCH_3$

17. टॉलेन अभिकर्मक क्या है?

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

लघुत्तरात्मक प्रश्न :

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

20. स्टीफैन अभिक्रिया तथा रोजेनमुण्ड अपचयन समझाइए।

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

22. निम्न समीकरणों को पूरा करके उत्पाद लिखिए–

(i) $CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{Cu/573K}$

(ii) $R - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - Cl + H_2 \xrightarrow{Pd/BaSO_4}$

23. मीरवाइन पोंडोर्फ वर्ले अपचयन क्या है? समझाइए।

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

25. फॉर्मेल्डिहाइड तथा ऐसीटेल्डिहाइड के व्यवसायिक महत्व को समझाइए।

26. कीटोन से पिनेकॉल कैसे प्राप्त करने की विधि लिखिए।

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

निबन्धात्मक प्रश्न :

28. ऐल्डिहाइड व कीटोन में क्या असमानताएं है? समझाइए।

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

30. ऐल्डिहाइड, कीटोन की तुलना में नाभिक स्नेही योगात्मक

अभिक्रियाओं के प्रति अधिक क्रियाशील कारण समझाइए।

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 विलिगर ऑक्सीकरण

(v) कैनिजारों अभिक्रिया

(vi) कोल्बे वैद्युत अपघटन

(vii) हुन्सडीकरण अभिक्रिया

सही उत्तर –

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

❑❑❑

13

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

नाइट्रोजन युक्त क्रियात्मक समूह वाले कार्बनिक यौगिक

कार्बनक यौगिकों में नाइट्रोजन एक महत्वपूर्ण तत्व है। मुख्य क्रियात्मक समूह जिनमें नाइट्रोजन उपस्थित होता है निम्नांकित है:–

क्रियात्मक समूह	संरचना
सायनाइड	$-C\equiv N$
आयसो सायनाइड	$-N\equiv C$
नाइट्रो	$-N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$ (–N, =O, →O)
नाइट्राइटो	$-O-N=O$
नाइट्रोसो	$-N=O$
प्राथमिक एमीन	$-\underset{\mid}{N}-H$ (नीचे H)
द्वितीयक एमीन	$-\underset{\mid}{N}-H$
तृतीयक एमीन	$-\underset{\mid}{N}-$
डाईएजोनियन लवण	$-N=N-X$

भाग अ

13.1 ऐमीन (Amine)

एमीन, अमोनिया के व्युत्पन्न कहलाते है। जब NH_3 के एक, दो या तीनो H-परमाणु एल्किल अथवा एरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित होते है।

$$NH_3 \xrightarrow[+R]{-H} RNH_2 \xrightarrow[+R]{-H} R_2NH \xrightarrow[+R]{-H} R_3N$$

अमोनिया अणु में एल्किल अथवा एरिल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर इन्हें प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) एमीन के रूप में वर्गीकृत किया जाता है।

$$H-\overset{H}{\overset{|}{N}}-H \qquad R-\overset{H}{\overset{|}{N}}-H$$

अमोनिया   प्राथमिक एमीन

$$R-\overset{R}{\overset{|}{N}}-H \qquad R-\overset{R}{\overset{|}{N}}-R$$

द्वितीयक एमीन   तृतीयक एमीन

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

उदाहरण–

$$\left[H-\underset{H}{\overset{H}{N}}-H\right]^+ X^- \qquad \left[R-\underset{R}{\overset{R}{N}}-R\right]^+ X^-$$

अमोनियम लवण   टेट्रा एल्किल अमोनियम लवण

$[(CH_3)_4N]^+Cl^-$
टेट्रा मेथिल अमोनियम क्लोराइड

$[(C_2H_5)_4N]^+I^-$
टेट्रा ऐथिल अमोनियम आयोडाइड

$[(C_6H_5)_4N]^+Br^-$
टेट्राफेनिल अमोनियम ब्रोमाइड

एलिफैटिक तथा ऐरोमेटिक ऐमीन

ऐमीन को दो भागों में वर्गीकृत कर सकते है। –

1. ऐलिफैटिक एमीन (Aliphatic amine)

एमीन जिसमें N-परमाणु, एल्किल समूह से सीधे बंधित हो एलिफैटिक एमीन कहलाते है।

उदाहरण :–

CH_3NH_2
मेथिल एमीन
(1°)

CH_3-NH (N पर CH_3)
डाईमेथिल एमीन
(2°)

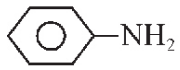
CH_3-N-CH_3 (N पर CH_3)
डाईमेथिल एमीन
(3°)

2. ऐरोमेटिक एमीन (Aromatic amine)

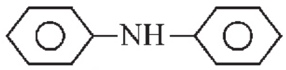
यह दो प्रकार के होते है:–

(अ) ऐरिल एमीन :– एमीन जिसमें N-परमाणु, एरिल समूह से सीधे बंधित हो ऐरोमैटिक एमीन कहलाते है।

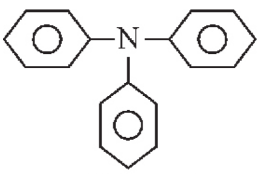
उदाहरण–



एनीलीन
(1°)

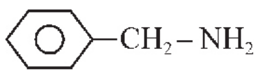


डाईफेनिल एमीन
(2°)

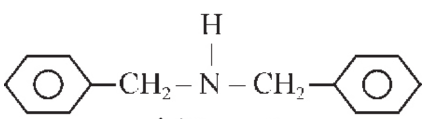


ट्राईफेनिल एमीन
(3°)

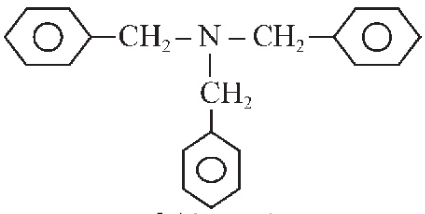
(ब) एरिल एल्किल एमीन– एमीन जिसमें N-परमाणु एरिल समूह की एल्किल शाखा से बंधित हो एरिल एल्किल कहलाते है।



बैंजिल एमीन
(1°)



डाई बैंजिल एमीन
(2°)



ट्राई बैंजिल एमीन
(3°)

