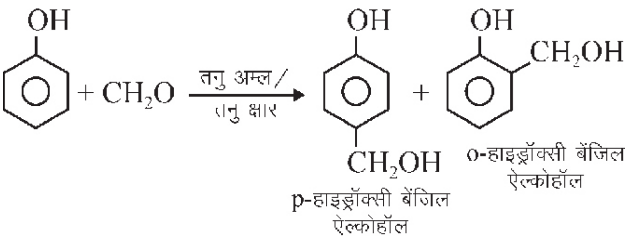
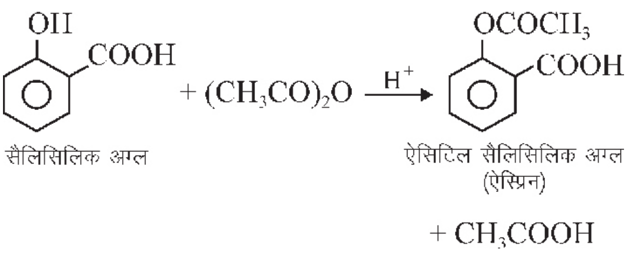
(iv) फॉर्मेल्डिहाइड के साथ अभिक्रिया (लेडरर मानासे अभिक्रिया): फीनॉल तनु अम्ल या तनु क्षार की उपस्थिति में फॉर्मेल्डिहाइड के साथ संघनन अभिक्रिया द्वारा मुख्य उत्पाद के रूप में पैरा–हाइड्रॉक्सी बेंजील ऐल्कोहॉल बनाता है जो संघनित होकर उच्च अणुभार वाला बहुलक देते है जिसे 'बेकेलाइट' कहते है। आर्थो–हाइड्रॉक्सी बेंजिल ऐल्कोहॉल अल्प मात्रा में बनता है।



11.2.5 फीनॉल के उपयोग (Applications of phenol)

1. बैकेलाइट बहुलक (प्लास्टिक) बनाने में।
2. पिक्रिक अम्ल बनाने में।
3. कार्बोलिक साबुन बनाने में।
4. फीनॉफ्थेलीन सूचक के निर्माण में।
5. औषधियों के निर्माण में जैसे– ऐस्प्रिन, सेलॉल, सैलिसिलिक अम्ल।
6. कई कीटनाशी दवाइयों के निर्माण में।



11.3 ईथर (Ether)

वे कार्बनिक यौगिक जिनमें द्विसंयोजक ऑक्सीजन परमाणु की दोनों संयोजकताएँ ऐल्किल समूहों से संतुष्ट हो, ईथर अथवा ऐल्कॉक्सी ऐल्केन कहलाते है। ऐल्किल समूह के स्थान पर ऐरिल समूह भी उपस्थित हो सकता है। इनका सामान्य सूत्र R-O-R^1 होता है। जहाँ R तथा R^1 = ऐल्किल/ऐरिल समूह R तथा R^1 समान अथवा भिन्न हो सकते है। यदि R तथा R^1 किसी ईथर में समान है तो उसे सरल ईथर कहते है। इसके विपरित यदि ईथर के सूत्र में R तथा R^1 भिन्न हो तो उसे मिश्रित ईथर कहते है। **उदाहरण** :

सरल ईथर : सामान्य सूत्र R-O-R^1 (R = R^1)

(i) CH_3-O-CH_3
डाई मेथिल ईथर
(मेथॉक्सी मेथेन)

(ii) $C_2H_5-O-C_2H_5$
डाई एथिल ईथर
(ऐथॉक्सी मेथेन)

(iii) $C_6H_5-O-C_6H_5$
डाई फेनिल ईथर

मिश्रित ईथर : सामान्य सूत्र R – O – R^1 (R # R^1)

(i) $CH_3OC_2H_5$
ऐथिल मेथिल ईथर
(मेथॉक्सी ऐथेन)

(ii) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$
एथिल प्रोपिल ईथर
(ऐथॉक्सी प्रोपेन)

(iii) $C_6H_5-O-CH_3$
मेथिल फेनिल ईथर
(ऐनिसॉल)

ईथर को जल का व्युत्पन्न माना जा सकता है यदि जल के दो हाइड्रोजन परमाणुओं के स्थान पर ऐल्किल समूह लगा दिये जाए।

ईथर को ऐल्कोहॉल का ऐनहाइड्राक्साइड भी कहा जाता है। ऐल्केहॉल के दो अणुओं में से जल के एक अणु के विलोपन पर ईथर प्राप्त होता है।

इनका समान्य सूत्र $C_nH_{2n+2}O$ होता है। यहा n का मान सदैव 1 से ज्यादा होता है।

$$R-O-\boxed{H+H-O}-R^1 \longrightarrow R-O-R^1+H_2O$$

11.3.1 नाम पद्धति (Nomeclature) :

(i) रूढ़ पद्धति : नामकरण की रूढ़ पद्धति में ईथर समूह से जुड़े दोनों ऐल्किल समूहों के नामों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखकर 'ईथर' अनुलग्न लगा दिया जाता है।

(ii) IUPAC पद्धति : IUPAC पद्धति में ईथर को ऐल्कॉक्सी ऐल्केन कहते है। ईथर को एल्केन (R-H) से एक हाइड्रोजन परमाणु को ऐल्कॉक्सी समूह (-OR) द्वारा प्रतिस्थापित करके प्राप्त कार्बनिक यौगिक माना जाता है। ईथर के दोनों ऐल्किल समूहों में से जिस

ऐल्किल समूह में कम कार्बन परमाणु होते है उसे ऐल्कॉक्सी समूह का भाग मानते हैं तथा जिस ऐल्किल समूह में ज्यादा कार्बन परमाणु होते हैं उसे मूल ऐल्केन माना जाता है।

निम्नांकित तालिका में कुछ ईथर के रूढ़ तथा IUPAC नाम दिये गये है।

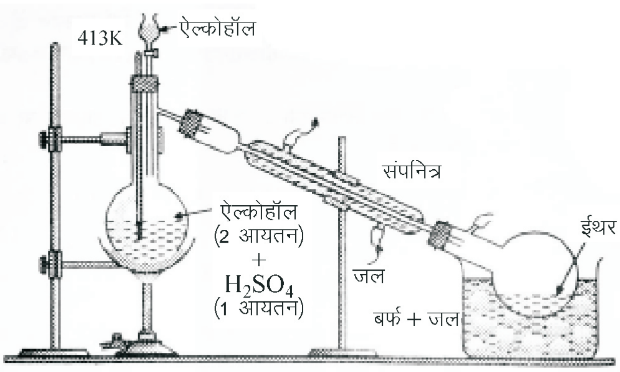
	अणुसूत्र	संरचना	रूढ़नाम	**IUPAC** नाम
(i)	C_2H_6O	CH_3-O-CH_3	डाई मेथिल ईथर	मेथॉक्सी मेथेन
(ii)	C_3H_8O	CH_3-O-CH_2-CH_3	ऐथिल मेथिल ईथर	मेथॉक्सी ऐथेन
(iii)	$C_4H_{10}O$	CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3	मेथिल प्रोपिल ईथर	मेथॉक्सी प्रोपेन
		$CH_3-O-CH(CH_3)-CH_3$	आइसो प्रोपिल मेथिल ईथर	2–मेथॉक्सी प्रोपेन
		CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3	डाई ऐथिल ईथर	ऐथॉक्सी ऐथेन
(iv)	C_7H_8O	C_6H_5-O-CH_3	मेथिल फेनिल ईथर	मेथॉक्सी बेंजीन

11.3.2 ईथर के विरचन की विधियाँ (Synthesis methods of ether)

(1) प्रयोगशाला विधि : इस विधि ने डाई एथिल ईथर को विलियमसंस् सतत् ईथरीकरण प्रक्रम द्वारा विरचित किया जाता है। एथेनॉल को आधिक्य में लेकर सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ 413 K पर अभिक्रिया करवायी जाती है।

$$\underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{C_2H_5\,OH} + \underset{\text{सल्फ्यूरिक अम्ल}}{H_2SO_4} \xrightarrow{373\ K} \underset{\text{ऐथिल हाइड्रोजन सल्फेट}}{CH_3CH_2HSO_4} + H_2O$$

$$CH_3\,CH_2HSO_4 + H\,O\,CH_2\,CH_3 \xrightarrow{413\ K} \underset{\text{ऐथॉक्सी ऐथेन}}{CH_3CH_2O\,CH_2CH_3} + H_2SO_4$$



चित्र 11.1 : एथॉक्सीएथेन (ईथर) का बनाना

विधि : चित्र 11.1 के अनुसार आसवन फ्लास्क में ऐथिल ऐल्कोहॉल (2 आयतन) लेकर उसमें सांद्र H_2SO_4 (1 आयतन) धीरे–धीरे मिलाते हैं। फ्लास्क को बालू ऊष्मक पर 413 K तापमान पर गर्म करने पर डाई ऐथिल ईथर बनने लगता है जिसे बर्फ में रखे ग्राही में एकत्रित किया जाता है। आसवन फ्लास्क में बिन्दुपाती कीप की सहायता से एथेनॉल मिलाने से ईथर सतत् रूप से बनता रहता है।