13.1.1 एमीनो का नामकरण

(Nomenclature of Amines)-

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

उदाहरण –

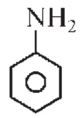
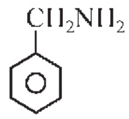
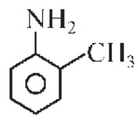
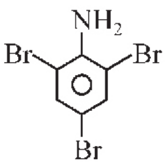
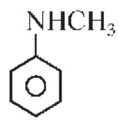
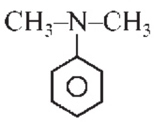
CH_3NH_2 मेथिल एमीन	$C_2H_5NH_2$ ऐथिल एमीन	$C_3H_7NH_2$ प्रोपिल एमीन
$(CH_3)(CH_3)NH$ डाई मेथिल एमीन	$(C_2H_5)(C_2H_5)NH$ डाई एथिल एमीन	$(C_2H_5)(CH_3)NH$ एथिल मेथिल एमीन

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

एमीन	सामान्य नाम	**IUPAC** नाम
CH_3NH_2	मेथिल एमीन	मेथेन एमीन
$CH_3CH_2NH_2$	एथिल एमीन	ऐथेन एमीन
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	n-प्रोपिल एमीन	प्रोपेन–1–एमीन
$CH_3-CH(CH_3)-NH_2$	आयसो प्रोपिल एमीन	प्रोपेन–2–एमीन
$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	हेक्सामेथिलीनडाई एमीन	हेक्सेन–1,6 डाई एमीन
$CH_3-NH-CH_3$	डाईमेथिल एमीन	N-मेथिलमेथेन एमीन
$CH_3CH_2NHCH_3$	एथिलमेथिल एमीन	N-मेथिलऐथेन एमीन
$CH_3-N(CH_3)-CH_3$	ट्राईमेथिल एमीन	N,N-डाईमेथिल ______
$C_2H_5-N(CH_3)-CH_3$	एथिल डाई मेथिल ____	N,N-डाईमेथिल ______
$C_2H_5-N(C_2H_5)-CH_2-CH_2-CH_3$	डाई एथिल n-प्रोपिल एमीन	N,N-डाईएथिल प्रोपेन–1–एमीन

ऐरोमैटिक एमीन में NH_2 समूह बैंजोन वलय से सीधे बंधित रहता है। जिसका सबसे सरल उदाहरण $C_6H_5NH_2$ है। इसे एनीलीन कहते है एवं बैंजीनऐमीन भी कहते है। अन्य ऐरोमैटिक एमीन बैंजीन एमीन के व्युत्पन्न है एवं अन्य समूहों की स्थिति को अंक द्वारा प्रदर्शित करते है।

कुछ ऐरोमैटिक एमीन के सामान्य एवं IUPAC नाम निम्नांकित हैः–

एमीन	समान्य नाम	IUPAC नाम
	ऐनीलीन	ऐनीलीन अथवा बेंजीनऐमीन
	बेंजिल ऐमीन	फेनिलमेथेन एमीन
	O-टालुइडीन	2–मेथिल बेंजीन एमीन
	2,4,6–ट्राईब्रोमो एनीलीन	2,4,6–ट्राईब्रोमो बैंजीन एनीलीन
	N-मेथिल एनीलीन	N-मेथिल बैंजीन एमीन
	N,N-डाई मेथिल एनीलीन	N,N-डाईमेथिल बैंजीन एमीन

13.1.2 एमीनो में समावयवता (isomerism in Amines)

एमीन निम्न प्रकार की समावयवता पदर्शित करते है–

(अ) श्रृंखला समावयवता (Chain isomerism)– एलिफैटिक एमीन जिनमें चार या चार से अधिक कार्बन हो श्रृंखला समावयवता प्रदर्शित करते है।

$C_4H_{11}N$–

$CH_3CH_2CH_2NH_2$
ब्युटेन–1–एमीन

$CH_3-CH-CH_2-NH_2$
|
CH_3
2–मेथिल प्रोपेन–1–एमीन
(आयसो ब्युटिल एमीन)

CH_3
|
CH_3-C-NH_2
|
CH_3
2–मेथिलप्रोपेन–2–एमीन
(नियो ब्युटिल एमीन)

(ब) स्थिति समावयवता (Position isomerism)– यह कार्बन श्रृंखला में $-NH_2$ समूह की विभिन्न स्थितियों के कारण होती है।

C_3H_9N– $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$
प्रोपेन–1–एमीन

$CH_3-CH-CH_3$
|
NH_2
प्रोपेन–2–एमीन

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

C_3H_9N –

$CH_3CH_2CH_2NH_2$
प्रोपेन–1–एमीन (1°)

$CH_3CH_2NH\ CH_3$
N-मेथिल ऐथेन एमीन (2°)

CH_3
|
CH_3-N-CH_3
N,N–डाई मेथिल मेथेन एमीन (3°)

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

$C_4H_{11}N$ –

$CH_3CH_2CH_2-NH-CH_3$
N-मेथिल प्रोपेन एमीन

$CH_3CH_2NH\ CH_2\ CH_3$
N-ऐथिल ऐथेन एमीन

$CH_3-CH\ NHCH_3$
|
CH_3
2–(N-मेथिल) प्रोपेन एमीन

13.1.3 एमीनो का विरचन (Preparation of amines)

1. ऐल्किल हैलाइडो से

(अ) अमोनीअपघटन द्वारा (हाफमान विधि)–373lk ताप पर सोल बंद नलिका में एल्किल हैलाइड एवं अमोनिया

के जलीय या एल्कोहालिक विलयन को गर्म करने पर तीनो प्रकार के एमीन प्राप्त होते है।

$$CH_3I + NH_3 \rightarrow \underset{\text{मेथिल एमीन (1°)}}{CH_3NH_2} + HI$$

$$CH_3-NH_2 + CH_3I \rightarrow \underset{\text{डाइमेथिल एमीन (2°)}}{CH_3NH-CH_3} + HI$$

$$CH_3-NH-CH_3 + CH_3I \rightarrow \underset{\text{टाईमेथिल एमीन}}{CH_3-\underset{|\atop CH_3}{N}-CH_3} + HI$$

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

$$(CH_3)_3\ddot{N} + CH_3I \rightarrow \underset{\text{टेट्रामेथिल अमोनियम आयोडाइड}}{[(CH_3)_4N]^+I^-}$$

हैलाइडो की एमीनों से क्रियाशीलता का क्रम निम्नांकित है–

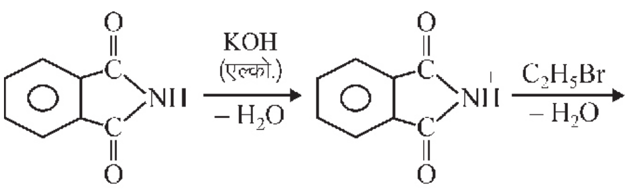
$$RI > RBr > RCl$$

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

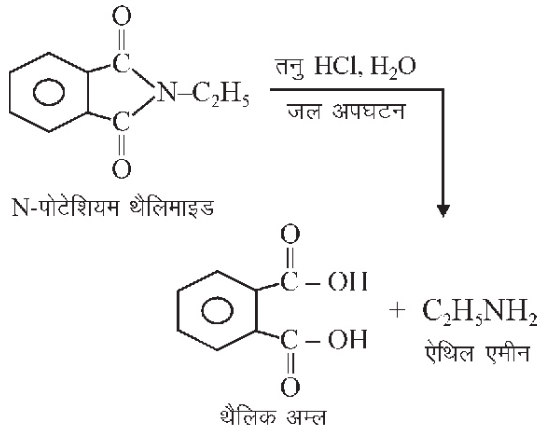
इस विधि में एमीनों का मिश्रण प्राप्त होता है परन्तु प्रयोगशाला में इन्हें पृथक करना सुविधाजनक नहीं हहै।

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

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



पोटेशियम थैलिमाइड



2. नाइट्राइल (सायनाइड) और आयसोनाइट्राइल (आयसो सायनाइड) का अपचयन

अपचायक उदाहरण H_2/रैनी Ni अथवा $LiAlH_4$ अथवा Na/C_2H_5OH की उपस्थिति में नाइट्राइलों के अपचयन पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते है।

$$\underset{\text{ऐथेन नाइट्राइल}}{CH_3CH} + 4[H] \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{ऐथेन एमीन}}{CH_3CH_2NH_2}$$

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

उपरोक्त समान विधि से अपचयन पर आयसोनाइट्राइल द्वारा द्वितीयक एमीन प्राप्त होते है।

$$\underset{\text{मैथेन आयसोनाइट्राइल}}{CH_3NC} + 4[H] \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{N–मेथिल मेथेन एमीन}}{CH_3NHCH_3}$$

3. एमाइडो से

(अ) **अपचयन द्वारा–** लिथियम एलुमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) अथवा Na/C_2H_5OH द्वारा अपचयित होकर एमाइड, समान कार्बन युक्त एमीन देते है।

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow[\text{ईथर}]{LiAlH_4} R-CH_2-NH_2 + H_2O$$

उदाहरण–

$$\underset{\text{ऐथेनेमाइड}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2} + 4[H] \xrightarrow[\text{ईथर}]{LiAlH_4}$$

$$\underset{\text{ऐथेन एमीन (1°)}}{CH_3-CH_2-NH_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{ऐथेनेमाइड}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH-CH_3}+4[H]\xrightarrow[\text{ईथर}]{LiAlH_4}$$

$$\underset{\text{N-मेथिल ऐथेन एमीन (2°)}}{CH_3-CH_2-NH\ +CH_3}+H_2O$$

(ब) **हॉफमान ब्रोमामाइड अभिक्रिया–** एमाइड की Br_2 द्रव एवं आधिक्य KOH के साथ उच्च ताप पर क्रिया कराने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होता है जिसमें 1 कार्बन कम हो जाता है।

$$\underset{\text{ऐथेनेमाइड}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH_2}+Br_2+4KOH\longrightarrow$$

$$\underset{\text{मेथेन एमीन}}{CH_3-NH_2}+2KBr+K_2CO_3+2H_2O$$

यह अभिक्रिया निम्न पदों में होती है :–

$$Br-Br+2KOH\rightarrow K-Br+\underset{\text{पोटेशियम हाइपो ब्रोमाइट}}{K-\ddot{\underset{..}{O}}-Br}+H_2O$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-\ddot{N}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}+\ddot{\underset{..}{O}}\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-\ddot{\underset{..}{N}}:$$

$$+KBr+H_2O$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-\ddot{\underset{..}{N}}:\xrightarrow{\text{पुर्नविन्यास}}\underset{\substack{\text{मेथिल आयसो सायनेट}\\(MIC)}}{CH_3-\ddot{N}=C=O}$$

$$CH_3-\ddot{N}=C=O+2KOH\longrightarrow CH_3-\ddot{N}H_2$$

$$+K_2CO_3+H_2O$$

4. कार्बोनिल यौगिकों के अपचायक एमीनीकरण द्वारा

कार्बोनिल यौगिको की अमोनिया से क्रिया के द्वारा प्राप्त इमीन का निकल की उपस्थिति में हाइड्रोजीनीकरण कराने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते है।

$$\underset{\text{एसीट एल्डिहाइड}}{CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O}+NH_3\xrightarrow[-H_2O]{\Delta}\underset{\text{एसीट एल्डिमीन}}{CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C}=NH}$$

$$\xrightarrow{H_2/Ni}\underset{\text{ऐथिल एमीन}}{CH_3-CH_2-NH_2}$$

$$\underset{\text{एसीटोन}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=O}+NH_3\xrightarrow[-H_2O]{\Delta}CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C}=NH$$

$$\xrightarrow{H_2/Ni}\underset{\text{आयसो प्रोपिल एमीन}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-NH_2}$$

5. ग्रीन्यार अभिकर्मक से

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

$$R\,Mg\,X+Cl-NH_2\rightarrow RNH_2+Mg\,X\,Cl$$

$$\underset{\text{मेथिल मैग्निशियम क्लोराइड}}{CH_3\,Mg\,Cl}+Cl-NH_2\rightarrow\underset{\text{मेथेनैमीन}}{CH_3NH_2}+Mg\,Cl_2$$

6. अम्ल क्लोराइड से (कर्टियस अभिक्रिया)

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

$$\underset{\text{एसीटिल क्लोराइड}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-Cl}+\underset{\text{सोडियम एजाइड}}{NaN_3}\longrightarrow\underset{\text{एसोटिल एजाइड}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-N_3}+NaCl$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-N_3\xrightarrow[-N_2]{\Delta}CH_3-N=C=O\xrightarrow{2NaOH}$$

$$\underset{\text{मेथिल एमीन}}{CH_3-NH_2}+Na_2CO_3+H_2O$$

7. कार्बोक्सिलिक अम्ल से (श्मिट अभिक्रिया)