शोधन : इस विधि से प्राप्त डाइएथिल ईथर में ऐथेनॉल, जल तथा सल्फर डाई ऑक्साइड आदि की अशुद्धियाँ रहती है। अशुद्ध ईथर को एक पृथक्कारी कीप में लेकर NaOH के तनु विलयन के साथ हिलाते है जिससे सल्फर डाई ऑक्साइड की अशुद्धि दूर हो जाती है। NaOH विलयन की निचली परत को हटा देते है और ईथर को क्रमशः जल और $CaCl_2$ के सान्द्र विलयन के साथ हिलाते है इससे एथेनॉल की अशुद्धि दूर हो जाती है। ईथर की सतह को पुनः संगलित $CaCl_2$ से शुष्क करके प्रभावी आसवन करने पर 306-308 K तापक्रम पर शुद्ध ईथर प्राप्त हो जाता है।

उपर्युक्त विधि से यह ज्ञात होता है कि अभिक्रिया के दौरान उत्पाद के रूप में ईथर के साथ H_2SO_4 बनता हे। अतः सांद्र H_2SO_4 की प्रारंभिक मात्रा ही एथेनॉल को ईथर में बदलने के लिए पर्याप्त होनी चाहिए और अभिक्रिया सतत् रूप से चलती रहनी चाहिये। किन्तु ऐसा नहीं होता है इसके निम्न कारण है–

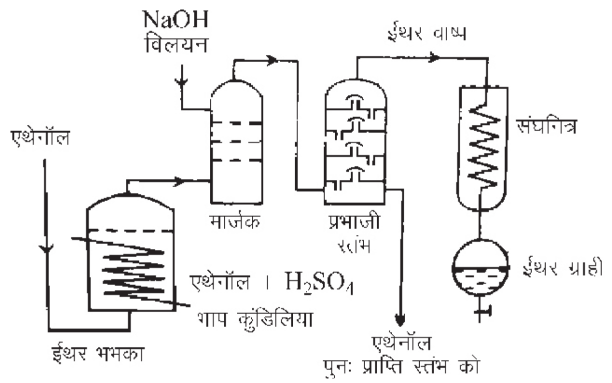
(i) ऐथेनॉल से जब ईथर बनता है तो जल निकलता है। यह सांद्र H_2SO_4 को तनु कर देता है।

(ii) सांद्र H_2SO_4 का कुछ भाग ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण में काम आ जाता है तथा H_2SO_4 स्वयं सल्फर डाई ऑक्साइड में अपचयित हो जाता है।

अतः संपूर्ण प्रक्रम के दौरान सल्फ्यूरिक अम्ल को भी बदलना पड़ता है।

(2) औद्योगिक विधि :

चित्र 11.2 में प्रदर्शित उपकरण ईथर भभके में सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल लेकर उसमें बूंद–बूंद करके एथेनॉल मिलाते हैं और मिश्रण को कुण्डलियों में भाप प्रवाहित करके गरम करते है। ताप को 413 K पर स्थिर रखा जाता है। भभके से निकलने वाले वाष्प मिश्रण में एथेनॉल वाष्प, ईथर वाष्प भाप और अम्ल धूम का मिश्रण होता है जिसे एक कक्ष से नीचे की ओर से प्रवाहित करते है। इस कक्ष में ऊपर से तनु NaOH विलयन गिरता है। यहां वाष्प मिश्रण से अम्ल धूम पृथक हो जाता है। शेष वाष्प मिश्रण को प्रभाजी स्तम्भ से प्रवाहित करने पर एथेनॉल तथा जल इसमें संघनित हो जाते है और ईथर का क्वथनांक कम होने के कारण यह ऊपरी भाग से मुक्त हो जाता है जिसे संघनित कर ग्राही में एकत्र कर लेते है।



चित्र 11.2 : ईथर बनाने की औद्योगिक विधि

(3) अन्य विधियाँ :

(i) एथेनॉल वाष्प को एलुमिना या ऐलुमिनियम फॉस्फेट उत्प्रेरक पर प्रवाहित करने पर एथेनॉल की वाष्प को 523 K ताप पर तप्त ऐलुमिना या एलुमिनियम फॉस्फेट पर से प्रवाहित करने पर ईथर प्राप्त होता है।

$$CH_3CH_2-O-H+HO-CH_2CH_3 \xrightarrow[523K]{Al_2O_3} CH_3CH_2-O-CH_2CH_3+H_2O$$

ईथर की इस वाष्प को संगलित $CaCl_2$ की सहायता से शुष्क कर लिया जाता है। यदि अभिक्रिया का तापक्रम 653 K के लगभग चला जाता है तो ईथर के स्थान पर एथीन प्राप्त होती है।

$$\underset{H}{CH_2}-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow[653\,K]{Al_2O_3} CH_2=CH_2+H_2O$$

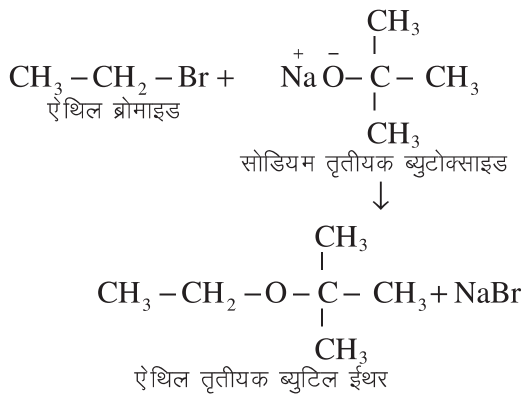
(ii) विलियमसंस संश्लेषण (Williamson's synthesis): ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया सोडियम या पोटेशियम ऐल्कोक्साइड के साथ करवाने पर ईथर प्राप्त होता है। यह एक नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है। इस विधि से सरल एवं मिश्रित दोनों प्रकार के ईथर बनाये जा सकते है।

$$R-X+\overset{+}{Na}\overset{-}{O}R^1 \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R^1+NaX$$

$$CH_3-CH_2-I+Na-O-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3+NaI$$

नोट : एक मिश्रित ईथर बनाने के लिए उपर्युक्त अभिकर्मक का चयन करना आवश्यक है। मिश्रित ईथर बनाने के लिए प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड तथा द्वितीयक या तृतीयक ऐल्किल समूह युक्त ऐल्कॉक्साइड लेना चाहिये क्योंकि द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्किल हैलाइड प्रबल क्षार की उपस्थिति में विलोपन अभिक्रिया देते है और मुख्य उत्पाद ऐल्कीन बनते हैं।

उदाहरण : यदि ऐथिल तृतीयक ब्युटिल ईथर बनाना हो तो ऐथिल ब्रोमाइड की अभिक्रिया सोडियम तृतीयक बयूटॉक्साइड से कराई जानी चाहिए।



यदि तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड और सोडियम एथॉक्साइड लेंगे तो तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड प्रबल क्षार सोडियम एथॉक्साइड की उपस्थिति में विलोपन अभिक्रिया द्वारा 2–मेथिल प्रोपीन बनाएगा।

$$\underset{\text{तृतीयक ब्युटील ब्रोमाइड}}{CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Br} + \underset{\text{सोडियम एथॉक्साइड}}{Na^+O^-C_2H_5} \quad \underset{\text{2 मेथिल प्रोपीन}}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_2}{\underset{\|}{C}}}}}$$

$$+C_2H_5OH+NaBr$$

(iii) ऐथिल हैलाइड को शुष्क सिल्वर ऑक्साइड के साथ गर्म करने पर

$$CH_3-CH_2-\boxed{I+Ag}-O-\boxed{Ag+I}-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3+2AgI$$

11.3.3 डाई एथिल ईथर के भौतिक गुण (Physical properties of diethyl ether)

(i) यह एक रंगहीन मीठी गंध वाला द्रव है।

(ii) यह अत्यन्त वाष्पशील व ज्वलंतशील द्रव है।

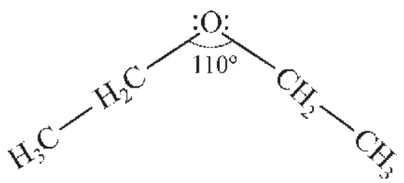
(iii) यह जल से हल्का तथा उसमें अविलेय होता है।

(iv) यह कार्बनिक विलायकों जैसे ऐल्कोहॉल, बेंजीन आदि में पूर्ण रूप से मिश्रणीय है।

(v) इसकी वाष्प सूंघने से बेहोशी उत्पन्न होती है अतः निश्चेतक के रूप में इसका उपयोग किया जाता है।