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

$$\underset{\text{एसीटिक अम्ल}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH}+HN_3\xrightarrow{H_2SO_4}CH_3NH_2$$

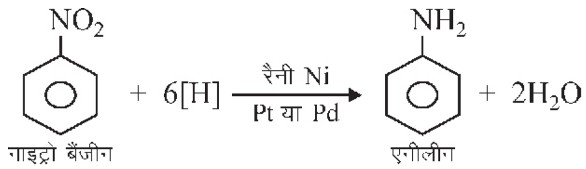
$$+N_2+CO_2$$

8. नाइट्रो एल्केन से

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

$$CH_3-CH_2-NO_2 + 6[H] \xrightarrow[\text{Pt या Pd}]{\text{रैनी Ni}} CH_3-CH_2-NH_2 + 2H_2O$$

नाइट्रो ऐथेन → ऐथेन एमीन



नाइट्रो यौगिकों का अपचयन अम्लीय माध्यम में धातुओं द्वारा भी हो सकता है। **उदाहरण–** Fe + HCl, Zn + HCl अथवा Sn + HCl

9. ऑक्सिम के अपचयन में–

कार्बोनिल यौगिकों की क्रिया हाइड्रॉक्सिल एमीन से कराने पर प्राप्त ऑक्सिमों का अपचयन Na/C_2H_5OH अथवा $LiAlH_4$ से कराने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते है।

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

एसीट एल्डिहाइड → एसीटएल्डोक्सिम

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>C=O-OH + 4[H] \xrightarrow[\text{या } Na/C_2H_5OH]{LiAlH_4} CH_3-CH_2-NH_2 + H_2O$$

ऐथेन एमीन

कीटोन से प्राप्त

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=N-OH + 4[H] \xrightarrow[\text{या } Na/C_2H_5OH]{LiAlH_4} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-NH_2 + H_2O$$

एसीटोक्सिम → प्रोपेन–2–एमीन

13.1.4 एमीनों के भौतिक गुण (Physical properties of amines)

(1) भौतिक अवस्था एवं गंध–

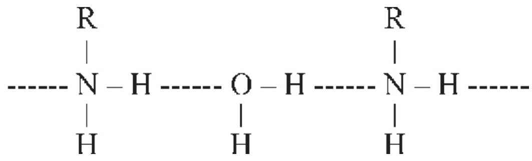
मेथेन एमीन एवं ऐथेन एमीन गैस है। तीन अथवा अधिक कार्बन परमाणु वाली प्राथमिक एमीन द्रव है। उच्चतर ऐमीन रंगहीन ठोस पदार्थ होते है।

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

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

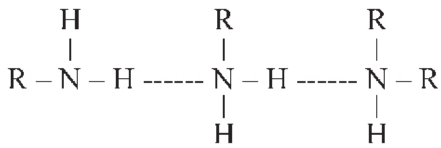
(2) विलेयता एवं क्वथनांक–

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



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

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



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

प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

उदाहरण –

$CH_3\,CH_2\,CH_2\,NH_2$ — प्रोपेन एमीन — क्वथनांक 323 K

$CH_3-CH_2-NH-CH_3$ — N-मेथिल ऐथेन एमीन — क्वथनांक 307 K

$CH_3-N(CH_3)-CH_3$ — N,N-डाई मेथिल मेथेल एमीन — क्वथनांक 276 K

13.1.5 एमीनो के रासायनिक गुण (Cemical properties of amines)

1. एमीनो के क्षारकीय गुण–

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

$$R-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}: + H-OH \longrightarrow R-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|\oplus}{\underset{|}{N}}}} \longrightarrow H\overset{\ominus}{O}H$$

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

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

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

तृतीयक एमीन > द्वितीयक एमीन > प्राथमिक एमीन

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

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

$$\underset{(2^o)}{(CH_3)_2NH} > \underset{(1^o)}{CH_3NH_2} > \underset{3^o}{(CH_3)_3N} > NH_3$$

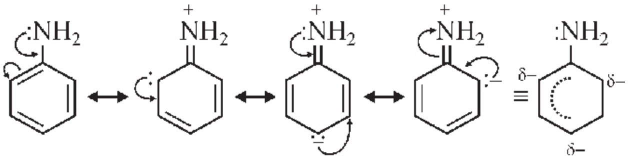
$$(C_2H_5)_2NH > C_2H_5NH_2 > NH_3 > (C_2H_5)_3N$$

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

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

ऐरौमेटिक एमीन उदाहरण एनीलीन, अमोनिया तथा ऐल्किल एमीन से कॉफी कम क्षारीय होते है।

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



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

निम्न अभिक्रियाओं ऐमीन की क्षारकीय प्रवृत्ति प्रदर्शित करती है:–

$$RNH_2 + HCl \longrightarrow \underset{\text{एल्किल अमोनियम क्लोराइड}}{R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}}$$

$$2RNH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{एल्किल अमोनियम सल्फेट}}{(R\overset{+}{N}H_3)_2SO_4^{-2}}$$

$$2RNH_2 + \underset{\text{क्लोरो प्लैटिनियम अम्ल}}{H_2PtCl_6} \longrightarrow \underset{\text{एल्किल अमोनियम क्लोरो प्लेटीनेट}}{(R\overset{+}{N}H_3)_2PtCl_6^{-2}}$$

$$RNH_2 + \underset{\text{क्लोरो ओरिक अम्ल}}{HAuCl_4} \longrightarrow \underset{\text{एल्किल अमोनियम क्लोरो आरेट}}{(R\overset{+}{N}H_3)AuCl_4^-}$$

2. धातु आयनो से क्रिया–

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

$$2C_2H_5\ddot{N}H_2 + AgCl \longrightarrow \underset{\text{विलेयशील सिल्वर एमीन संकुल}}{\left[C_2H_5-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}} \rightarrow Ag \leftarrow \overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-C_2H_5\right]^+ Cl^-}$$

$$4C_2H_5\ddot{N}H_2 + CuCl_2 \longrightarrow \underset{\text{गहरा नीला संकुल}}{[Cu\,(C_2H_5NH_2)_4]^{2+}Cl_2}$$