(vi) डाई एथिल ईथर का क्वथनांक 307.6 K होता है।

(vii) **डाई एथिल ईथर की संरचना :** ईथर अणु में ऑक्सीजन परमाणु की संकरण अवस्था sp^3 होती है। O-परमाणु के दो संकरित कक्षक दो एथिल समूहों के साथ σ-बन्ध बनाने में प्रयुक्त होते है। अन्य दो sp^3 संकरित कक्षक में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होते है। इस प्रकार दो बंध युग्म व दो एकाकी युग्म इलैक्ट्रॉन O-परमाणु को चतुष्फलीय रूप से घेरे रहते है किन्तु बन्धा कोण C-O-C 109º 28' न होकर 110º होता है। ऐल्किल समूहों के बीच प्रतिकर्षण के कारण ऐसा होता है। ऐल्किल समूहों का साइज बढ़ने पर बंध कोण बढ़ता है क्योंकि प्रतिकर्षण अन्तः क्रियाएं बढ़ जाती है।



इस प्रकार ईथर की कोणीय संरचना होती है तथा द्विध्रुव आघूर्ण 1.3D होता है।

11.3.4 डाई एथिल ईथर के रासायनिक गुण (Chemical properties of diethylether)

ऐथोक्सी ऐथेन $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ निम्न चार प्रकार की अभिक्रियाएं प्रदर्शित करता है :

1. एथिल समूह की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं
2. ईथर क्रियात्मक समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के कारण अभिक्रियाएं
3. C-O आबन्ध विखण्डन की अभिक्रिया
4. अन्य अभिक्रियाएं

1. एथिल समूह की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं :

हैलोजनीकरण : क्लोरीन अथवा ब्रोमीन के साथ गर्म करने पर डाई एथिल ईथर के α-कार्बन पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित हो जाते है।

(i) अंधेरे में हैलोजनीकरण

$$CH_3-\overset{\alpha}{C}H_2-O-\overset{\alpha}{C}H_2-CH_3 \xrightarrow[(Cl_2/Br_2)]{X_2}$$

$$CH_3-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-O-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-O-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{X}{\underset{|}{C}}}}$$

α, α¹–डाई हैलो ईथर

(ii) सूर्य के प्रकाश में हैलोजनीकरण : सूर्य के प्रकाश में क्लोरीन से अभिक्रिया करके ऐथोक्सी ऐथेन पर क्लोरो डाइएथिल ईथर बनाता है।

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{सूर्य प्रकाश}]{10Cl_2}$$

$$\underset{\text{परक्लोरो डाई ऐथिल ईथर}}{CCl_3-CCl_2-O-CCl_2-CCl_3}+10HCl$$

(2) ईथर क्रियात्मक समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण होने वाली अभिक्रियाएं–

(i) परॉक्साइड का बनना : ईथर वायु की ऑक्सीजन या ओजोन से अभिक्रिया करके परॉक्साइड बनाता है।

$$C_2H_5-\ddot{\underset{..}{O}}-C_2H_5+O_2/O_3 \longrightarrow \underset{\text{ईथर परॉक्साइड}}{C_2H_5-\overset{:\ddot{O}:}{\overset{\uparrow}{\underset{..}{O}}}-C_2H_5}$$

यदि ईथर को वायु में लम्बे समय तक पड़ा रहने दिया जाय तो इसका स्वतः ऑक्सीकरण होकर 1–एथॉक्सी एथिल

हाइड्रो पराक्साइड का निर्माण होता है जो कि विस्फोटक प्रकृति का होता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+O_2 \longrightarrow$$

$$CH_3-CH_2-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-O-H$$

1–ऐथॉक्सी ऐथिल हाइड्रोपरॉक्साइड

(ii) ऑक्सोनियम लवण का बनना : अकार्बनिक अम्लों के साथ ईथर ब्रांस्टेड लॉरी क्षार के समान व्यवहार करता है और ऑक्सोनियम लवण बनाता है। उदाहरण के लिये जब डाई एथिल ईथर को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किया जाता है तो पहले ऑक्सोनियम लवण बनता है जो अन्ततः एथिल हाइड्रोजन सल्फेट में बदल जाता है।

$$(C_2H_5)-\ddot{O}:+H_2SO_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2\underset{+}{\ddot{O}}H+H\bar{S}O_4$$

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3+HSO_4^-+H_3O^+$$

$$(C_2H_5)_2\overset{+}{\underset{..}{O}}H+SO_3 \rightleftharpoons C_2H_5-\overset{+}{\underset{\underset{SO_3H}{|}}{O}}-C_2H_5 \longrightarrow$$

$$\overset{+}{C_2}H_5+C_2H_5HSO_4$$

$$\overset{+}{C_2}H_5+HSO_4^- \longrightarrow \underset{\text{एथिल हाइड्रोजन सल्फेट}}{C_2H_5HSO_4}$$

(b) HCl गैस के साथ भी डाई एथिल ईथर ऑक्सोनियम लवण बनाता है।

$$C_2H_5-\ddot{\underset{..}{O}}-C_2H_5+HCl \longrightarrow C_2H_5-\overset{+}{\underset{\underset{H}{|}}{\ddot{O}}}-C_2H_5\bar{C}l$$

डाई एथिल ऑक्सोनियम क्लोराइड

ईथर इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिकों के साथ लुईस क्षार की भांति कार्य करता है और ऑक्सोनियम लवण बनाता है।

$$\begin{matrix}C_2H_5\\H_5C_2\end{matrix}\!\!>\ddot{\underset{..}{O}}+BF_3 \longrightarrow \begin{matrix}H_5C_2\\H_5C_2\end{matrix}\!\!>\overset{+}{\underset{..}{O}} \longrightarrow \bar{B}F_3$$

बोरोन ट्राइ फ्लुओराइड ईथरेट

3. C-O आबन्ध विखण्डन के कारण अभिक्रियाएं–

(i) हाइड्रोजन हैलाइड (HX) के साथ : जब ईथर को हाइड्रोजन हैलाइड के साथ अभिकृत कराते है तो ऐल्किल हैलाइड तथा ऐल्कोहॉल बनते है।

$$C_2H_5\ O\ C_2H_5+HX \longrightarrow C_2H_5\text{-}OH+C_2H_5\text{–}X$$

$$C_2H_5\text{–}O\text{–}C_2H_5+HI \longrightarrow C_2H_5\text{–}OH+C_2H_5\text{–}I$$

हाइड्रोजन हैलाइड का आधिक्य लेने पर अंतिम उत्पाद ऐल्किल हैलाइड तथा जल प्राप्त होते है।

$$R\text{–}O\text{–}R+HX \longrightarrow RX+R\text{–}O\text{–}H$$

$$R\text{–}OH+HX \longrightarrow RX+H_2O$$

हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है। $HI > HBr > HCl$

जीसल विधि : मेथॉक्सी समूह के मात्रात्मक आंकलन के लिए मेथिल ईथर की HI के साथ अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है। यह विधि जीसल विधि कहलाती है।

जब मिश्रित ईथर की अभिक्रिया हाइड्रोजन हैलाइड के साथ करवायी जाती है तो ऐल्किल समूह की प्रकृति (प्राथमिक/द्वितीयक/तृतीयक) के अनुसार भिन्न–भिन्न उत्पाद प्राप्त होते है।

मिश्रित ईथर में यदि एक ऐल्किल समूह प्राथमिक व दूसरा समूह तृतीयक ऐल्किल समूह है तो प्राथमिक समूह का ऐल्कोहॉल तथा तृतीयक ऐल्किल समूह का हैलाइड प्राप्त होता है तथा अभिक्रिया S_N1 क्रियाविधि द्वारा होती है।

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-O-CH_3+HX$$

तृतीयक ब्युटिल मेथिल ईथर

$$\downarrow$$

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-X \quad + \quad CH_3-OH$$

तृतीयक ब्युटिल हैलाइड   मेथिल ऐल्कोहॉल

यदि मिश्रित ईथर में लगे ऐल्किल समूह प्राथमिक अथवा द्वितीयक होते है तो प्राथमिक अथवा छोटे ऐल्किल समूह का हैलाइड बनता है तथा अभिक्रिया S_N2 क्रियाविधि द्वारा होती है।

$$CH_3-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3+HX$$
आइसोप्रोपिल मेथिल ईथर

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{मेथिल हैलाइड}}{CH_3X} + \underset{\text{आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OH}$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-O-CH_2-CH_3+HX$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-OH+CH_3-CH_2-X$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_3+HX$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH+CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-X$$

(ii) जल अपघटन : जब ईथर की तनु H_2SO_4 के साथ उच्च दाब पर गर्म करते है तो ऐथेनॉल प्राप्त होता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5 \xrightarrow[\text{उच्चदाब}]{\text{तनु } H_2SO_4} 2C_2H_5-OH$$