3. एल्कलीकरण–

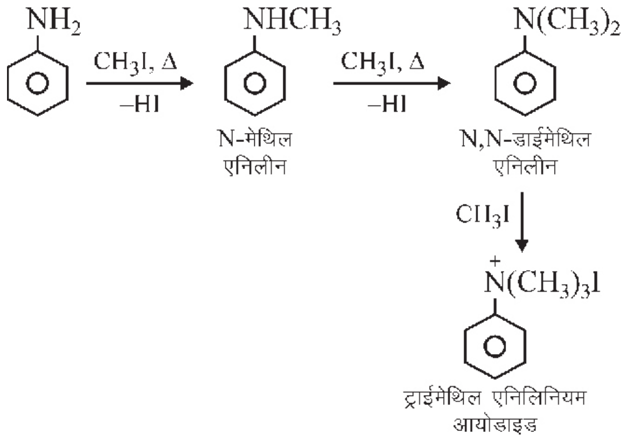
प्राथमिक और द्वितीयक एमीन, एल्किल हैलाइड से अभिकृत होकर तृतीयक एमीन बनाते है एवं तृतीयक एमीन अंत में अभिकृत होकर चतुष्क अमोनियम लवण बनाते है।

$$\underset{1^\circ}{RNH_2} \xrightarrow[-HI]{+RI} \underset{2^\circ}{R_2NH} \xrightarrow[-HI]{+RI} \underset{3^\circ}{R_3N} \xrightarrow{+RI} R_4\overset{+}{N}\overset{-}{I}$$

टेट्रा एल्किल अमोनियम आयोडाइड

उपयुक्त अभिक्रिया एमीन का एल्कलीकरण कहलाती है।

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



4. **ऐसिलीकरण–**

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

$$RNH_2 + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow R-\underset{H}{\underset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

N–एल्किल एसीट एमाइड

$$R_2NH + Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow R-\underset{H}{\underset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

N,N–डाई एल्किल एसीट एमाइड

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

5. **बैंजोइलीकरण–**

ऐसे यौगिक जिनमें सक्रिय हाइड्रोजन उपस्थिति होते है। **उदाहरण–** ऐल्कोहल, फीनॉल, एमीन आदि की क्रिया बैंजॉइल क्लोराइड के साथ (पिरीडीन की उपस्थिति में) शाटन–बॉमैन अभिक्रिया कहलाती है।

$$CH_3NH_2 + C_6H_5COCl \xrightarrow{\Delta} \underset{N-\text{मेथिल बैंजेमाइड}}{CH_3NHCOC_6H_5} + HCl$$

6. **कार्बिल एमीन अभिक्रिया (Carbyal amine reaction)–**

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

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

$$CH_3NH_2 + CHCl_3 + \underset{(\text{एल्कोहॉल})}{3KOH} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{कार्बिल एमीनो मेथेन}}{CH_3NC} + 3KCl + 3H_2O$$

7. **कार्बनडाई सल्फाइड से क्रिया–**

प्राथमिक एमीन, कार्बन डाई सल्फाइड से क्रियाकर डाईथायो कार्बानिक अम्ल का एल्किल व्युत्पन्न बनाते है। जो $HgCl_2$ की उपस्थिति में गर्म करने पर एल्किल आयसो थायोसायनेट बनाता है। जिसकी गंध सरसो के तेल जैसी है। अतः इमें **हॉफमान मस्टर्ड आयल** अभिक्रिया कहते है।

$$CH_3-CH_2-NH_2 + CS_2$$

$$\downarrow \Delta$$

$$CH_3CH_2-NH-\underset{S}{\underset{\|}{C}}-S-H$$

$$\downarrow HgCl$$

$$\underset{\text{ऐथिल आयसोथायो सायनेट}}{CH_3-CH_2-N=C=S} + HgS + 2HCl$$

8. **नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया–**

भिन्न ऐमोन नाइट्रस अम्ल से क्रियाकर भिन्न उत्पाद देती है। **उदाहरण–**

(i) प्राथमिक ऐलिफैटिक एमीन, नाइट्रस अल से अभिकृत होकर एल्कोहल व N_2 बनाते है।

$$CH_3-CH_2-NH_2 + HNO_2 \rightarrow CH_3-CH_2-OH + N_2 + H_2O$$

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

जाते है।

$$(C_2H_5)_2NH + HNO_2 \rightarrow (C_2H_5)_2N - NO + H_2O$$

N-नाइट्रोसो डाई एथिल एमीन

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

$$(C_2H_5)_3N + HNO_2 \rightarrow [(C_2H_5)_3NH]^+ NO_3^-$$

ट्राइ एथिल अमोनियम नाइट्राइट

9. नाइट्रोसिल क्लोराइड से क्रिया–

नाइट्रोसिल क्लोराइड को **टिल्डेन अभिकर्मक** भी कहते है। प्राथमिक ऐमीन, नाइट्रोसिल क्लोराइड से अभिक्रिया कर ऐल्किल क्लोराइड बनाता है।

$$CH_3NH_2 + NOCl \longrightarrow CH_3 - Cl + N_2 + H_2O$$

क्लोरोमेथेन

10. फॉस्जीन से क्रिया–

ऐलिफैटिक प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन, ऐल्किल प्रतिस्थापी युरिया बनाते है।

$$2CH_3NH_2 + Cl - \overset{O}{\overset{||}{C}} - Cl \longrightarrow CH_3 - NH - \overset{O}{\overset{||}{C}} - NH - CH_3 + 2HCl$$

डाई मेथिल युरिया

$$2(CH_3)_2NH + Cl - \overset{O}{\overset{||}{C}} - Cl \longrightarrow (CH_3)_2N - \overset{O}{\overset{||}{C}} - N(CH_3)_2 + 2HCl$$

टेट्रा मेथिल युरिया

11. ऑक्सीकरण–

(i) ऐलिफैटिक प्राथमिक एमीन, पोटेशियम परमैगनेट से ऑक्सीकरण, तत्पश्चात् जल अपघटन पर कार्बोनिल यौगिक बनाते है।

$$CH_3 - CH_2 - NH_2 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3 - CH = NH \xrightarrow{H_2O/H^+} CH_3CHO + NH_3$$

एथेन एमीन → एसीट एल्डिमीन → ऐथेनैल

$$(CH_3)_2CH - NH_2 \xrightarrow{KMnO_4} (CH_3)_2C = NH \xrightarrow{H_2O/H^+} (CH_3)_2C = O + NH_3$$

कीटीमीन → प्रोपेन–2–ऑन

(ii) ऐलिफैटिक प्राथमिक एमीन, हाइड्रोजन परऑक्साइड (H_2O_2) अथवा परअम्ल (H_2SO_5) से ऑक्सीकृत होकर पहले एमीन ऑक्साइड बनाते है जिसके पुर्नविन्यास द्वारा N- ऐल्किल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन प्राप्त होता है।

$$CH_3 - \overset{H}{\underset{H}{N}}: + [O] - CH_3 - \overset{H}{\underset{H}{N^+}} \rightarrow \bar{O} \xrightarrow{\text{पुर्नविन्यास}} CH_3 - NH - OH$$

मेथिल हाइड्रोक्सिल एमीन

द्वितीयक एमीन H_2O_2 परअम्ल (H_2SO_5) से ऑक्सीकृत होकर N-हाइड्रोक्सी एमीन में परिवर्तित होती है।

$$CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{H}{N}}: + [O] \longrightarrow CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{H}{N^+}} \rightarrow \bar{O} \xrightarrow{\text{पुर्नविन्यास}} CH_3 - \overset{CH_3}{N} - OH$$

डाईमेथिल हाइड्रोक्सिल एमीन

तृतीयक एमीन H_2O_2 अथवा परअम्ल (H_2SO_5) के साथ ऑक्सीकृत होकर संगत ऐमीन N-आक्साइड देते है।

$$CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N}}: + [O] \longrightarrow CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N}} \rightarrow O$$

ट्राईमेथिल एमीन आक्साइड

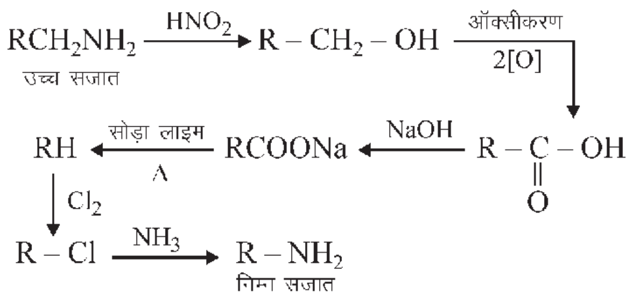
13.1.6 प्राथमिक एमीन में अन्तपरिवर्तन (Interconversion of primary amines)

(A) आरोहण– निम्न सजात से उच्च सजात में परिवर्तन

$$R - NH_2 \xrightarrow[(NaNO_2 + HCl)]{HNO_2} R - OH \xrightarrow{PCl_5} R - Cl \xrightarrow{KCN} R - CN \xrightarrow[4[H]]{Na/C_2H_5OH} RCH_2 - NH_2$$

निम्न सजात → एल्कोहल → उच्च सजात

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



13.1.7 प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के विभेदात्मक परीक्षण

परीक्षण / अभिकर्मक	1° ऐमीन	2° ऐमीन	3° ऐमीन
1. आइसोसायनाइड परीक्षण	तीक्ष्ण दुर्गन्ध आती है।	कोई अभिक्रिया नहीं।	कोई अभिक्रिया नहीं।
2. कार्बन डाइसल्फाइड	मस्टर्ड ऑइल परीक्षण देते है।	डाइथायो कार्बेमिक अम्ल वयुत्पन्न देते है।	कोई अभिक्रिया नहीं
3. हिन्सबर्ग अभिकर्मक	मोनोऐल्किल सल्फोनैमाइड	डाइऐल्किल सल्फोनैमाइड	कोई अभिक्रिया नहीं
4. नाइट्रस अम्ल	N_2 गैस का निष्कासन	नाइट्रोसैमीन बनते है जो लीबरमान परीक्षण देते है	कोई अभिक्रिया नहीं

13.1.8 ऐमीनों के उपयोग

1. कम अणुभार वाली एलीफैटिक एमीन कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में अभिकर्मक की तरह उपयोग की जाती है।
2. ऐनिलीन व अन्य ऐरोमैटिक ऐमीनों का रोगनों व दवाईयों के निर्माण में प्रयोग किया जाता है।
3. मेथिल ऐमीन प्रशीतक के यप में प्रयुक्त होता है।
4. ऐमीन फोटाग्राफिक डेवलपरों में प्रयुक्त होते है।

भाग–ब

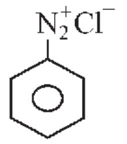
13.2 डाइऐजोनियम लवण

(Diazonium salt)

डाईऐजो यौगिकों का सामान्य सूत्र $ArN_2^+X^-$ होता है। जहाँ Ar एक एरिल समूह है तथा X^- आयन Cl^-, HSO_4^-, BF_4^- आदि में से कोई भी हो सकता है।

N_2^+ समूह को डाइएजोनियम समूह कहते है।

उदाहरणार्थ–

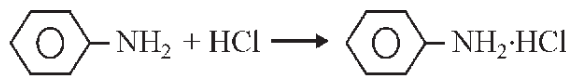


बैंजीनडाइऐज़ीनियम क्लोराइड

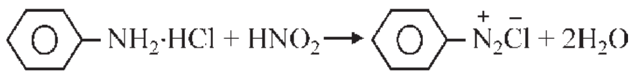
13.2.1 विरचन की विधि (Preparation method)

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

$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + NaCl$$



ऐनिलीन



ऐनिलीन ऐनिलीन

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

13.2.2 भौतिक गुण (Physical properties) :

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

13.2.3 रासायनिक गुण (Chemical properties) :

डाई ऐजोनियम लवणों की रासायनिक अभिक्रियाएं मुख्य रूप से दो प्रकार की होती है –

(अ) नाइट्रोजन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं– इन अभिक्रियाओं में $-N_2^+Cl^-$ समूह अन्य एक संयोजी परमाणु या समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है।

1. एरिल हैलाइड का संश्लेषण : जब बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड, Cu_2Cl_2 एवं HCl तथा Cu_2Br_2 एवं HBr के साथ अभिक्रिया करता है तो $-N_2Cl$ समूह क्रमशः –Cl अथवा –Br समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है। यह अभिक्रिया **सैंडमेयर अभिक्रिया** कहलाती है।

$$\underset{\text{बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड}}{C_6H_5N_2^+Cl^-} + HCl \xrightarrow{Cu_2Cl_2} \underset{\text{क्लोरो बैंजीन}}{C_6H_5-Cl^-} + N_2$$