(iii) अपचयन : द्रव अमोनिया में Na के साथ डाई एथिल ईथर का अपचयन करवाने पर ऐल्केन व ऐल्केनॉल बनता है।

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3+2H \xrightarrow[\text{मे Na}]{\text{द्रव } NH_3} \underset{\text{ऐथेन}}{CH_3-CH_3} + \underset{\text{ऐथेनॉल}}{CH_3-CH_2-OH}$$

लाल फॉस्फोरस व HI के साथ गर्म करने पर एथेन बनती है।

$$C_2H_5-OC_2H_5+4H \xrightarrow[\Delta]{HI/P} 2C_2H_6+H_2O$$

(iv) ऐसीटिल क्लोराइड के साथ : निर्जल $ZnCl_2$ की उपस्थिति में ईथर की ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया कराने पर ऐथिल ऐसीटेट तथा एथिल क्लोराइड बनता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

$$\downarrow$$

$$C_2H_5Cl + \underset{\text{एथिल ऐसीटेट}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5}$$

(v) ऐसीटिक एनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया : ईथर को निर्जल $ZnCl_2$ की उपस्थिति में ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ गर्म करने पर एथिल ऐसीटेट बनता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow$$

$$2\ \underset{\text{एथिल ऐसीटेट}}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C_2H_5}$$

4. अन्य अभिक्रियाएं :

(i) निर्जलीकरण : डाई एथिल ईथर की वाष्प को एलुमिना पर 653 K ताप पर प्रवाहित करने पर जल का अणु निकल जाता है और एथीन बनती है।

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow[653\,K]{Al_2O_3} 2CH_2=CH_2+H_2O$$

(ii) कार्बन मोनो ऑक्साइड के साथ : ईथर CO के साथ 500 वा.दा. तथा 398-423 K ताप पर उत्प्रेरक BF_3 तथा जल की उपस्थिति में एस्टर बनाता है।

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3+CO \xrightarrow[500atm]{BF_3/398-423K} \underset{\text{एथिल प्रोपेनॉएट}}{CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3}$$

(iii) दहन : डाई एथिल ईथर हवा में प्रकाश युक्त ज्वाला के साथ जलता है तथा जल व कार्बन डाई ऑक्साइड बनाता है।

$$C_2H_5-O-C_2H_5+6O_2 \longrightarrow 4CO_2+5H_2O$$

11.3.5 ईथर के उपयोग (Applications of ether)

1. कार्बनिक अभिक्रियाओं में विलायक के रूप में (जैसे– ग्रीन्यार अभिकर्मक बनाने तथा वुर्ट्ज अभिक्रिया में)
2. अस्पतालों में निश्चेतक के रूप में।
3. प्रशीतक के रूप में CO_2 के साथ मिलकर काम में लिया जाता है। इनके मिश्रण का ताप 193 K तक होता है।
4. ऐल्कोहॉल तथा ईथर का मिश्रण नेटेलाइट नाम से पेट्रोल के स्थान पर उपयोग किया जाता है।
5. सुगन्धियों तथा धुआँ रहित पाउडर के निर्माण में।

मुख्य बिन्दु

- ऐल्केनो के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्नों को ऐल्कोहॉल कहते है।
- ऐल्कोहलों को निम्न विधियों द्वारा बनाया जाता है–
  1. ऐल्कीन द्वारा
  2. ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा
  3. कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा एस्टर के अपचयन
  4. हैलोऐल्केन द्वारा
  5. ऐस्टर के जल अपघटन द्वारा
  6. ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन द्वारा
- कम अणुभार वाले ऐल्कोहल अन्तअणुक हाइड्रोजन बंध के कारण जल में विलेय होते तथा परमाणु भार बढ़ने के साथ–साथ विलेयता कम होती जाती है।
- ऐल्कोहल की रासायनिक अभिक्रियाओं को चार भागों में बांट सकते है–
  (i) हाइड्रॉक्सी समूह के O-H आबंध के विदलन के कारण
  (ii) ऐल्केनॉल के C-O आबन्ध के विदलन के कारण।
  (iii) ऐल्किल तथा हाइड्रॉक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाएं
  (iv) हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण।
- ऐरोमेटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक जिनमें हाइड्राक्सी समूह सीधे बेंजीन वलय से जुड़ा रहता है, फिनॉल कहलाते है।
- फिनॉल रंगहीन तथा विशिष्ट गंध वाला द्रव है, जो वायु के संपर्क में ऑक्सीकृत होकर पेरा–बेन्जोक्विनोन बनने के कारण गुलाबी रंग का हो जाता है। यह जल में आंशिक विलेय है।
- फीनॉल की रासायनिक अभिक्रियाओं को तीन वर्गों में विभाजित किया गया है–
  1. फीनॉलिक समूह की
  2. बैंजीन वलय की
  3. संघनन अभिक्रियाएं
- ईथर, रंगहीन तथा मीठी गंध वाले द्रव है। ये जल में कम विलेय होते है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

बहुचयनात्मक प्रश्न –

1. एथेनॉल तथा सान्द्र H_2SO_4 की क्रिया द्वारा किसी भी अवस्था में निम्न में से कौन प्राप्त नहीं होता है–
   (अ) CH_3CHO (ब) $CH_3CH_2HSO_4$
   (स) C_2H_4 (द) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
2. ऐल्कोहॉल का सामान्य सूत्र है–
   (अ) $C_n H_{2n+2} O$ (ब) $C_n H_{2n+1} O$
   (स) $C_{n+1} H_{2n} O$ (द) $C_{n+2} H_n O$
3. $R-MgX + HCHO \xrightarrow[\text{ईथर}]{\text{शुष्क}} [P]$ यहाँ [P] है–
   (अ) RCH_2OH (ब) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$
   (स) CH_3OH (द) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$
4. ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड के साथ करवाने पर उत्पाद बनता है।
   (अ) क्लोरो ऐल्कीन (ब) डाइक्लोरो ऐल्कीन
   (स) क्लोरो ऐल्केन (द) डाइक्लोरो ऐल्केन
5. निम्नलिखित फीनॉल में सबसे प्रबल है–
   (अ) o-नाइट्रो फीनाल (ब) m-नाइट्रो फीनाल
   (स) p-नाइट्रो फीनाल (द) p-क्लोरो फीनाल
6. विक्टर मेयर परीक्षण नहीं दिया जाता है–
   (अ) C_2H_5OH (ब) $(CH_3)_3 COH$
   (स) $(CH_3)_2 CHOH$ (द) $CH_3CH_2CH_2OH$
7. निम्न में प्रबल अम्ल है–
   (अ) फीनॉल (ब) m-क्लोरोफीनॉल
   (स) बेन्जिल ऐल्कोहॉल (द) साइक्लो हेक्सानॉल
8. सैलिसिलिक अम्ल को सोड़ा लाइम के साथ गर्म करने पर बनने वाला उत्पाद है–
   (अ) मेथिल ऐल्कोहॉल (ब) ईथर

(स) ऐथिल ऐल्कोहॉल (द) फीनॉल

9. फीनॉल क्लोरोफॉर्म + क्षार $\rightarrow$ मुख्य उत्पाद
मुख्य उत्पाद है–
(अ) सैलिसैल्डिहाइड (ब) फॉमेल्डिहाइड
(स) कीटोन (द) ऐसीटेल्डिहाइड

10. ईथर को ऐल्लुमिना पर 653K ताप पर प्रवाहित करने पर बनने वाला उत्पाद है–
(अ) ऐल्कीन (ब) ऐल्केन
(स) ऐल्कोहॉल (द) फीनॉल

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न–

1. ऐल्कोहॉल का सामान्य सूत्र लिखिए।
2. एथिल ऐल्कोहॉल का IUPAC नाम लिखिए।
3. ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया फॉर्मेल्डिहाइड से करवाने पर, बनने वाले उत्पाद का नाम लिखिए।
4. प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों की अम्लता का क्रम लिखिए।
5. फ्रीस पुनर्विन्यास लिखिए।
6. फीनॉल, वायु में खुला छोड़ने पर क्या बनाता है?
7. इलेक्ट्रॉन ऑक्सी समूह का फीनॉल की अम्लता पर क्या प्रभाव होगा?
8. ईथर का सामान्य सूत्र लिखिए।

लघूत्तरात्मक प्रश्न :

9. हाइड्रोबोरोनन ऑक्सीकरण अभिक्रिया समझाइए।
10. ग्रीन्यार अभिकर्मक से प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनने की विधि लिखिए।
11. ऐल्कोहॉल पानी में विलये है तथा ऐथिल ईथर नहीं। कारण समझाइए।
12. फीनॉल बनाने की कोई दो औद्योगिक विधियाँ समझाइए।
13. फीनॉल, कार्बोक्सिलिक अम्ल की तुलना में कम अम्लीयता प्रदर्शित करते है। कारण समझाइए।
14. निम्न अभिक्रियाएं लिखिए–
    (i) गाटरमान अभिक्रिया
    (ii) राइमर–टीमान अभिक्रिया
    (iii) डफ अभिक्रिया
15. डाइऐथिल ईथर की हैलोजनीकरण अभिक्रिया समझाइए।

निबन्धात्मक प्रश्न :

17. ऐल्कोहॉल निम्न से अभिक्रिया करके क्या बनाता है?
    (i) PCl_3 (ii) $SOCl_2$
18. फीनॉल निम्न अभिक्रिया कर क्या बनाता है?
    (i) HCN तथा HCl
    (ii) NaOH अथवा KOH की उपस्थिति में
19. डाइऐथिल ईथर की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं लिखिए।

सही उत्तर –

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

❏❏❏

12

आक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग–2)
Organic Compounds with Functional Group Containing Oxygen (Part-2)

12.1 एल्डिहाइड और कीटोन
(Aldehyde and Ketone)

एल्डिहाइड तथा कीटोन वे हाइड्रोकार्बन व्युत्पन्न है जिनमें कार्बोनिल समूह $>C=O$ उपस्थित होता है। ऐल्डिहाइड में ऑक्सीजन परमाणु एक प्राथमिक कार्बन से जुड़ा होता है जबकि कीटोन में ऑक्सीजन परमाणु द्वितीयक कार्बन से जुड़ा होता है।

उदाहरण–

$$H_3C-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H \qquad\qquad H_3C-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

ऐल्डिहाइड   कीटोन

ऐल्डिहाइड में कार्बोनिल कार्बन एक ओर ऐल्किल/ऐरिल समूह व दूसरी ओर हाइड्रोजन से जुड़ा होता है। कीटोन में कार्बोनिल कार्बन दोनों ओर ऐल्किल/ऐरिल समूह से जुड़ा होता है। ऐल्डिहाइड में क्रियात्मक समूह $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\diagdown O}$ उपस्थित होता है इसे ऐल्डिहाइड समूह भी कहते हैं। यह सदैव श्रृंखला के सिरे पर स्थित है। कीटोनिक समूह $\genfrac{}{}{0pt}{}{-\overset{|}{C}\diagdown}{-\underset{|}{C}\diagup}C=O$ सदैव श्रृंखला के मध्य में होता है। यदि कीटोन में कार्बोनिल समूह से जुड़े दोनों समूह समान है तो उसे सामान्य कीटोन कहते है तथा यदि दोनों समूह असमान है तो उसे मिश्रित कीटोन कहते है। ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n}O$ होता है।

12.1.1 नाम पद्धति (Nomenclature)

(I) ऐल्डिहाइड– नामकरण की सामान्य पद्धति में ऐल्डिहाइड्स का नाम इनके ऑक्सीकरण से प्राप्त संगत अम्ल, के नाम से 'इक अम्ल' (ic acid) को हटाकर उसके स्थान पर 'ऐल्डिहाइड' लगाकर दिया जाता है। प्रतिस्थापित एल्डिहाइड्स में प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षर $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, ... आदि से इंगित किया जाता है। एल्डिहाइड समूह -CHO में जुड़े कार्बन को α उसके आगे के कार्बन को β इसी प्रकार से आगे प्रतिस्थापी की स्थिति लिखी जाती है।

$$-\underset{5}{\overset{\delta}{C}}-\underset{4}{\overset{\gamma}{C}}-\underset{3}{\overset{\beta}{C}}-\underset{2}{\overset{\alpha}{C}}-\underset{1}{CHO}$$

नामकरण की IUPAC पद्धति में ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड्स को एल्केनैल कहते है। ऐल्केन के अंग्रेजी नाम alkane से अंतिम अक्षर e को हटाकर 'al' (एल) जोड़कर इसे प्राप्त किया जाता है। IUPAC नाम लिखने के लिए कार्बन की वह सबसे लम्बी श्रृंखला चुनते है जिसमें ऐल्डिहाइड समूह का कार्बन शामिल हो। यदि कार्बन श्रृंखला पर कोई प्रतिस्थापी है तो उसकी स्थिति को संख्यांक (1, 2...) द्वारा इंगित कर इनका पूर्व लग्न लिखा जाता है। एक से अधिक प्रतिस्थापी होने पर प्रतिस्थापितयों के नाम संख्यांक के साथ अंग्रेजी वर्णमाला में वर्णाक्षर क्रम में लिखे जाते है। जनक कार्बन श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से करते हैं कि ऐल्डिहाइड समूह के कार्बन को संख्यांक न्यूनतम (1) मिले। कुछ ऐल्डिहाइड्स के सामान्य व IUPAC नाम नीचे सारणी 12.1 में समझाए गये हैं।

सारणी 12.1

सूत्र	संगत अम्ल	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$HCHO \xrightarrow{O}$	$HCOOH$ फॉर्मिक अम्ल	फॉर्मेल्डिहाइड	मेथेनैल
$CH_3CHO \xrightarrow{O}$	CH_3COOH ऐसीटिक अम्ल	ऐसीटेल्डिहाइड	एथेनैल

$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{O}$	CH_3CH_2COOH प्रोपिऑनिक एसिड	प्रोपिऑनएल्डिहाइड	प्रोपेनैल
$CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{O}$	$CH_3CH_2CH_2COOH$ ब्युटेरिक एसिड	ब्युटेरैल्डिहाइड	ब्युटेनैल
$(CH_3)_2CHCHO \xrightarrow{O}$	$(CH_3)_2CH-COOH$ आइसो ब्युटेरिक एसिड	आइसोब्युटेरैल्डिहाइड	2–मेथिल प्रोपेनैल
$CH_3-CH_2-\overset{\alpha}{C}H(CH_3)-CHO \xrightarrow{O}$	$CH_3-CH_2-\overset{\alpha}{C}H(CH_3)-COOH$ α–मेथिल ब्युटेरिक अम्ल	α–मेथिल ब्युटेरैल्डिहाइड	2–मेथिल ब्युटेनैल
$CH_3-\overset{\beta}{C}H(CH_3)-\overset{\alpha}{C}H_2-CHO \xrightarrow{O}$	$H_3C-CH_2-\overset{\beta}{C}H(CH_3)-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH$ β–मेथिलब्युटेरिक अम्ल	β–मेथिल ब्युटेरैल्डिहाइड	3–मेथिल ब्युटेनैल

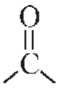
(II) कीटोन : नामकरण की सामान्य पद्धति में सरल कीटोन को डाइऐल्किल कीटोन लिखते है। मिश्रित कीटोन को ऐल्किलऐल्किल कीटोन लिखा जाता है। वह ऐल्किल समूह जिसका नाम अंग्रेजी वर्णमाला के वर्णाक्षर क्रम में पहले आता है, का नाम पहले लिखते है तथा अन्य ऐल्किल समूह का नाम इसके पश्चात् लिखते है। प्रतिस्थापित कीटोन में प्रतिस्थापी की स्थिति को ग्रीक अक्षर $\alpha, \beta, \gamma, \delta,....$ आदि द्वारा इंगित करते है। कीटोनिक कार्बोनिल समूह के पास जुड़े कार्बन को α उसके बाद वाले को β कहा जाता है। **उदाहरण–**

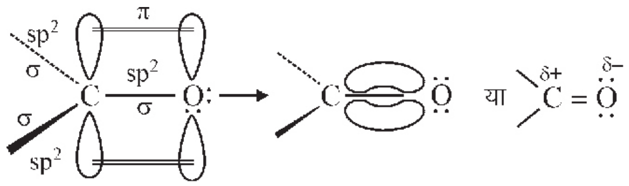
$$H_3\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}H(Cl)-CO-\overset{\alpha^1}{C}H_2-\overset{\beta^1}{C}H_2-Cl$$

α, β^1 – डाईक्लोरो डाई ऐथिल कीटोन

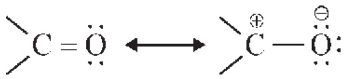
IUPAC पद्धति में कीटोन को ऐल्केनॉन (Alkanone) कहते हैं। सबसे पहले कीटोन के सूत्र में सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला का चयन करते है जिसमें कीटोनिक समूह उपस्थित होता है। श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से करते है जिससे कार्बोनिल कार्बन को न्यूनतम अंक मिले। श्रृंखला में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या के संगत ऐल्केन (Alkane) के अंग्रेजी नाम से 'ई' (e) हटाकर अनुलग्न 'ऑन' (one) लगा देते है। प्रतिस्थापित कीटोन में उस लम्बी जनक श्रृंखला का चयन करते है जिसमें कीटो समूह उपस्थित है। श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से करते है की कीटों समूह के कार्बन को न्यूनतम अंक मिले। अन्य प्रतिस्थापी, जो श्रृंखला पर उपस्थित होते है उनका नाम उनके नामांक के साथ वर्णाक्षर क्रम में पूर्वलग्न के रूप में लिखा जाता है। पांच कार्बन युक्त कीटोन के सामान्य नाम तथा IUPAC नाम नीचे सारणी में दर्शाये गये है।

सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$CH_3\,CO\,CH_3$	डाई मेथिलकीटोन / ऐसीटोन	प्रोपेनॉन
$CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3$	एथिल मेथिल कीटोन	ब्युटेनॉन
$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{2}{C}(=O)-\overset{1}{C}H_3$	मेथिल प्रोपिल कीटोन	पेन्ट–2–ऑन
$CH_3-CH_2-\overset{3}{C}(=O)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_3$	डाई एथिल कीटोन	पेन्ट–3–ऑन
$CH_3-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}(=O)-\overset{1}{C}H_3$	आइसो प्रोपिल मेथिल कीटोन	3–मेथिल ब्युट–2–ऑन

कार्बोनिल समूह की प्रकृति : कार्बोनिल समूह  में ऑक्सीजन की विद्युत ऋणता कार्बन से अधिक होती है अतः π-इलेक्ट्रॉन धनत्व ऑक्सीजन परमाणु की ओर विस्थापित हो जाता है। इस प्रकार कार्बन ऑक्सीजन बंध ध्रुवीय हो जाता है। कार्बन पर आंशिक धनावेश तथा ऑक्सीजन पर आंशिक ऋणावेश आ जाता है।



इस प्रकार कार्बोनिल समूह निम्न दो संरचनाओं का अनुवादी संकर है।



कार्बोनिल समूह की ध्रुवीय प्रकृति इनके द्विध्रुवीय आघूर्ण के मान से भी परिलक्षित होती है। कार्बोनिल यौगिको (एल्डिहाइड तथा कीटोन) में पर्याप्त द्विध्रुव आघूर्ण होता है। (ie. 2.3-2.8D)

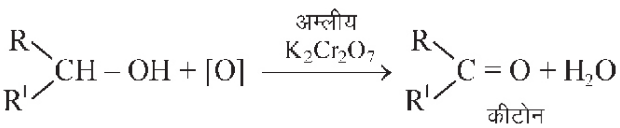
इस प्रकार ध्रुवणता के कारण कार्बोनिल समूह का कार्बन इलेक्ट्रॉन स्नेही केन्द्र और कार्बोनिल समूह का ऑक्सीजन नाभिक स्नेही केन्द्र की तरह व्यवहार करता है।

12.1.2 विरचन की विधियाँ (Methods of synthesis)

(I) ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों के विरचन की विधियाँ निम्न है–

1. **ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण से :** प्राथमिक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से ऐल्डिहाइड तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से कीटोन प्राप्त होते है। ऑक्सीकरण के लिए सामान्यतः अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ या जलीय अथवा क्षारीय $KMnO_4$ का उपयोग किया जाता है।

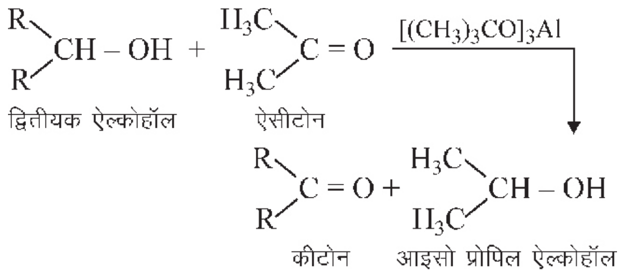
$$\underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{RCH_2OH} + [O] \xrightarrow{K_2Cr_2O_7\text{ अम्लीय}} \underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H} + H_2O$$



अभिक्रिया द्वारा प्राप्त ऐल्डिहाइड शीघ्रता से आगे ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल में बदल जाते है। अतः ऑक्सीकरण द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉल से ऐल्डिहाइड की उच्च लब्धि प्राप्त करने के लिए एक अन्य उत्प्रेरक PCC (पिरिडिनियम क्लोरो क्रोमेट $CrO_3.C_5H_5N.HCl$) का उपयोग किया जाता है। यह अभिकर्मक ऐल्डिहाइड का आगे कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकरण नहीं होने देता।

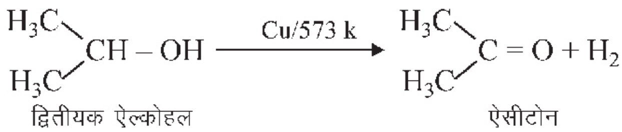
$$R-CH_2-OH \xrightarrow[\underset{\text{अम्लीय}}{K_2Cr_2O_7}]{PCC} R-CHO$$

ऑपेनॉर ऑक्सीकरण (Oppenauer Oxidation): इस विधि द्वारा द्वितीयक ऐल्कोहॉल को कीटोन में ऑक्सीकृत किया जाता है। (जिसमें कीटोन आगे कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकृत नहीं होता।) द्वितीयक ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया ऐसीटोन के आधिक्य में ऐल्यूमिनियम–t–ब्यूटॉक्साइड से करवायी जाती है। 2° ऐल्कोहॉल कीटोन में ऑक्सीकृत हो जाता है और ऐसीटोन आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल में अपचयित हो जाता है।



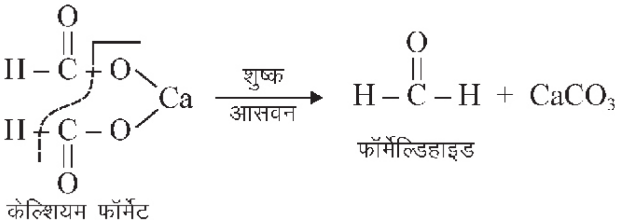
2. **ऐल्कोहॉल के उत्प्रेरकीय विहाइड्रोजनीकरण द्वारा:** प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल की वाष्प को तप्त तांबे पर 573 K पर प्रवाहित करने पर विहाइड्रोजनीकरण होता है। प्राथमिक ऐल्कोहॉल से ऐल्डिहाइड तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल से कीटोन प्राप्त होते है।

$$\underset{\substack{\text{एथेनॉल}\\ \text{(प्राथमिक ऐल्कोहल)}}}{H_3C-CH_2-OH} \xrightarrow{Cu/573K} \underset{\text{एथेनैल}}{CH_3-CHO} + H_2$$

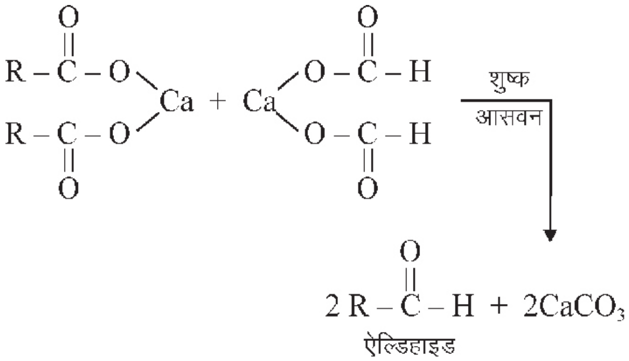


3. **ऐल्केनॉइक अम्लों के कैल्शियम लवणों के शुष्क आसवन द्वारा :**

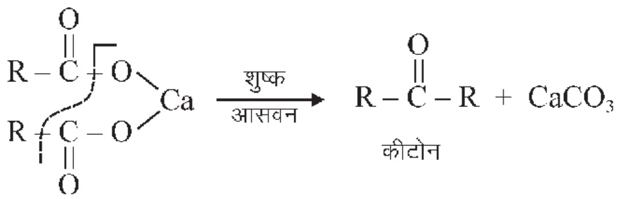
(i) कैल्शियम फॉर्मेट के शुष्क आसवन से फार्मेल्डिहाइड बनता है।



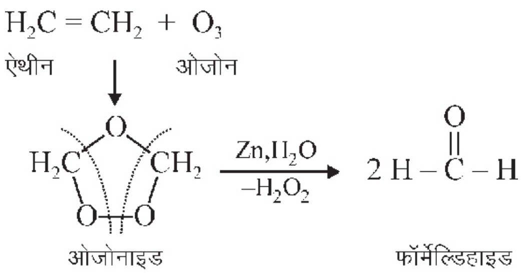
(ii) कैल्शियम फॉर्मेट तथा कैल्शियम ऐल्केनोएट के मिश्रण के शुष्क आसवन से मुख्यतया ऐल्डिहाइड्स प्राप्त होते है। (फार्मेल्डिहाइड के अलावा)