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + HBr \xrightarrow{Cu_2Br_2} \underset{\text{ब्रोमो बैंजीन}}{C_6H_5-Br} + N_2$$

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

$$C_6H_5N_2^+Cl^- \xrightarrow[\Delta]{Cu/HCl} \underset{\text{क्लोरो बैंजीन}}{C_6H_5Cl} + N_2$$

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + HBr \xrightarrow[\Delta]{Cu_2Br_2} \underset{\text{ब्रोमो बैंजीन}}{C_6H_5Br} + N_2$$

जब बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड की अभिक्रिया फ्लुओबोरिक अम्ल से कराते है तो बैंजीन डाइऐजोनियम फ्लोरोबोरेट अवक्षेपित हो जाता है जो गर्म करने पर विघटित होकर फ्लोरो बैंजीन देता है।

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + HBF_4 \longrightarrow C_6H_5N_2^+BF_4 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{फ्लोरो बैंजीन}}{C_6H_5-F} + N_2 + BF_3$$

यह अभिक्रिया **बाल्ज शीमान** अभिक्रिया कहलाती है।

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

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + KI(aq.) \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{आयोडो बैंजीन}}{C_6H_5-I} + KCl + N_2$$

2. नाइट्रो यौगिक का संश्लेषण– बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड को ताम्र चूर्ण युक्त जलीय सोडियम नाइट्राइट से क्रिया कराने पर नाइट्रोबैंजीन प्राप्त होती है।

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + NaNO_2(aq.) \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{नाइट्रोबैंजीन}}{C_6H_5-NO_2} + NaCl + N_2$$

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

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + H-OH \rightarrow \underset{\text{फीनॉल}}{C_6H_5-OH} + N_2 + HCl$$

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

$$C_6H_5N_2^+Cl^- \xrightarrow[KCN]{CuCN} C_6H_5-CN + N_2$$

5. थायोल का संश्लेषण– बैंजीन डाईऐजोनियम क्लोराइड की क्रिया पोटेशियम हाइड्रोसल्फाइड से कराने पर थायो फीनॉल बनता है।

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + KSH \longrightarrow \underset{\text{थायोफीनॉल}}{C_6H_5-SH} + N_2 + KCl$$

6. ऑक्सीकरण– हाइपोफॉस्फोरस अम्ल अथवा ऐथेनॉल जैसे दुर्बल अपचयन कर्मक बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड को बैंजीन में ऑक्सीकृत कर देते है।

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{बैंजीन}}{C_6H_6} + N_2 + HCl + \underset{\text{फॉस्फोरस अम्ल}}{H_3PO_4}$$

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + CH_3CH_2OH \longrightarrow C_6H_6 + N_2 + HCl + \underset{\text{ऐथेनैल}}{CH_3CHO}$$

7. अपचयन– बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड का अपचयन $SnCl_2$ एवं HCl के साथ कराने पर फेनिल हाइड्रेजीन बनता है।

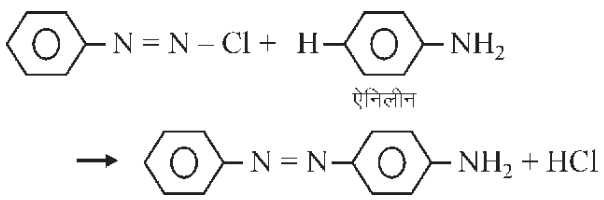
$$C_6H_5N_2^+Cl^- + 4[H] \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} \underset{\text{फेनिल हाइड्रेजीन}}{C_6H_5NHNH_2} + HCl$$

8. डाईफेनिल का संश्लेषण– क्षारीय माध्यम में बैंजीन डाइऐजोनिमय क्लोराइड की क्रिया बैंजीन से कराने पर डाई फेनिल प्राप्त होता है।

$$C_6H_5N_2^+Cl^- + C_6H_6 \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{डाई फेनिल}}{C_6H_5-C_6H_5} + N_2 + HCl$$

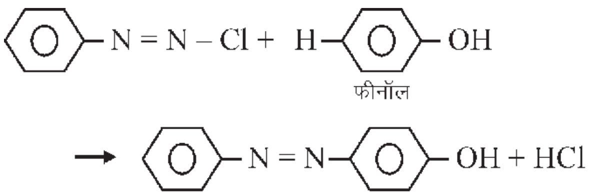
(ब) युग्मन अभिक्रियाएँ (Coupling reactions)– इन अभिक्रियाओं में डाइऐजो समूह सुरक्षित रहता है। युग्मन क्रिया से प्राप्त उत्पाद प्रायः रंगीन होते है एवं रंजकों की तरह प्रयोग में आते है। ये अभिक्रियाएं निम्नांकित है–

(i) ऐनिलीन से क्रिया



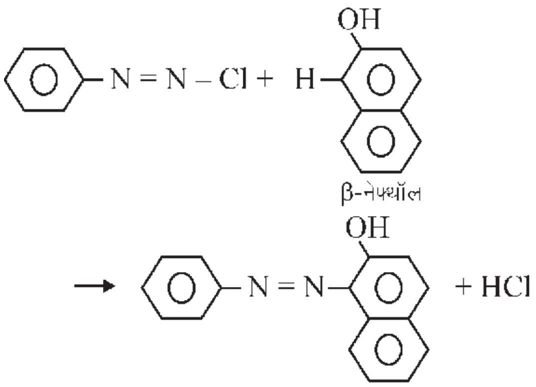
p-ऐमीनो ऐजो बैंजीन (नारंगी रंजक)

(ii) फीनॉल से क्रिया



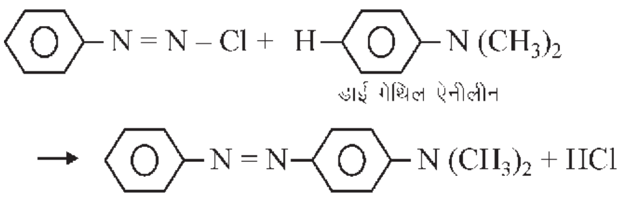
p-हाइड्रोक्सी ऐजो बेंजीन (पीला रंजक)

(iii) β–नेफ्थॉल से क्रिया



फेनिल ऐजो β-नेफ्थॉल
(लाल रंजक)