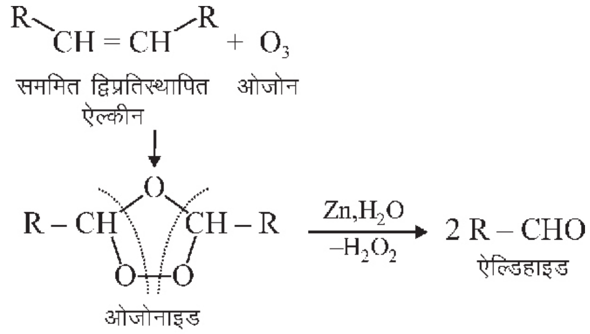
(iii) कैल्शियम फॉर्मेट के अतिरिक्त अन्य किसी भी कैल्शियम ऐल्केनोएट के शुष्क आसवन से कीटोन प्राप्त होते है।



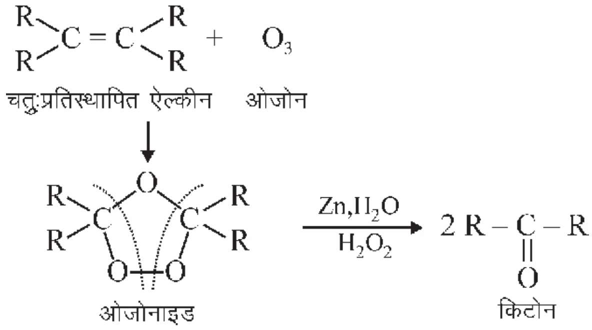
4. ऐल्कीन के ओजोनी अपघटन द्वारा : ऐल्कीन ओजोन से अभिक्रिया कर ओजोनाइड बनाती है। ओजोनाइड का जिंक चूर्ण की उपस्थिति में जल अपघटन करने पर ऐल्डिहाइड तथा कीटोन प्राप्त होते है। ऐथिलीन से फॉर्मेल्डिहाइड बनता है, सममित द्विप्रतिस्थापित ऐल्कीन से अन्य ऐल्डिहाइड बनते है तथा चतुः प्रतिस्थापित ऐल्कीन से कीटोन बनते है।



$$Zn + H_2O_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$$

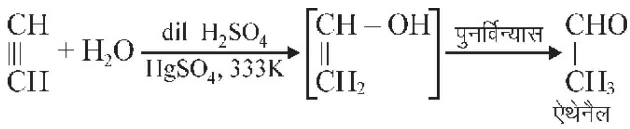


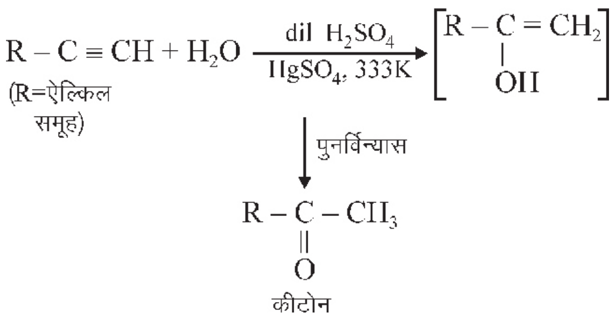
$$Zn + H_2O_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$$



$$Zn + H_2O_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$$

5. ऐल्काइनों के जलयोजन द्वारा : एल्काइन तनु व गर्म H_2SO_4 तथा मर्क्यूरिक सल्फेट $HgSO_4$ की उपस्थिति में जल के एक अणु के योग द्वारा ऐल्डिहाइड तथा कीटोन बनाती है। एथाइन से ऐथेनैल बनता है जबकी अर्द्ध प्रतिस्थापित एल्काइन से कीटोन बनता है। मेथेनैल इस विधि से नहीं बनाया जा सकता है।

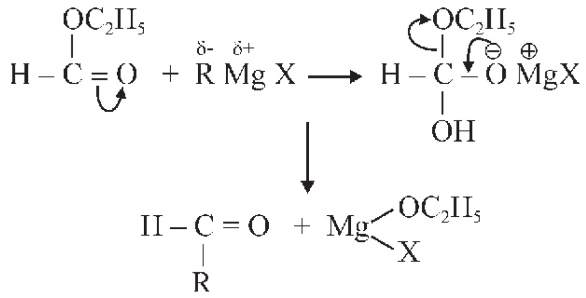




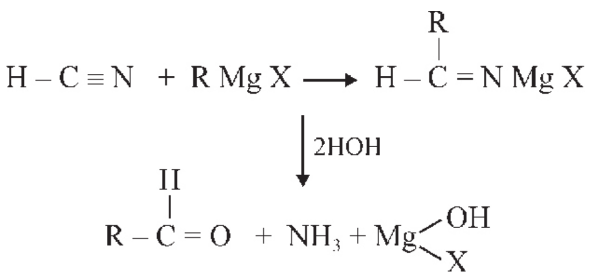
(5) ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा : ग्रीन्यार अभिकर्मक (RMgX) की सहायता से ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों बनाए जा सकते है।

(I) ऐल्डिहाइड का संश्लेषण :

(i) एथिल फॉर्मेट की अभिक्रिया से : एक अणु एथिल फॉर्मेट, एक अणु ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया करता है और ऐल्डिहाइड बनता है।

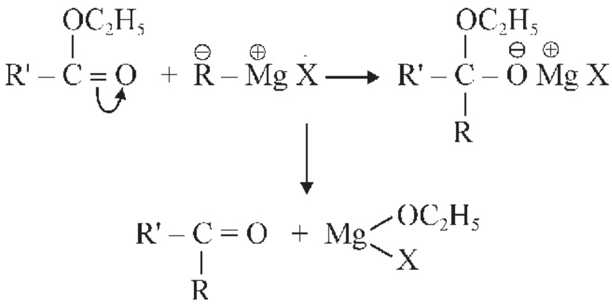


(ii) हाइड्रोजन सायनाइड की अभिक्रिया से : HCN की अभिक्रिया ग्रीन्यार अभिकर्मक से करवाने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है जिसके जलअपघटन द्वारा ऐल्डिहाइड बनता है।

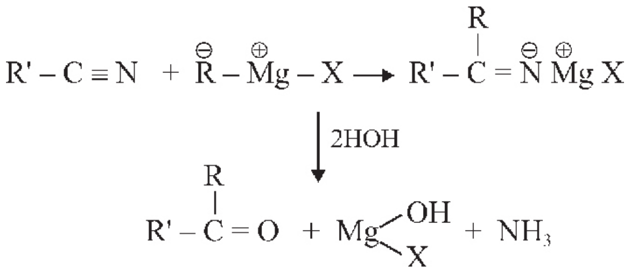


(II) कीटोन का संश्लेषण :

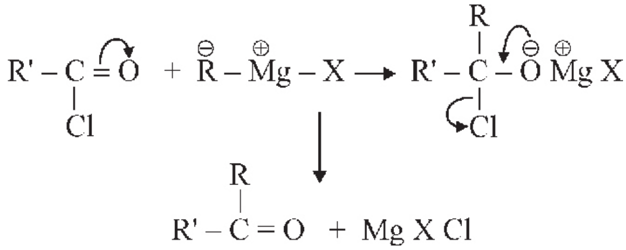
(i) एथिल एस्टर की अभिक्रिया से : कार्मिक अम्ल के अतिरिक्त अन्य किसी अम्ल के एस्टर के एक अणु व ग्रीन्यार अभिकर्मक के एक अणु के बीच अभिक्रिया होती है और कीटोन बनता है।



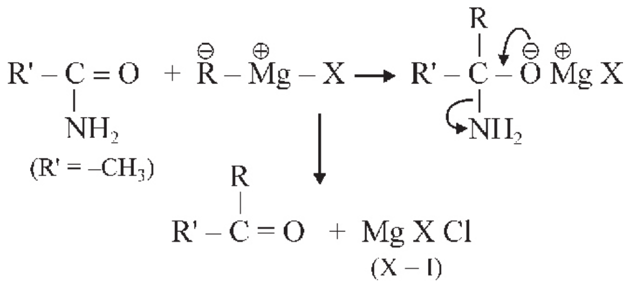
(ii) ऐल्किल सायनाइड से अभिक्रिया: R–C=N की अभिक्रिया ग्रीन्यार अभिकर्मक से करवाने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है जिसके अपघटन द्वारा कीटोन बनता है।



(iii) ऐल्केनॉयल क्लोराइड से अभिक्रिया :

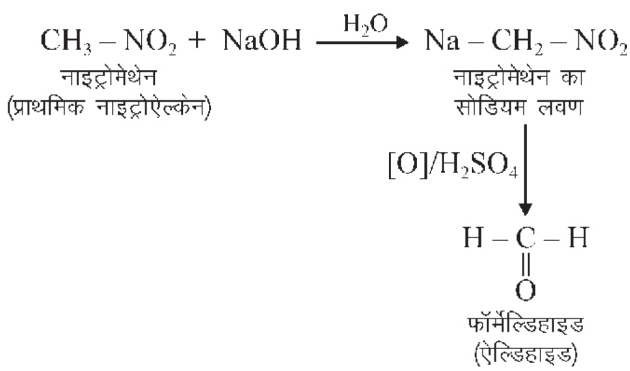


(iv) ऐल्केनैमाइड से अभिक्रिया :