(iv) डाई मेथिल ऐनिलीन से क्रिया



p-डाई मेथिल ऐमीनो ऐजो बेंजीन
(मक्खन जैसा पीला रंजक)

13.2.4 ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में डाइएजोनियम लवणों का महत्व

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

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

(iii) क्लोरोबेन्जीन की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा बेन्जोनाइट्राइल (C_6H_5CN) नहीं बनता लेकिन इसे बेन्जीन डाइएजोनियम क्लोराइड द्वारा आसानी से बनाया जा सकता है।

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

भाग (स)

13.3 सायनाइड एवं आयसो सायनाइड

(Cyanides and Iso Cyanides)

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

$$\underset{\text{हाइड्रोजन सायनाइड}}{H-C\equiv N} \rightleftharpoons \underset{\text{हाइड्रोजन आयसोसायनाइड}}{H-N \overset{\rightarrow}{=} C}$$

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

$$\underset{\text{सायनाइड या नाइट्राइल}}{R-C\equiv N} \rightleftharpoons \underset{\text{आयसो सायनाइड या आयसोनाइट्राइल}}{R-N \overset{\rightarrow}{=} C}$$

13.3.1 सायनाइड एवं आयसोसायनाइड का नामकरण–

सायनाइड के निम्नांकित नाम प्रचलित है–

सूत्र	सायनाइड के रूप में	अम्लों के आधार पर	IUPAC
CH_3CN	मेथिल सायनाइड	एसीटो नाइट्राइल	ऐथेन नाइट्राइल
CH_3CH_2CN	ऐथिल सायनाइड	प्रोपिऑन नाइट्राइल	प्रोपेन नाइट्राइल
$CH_3CH_2CH_2CN$	n-प्रोपिल सायनाइड	n-ब्युटिरो नाइट्राइल	ब्युटेन नाइट्राइल
$CH_3-\underset{\mid \atop CH_3}{CH}-CN$	आयसो प्रोपिल सायनाइड	आयसो ब्युटिरो नाइट्राइल	2–मेथिल प्रोपेन नाइट्राइल

आयसो सायनाइड के निम्न नाम प्रचलित है–

सूत्र	आयसो सायनाइड के रूप में	अम्लों के आधार पर	IUPAC
CH_3NC	मेथिल आयसो सायनाइड	एसीटो आयसो नाइट्राइल	मेथिल कार्बिल एमीन
CH_3CH_2NC	ऐथिल आयसो सायनाइड	प्रोपिऑन आयसो नाइट्राइल	ऐथिल कार्बिल ऐमीन
$CH_3CH_2CH_2NC$	n-प्रोपिल आयसो सायनाइड	n-ब्युटिरो आयसो नाइट्राइल	n-प्रोपिल कार्बिल एमीन
$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-NC$	आयसो प्रोपिल आयसो सायनाइड	आयसो ब्युटिरो आयसो नाइट्राइल	आयसो प्रोपिल कार्बिल एमीन

13.3.2 सायनाइड एवं आयसो सायनाइड का विरचन :

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

$$R-X+KCN \longrightarrow R-CN+KX$$

उदाहरण–

$$\underset{\text{ऐथिल ब्रोमाइड}}{C_2H_5Br}+KCN \longrightarrow \underset{\text{प्रोपेन नाइट्राइल}}{C_2H_5CN}+KBr$$

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

$$C_2H_5Br+AgCN \longrightarrow \underset{\text{ऐथिल कार्बिल एमीन}}{C_2H_5NC}+AgBr$$

2. **एमाइड से–** अम्ल एमाइड का निर्जलीकरण फॉस्फोरस पैंटाक्साइड (P_2O_5) अथवा थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$) से करने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते है।

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} \underset{\text{ऐथेन नाइट्राइल}}{CH_3CN}+H_2O$$

एवं $CH_3CONH_2+SOCl_2 \longrightarrow CH_3CN+SO_2\uparrow+HCl$

3. **एल्डोक्सिम से–** एल्डोक्सिम, एमाइड के क्रियात्मक समूह समावयवी होते है जिनका निर्जलीकरण फॉस्फोरस पेंटाक्साइड (P_2O_5) से करने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते है।

$$\underset{\text{एसीट एल्डोक्सिम}}{CH_3CH=NOH} \xrightarrow{P_2O_5} \underset{\text{ऐथेन नाइट्राइल}}{CH_3CN}+H_2O$$

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

$$CH_3MgBr+Cl-CN \longrightarrow \underset{\text{ऐथेन नाइट्राइल}}{CH_3CN}+Mg\begin{matrix}/Br\\ \backslash Cl\end{matrix}$$

5. **कार्बिल एमीन परीक्षण –** प्राथमिक एमीन की क्लोरोफार्म से पोटेशियम हाइड्रोक्साइड की उपस्थिति में क्रिया कराने पर एल्किल आयसोसायनाइड प्राप्त होते है जिनकी अरूचिकर गंध होती है।

$$\underset{\text{ऐनीलीन}}{C_6H_5NH_2}+CHCl_3+3KOH \longrightarrow \underset{\text{फेनिल कार्बिल एमीन}}{C_6H_5NC}+3KCl+3H_2O$$

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

$$\underset{\text{एसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}+NH_3 \longrightarrow \underset{\text{अमोनियम ऐसीटेट}}{CH_3COONH_4} \xrightarrow[Al_2O_3]{\Delta}$$

$$\underset{\text{एसीट एमाइड}}{CH_3CONH_2} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{मेथिल सायनाइड}}{CH_3CN}+H_2O$$

13.3.3 सायनाइड एवं आयसोसायनाइड के भौतिक गुण:

(Physical porpoerties of cyanide and Iso cyanide)

1. **भौतिक अवस्था–** निम्नतर सदस्य रंगहीन द्रव होते है जबकि उच्चतर सदस्य क्रिस्टलीय ठोस होते है। एल्किल सायनाइड रूचिकर गंध युक्त यौगिक होते है। समान अणुभार युक्त एल्किल आयसो सायनाइड की गंध अरूचिकर होती है।

2. **क्वथनांक–** सायनाइड एवं आयसोसायनाइड दोनों ध्रुवीय होते है। उच्च द्विध्रुव आघूर्ण के कारण इन यौगिकों के मध्य प्रबल अन्तःअणुक आकर्षण बल पाया जाता है।