6. नाइट्रोऐल्केनों से– (नेफ अभिक्रिया, Nef reaction)

नाइट्रोऐल्केन की अभिक्रिया क्षार से करवाने पर लवण बनते है जो प्रबल खनिज अम्लों (H_2SO_4,HCl या HNO_3) द्वारा जल अपघटित होकर कार्बोनिल यौगिक बनाते है। प्राथमिक नाइट्रोऐल्केन, ऐल्डिहाइड देते है तथा द्वितीयक नाइट्रोऐल्केन, कीटोन देते है।



$$\underset{\text{2–नाइट्रोप्रोपेन (द्वितीयक नाइट्रोऐल्केन)}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-NO_2} + NaOH \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{2–नाइट्रोप्रोपेन का सोडियम लवण}}{Na-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-NO_2} \xrightarrow{[O]/H_2SO_4} \underset{\text{ऐसीटोन (कीटोन)}}{CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3}$$

7. जैम डाइ हैलाइडों के जल अपघटन द्वारा–

जैम डाइ हैलाइडों का जलअपघटन जलीय KOH द्वारा करने पर यह ऐल्डिहाइड या कीटोन देते है।

$$\underset{\text{ऐथिलीडीन क्लोराइड}}{CH_3-CH\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}} + \underset{\text{(जलीय)}}{2KOH} \xrightarrow{-2KCl} \underset{\text{अस्थायी}}{\left[CH_3-CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right]} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}{CH_3-CHO}$$

$$\underset{\text{आइसोप्रोपिलीडीन क्लोराइड}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}CH\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}} + \underset{\text{(जलीय)}}{2KOH} \xrightarrow{-2KCl} \underset{\text{अस्थायी}}{\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right]} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{ऐसीटोन}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C=O}$$

8. ग्लाइकॉल के ऑक्सीकरण द्वारा

ग्लाइकॉल का ऑक्सीकरण परआयोडिक अम्ल (HIO_4) अथवा लैड टेट्राऐसीटेट द्वारा करने पर यह ऐल्डिहाइड या कीटोन देते है।

$$\underset{\text{एथिलीन ग्लाइकॉल}}{\begin{matrix}CH_2-OH\\|\\CH_2-OH\end{matrix}} \xrightarrow[{[O]}]{(CH_3COO)_4\,Pb} \underset{\text{फॉर्मेल्डिहाइड}}{2HCHO}$$

$$\begin{matrix}CH_3-CH-OH\\|\\CH_2-OH\end{matrix} \xrightarrow[{[O]}]{(CH_3COO)_4\,Pb} \underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड तथा फॉर्मेल्डिहाइड}}{CH_3CHO + 2HCHO}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C-OH \atop {\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C-OH} \xrightarrow[{[O]}]{(CH_3COO)_4\,Pb} 2\underset{\text{ऐसीटोन}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}C=O}$$

केवल ऐल्डिहाइड बनाने की विधियाँ निम्न है–

1. ऐल्केन नाइट्राइल के अपचयन से–(स्टीफेन अभिक्रिया)–

ऐल्केन नाइट्राइल, स्टैनस क्लोराइड और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल $(SnCl_2 + HCl)$ द्वारा ईथर की उपस्थिति में अपचयित होकर ऐल्डिमीन बनाते हैं। ऐल्डिमीन के जल अपघटन पर ऐल्डिहाइड बनता है। यह अभिक्रिया स्टीफेन अभिक्रिया कहलाती है।

$$R-C\equiv N \xrightarrow[\text{HCl (ईथर में)}]{SnCl_2} R-CH=NH.HCl \xrightarrow{HOH} R-CHO + NH_4Cl$$

2. ऐल्केनॉयल क्लोराइड के अपचयन से– (रोजेनमुण्ड अपचयन)–

ऐल्केनॉयल क्लोराइड $(R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-Cl)$ की अभिक्रिया जलती हुई जाइलीन में $Pd/BaSO_4$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन से कराने पर यह अपचयन होकर ऐल्डिहाइड बनते हैं। यह अपचयन रोजेनमुण्ड अपचयन कहलाता है।

$$\underset{\text{ऐल्केनॉयल क्लोराइड}}{R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-Cl} + H_2 \xrightarrow{Pd/BaSO_4} \underset{\text{ऐल्केनैल}}{R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-H} + HCl$$

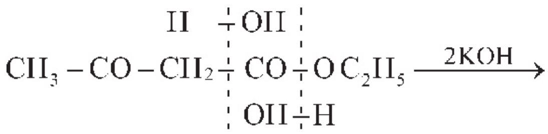
इस अभिक्रिया द्वारा फॉर्मेल्डिहाइड नहीं बनाया जा सकता है क्योंकि HCOCl कमरे के ताप पर अस्थायी होता है।

सामान्यतया ऐल्डिहाइड आगे अपचयित होकर प्राथमिक ऐल्कोहॉल में बदल जाते है, लेकिन यहाँ $BaSO_4$, Pd के लिए विष की तरह कार्य करता है तथा आगे ऐल्डिहाइड का ऐल्कोहॉल में अपचयन रोकता है।

केवल कीटोन बनाने की विधि निम्न है–

1. ऐसीटो ऐसीटिक एस्टर या इसके ऐल्किल व्युत्पन्न के कीटोनिक जल अपघटन से : ऐसीटोऐसीटिक एस्टर या इसके ऐल्किल व्युत्पन्न को तनु क्षार के साथ गर्म करने पर कीटोनिक जल अपघटन होकर कीटोन

बनते है।



$$H_3C-CO-CH_3 + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{R}{|}}{C}H-COOC_2H_5 \xrightarrow{KOH/H_2O}$$

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{R}{|}}{C}H_2 + K_2CO_3 + C_2H_5-OH$$

12.1.3 ऐल्डिहाइड व कीटोन के भौतिक गुणधर्म– (Physical properties of aldehyde and ketone)

1. **भौतिक अवस्था :** फार्मेल्डिहाइड गैस है। निम्न ऐल्डिहाइड तथा कीटोन रंगहीन वाष्पशील द्रव है। उच्च ऐल्डिहाइड तथा कीटोन (C_{11} से आगे) ठोस होते है।
2. **गंध :** निम्न ऐल्डिहाइड की गंध अरूचिकर होती है किन्तु उच्च ऐल्डिहाइड्स में फलों के समान गंध पायी जाती है। कीटोन रूचिकर गंध वाले द्रव होते है। इनका उपयोग सुगन्ध के रूप में किया जाता है।
3. **क्वथनांक :** ऐल्डिहाइड तथा कीटोन में ध्रुवीय कार्बोनिल समूह उपस्थित होता है। अतः इनके अणुओं में $>C=O$ द्विध्रुवों के मध्य प्रबल द्विध्रुव–द्विध्रुव अन्तरा अणुक आकर्षण उत्पन्न होता है।

इस प्रकार अन्तराअणुक संगुणन के फलस्वरूप ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के क्वथनांक समान अणुभार वाले ऐल्केन से अधिक होते है।

यौगिक :	n-ब्यूटेन	ब्यूटेनैल	ब्युटेनोल
क्वथनांक (K) :	309	349	391

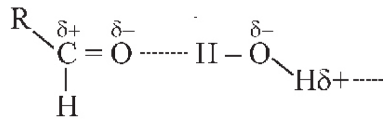
कार्बोनिल यौगिको के अणुओं के बीच अन्तराणुक आकर्षण बल ऐल्कोहॉल के अणुओं के बीच पाए जाने वाले हाइड्रोजन आबन्ध से कमजोर होते है। परिणामस्वरूप कार्बोनिल यौगिकों के क्वथनांक संगत ऐल्कोहॉल से कम होते है। समावयवी ऐल्डिहाइड तथा कीटोन में से कीटोन के क्वथनांक ज्यादा होते है।

$$H_3C-CH_2-CHO$$
प्रोपेनैल
(μ=2.52D, क्वथनांक=322K)

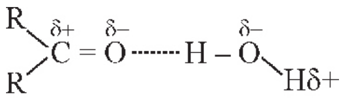
$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$
प्रोपेनोन
(μ=2.88D, क्वथनांक=329K)

सामान्यतः ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का अणुभार जैसे–जैसे बढ़ता है उनके क्वथनांक बढ़ते जाते है।

4. **विलेयता :** निम्नतर कार्बोनिल यौगिक (चार कार्बन परमाणु तक) जल में घुलनशील होते है। इनकी विलेयता ध्रुवीय कार्बोनिल समूह तथा पानी के अणुओं के बीच हाइड्रोजन आबन्ध बनने के कारण होती है।



ऐल्डिहाइड



कीटोन

अणुभार बढ़ने के साथ कार्बोनिल समूह से जुड़े ऐल्किल समूह का आकार बढ़ता है और जल में इनकी घुलनशीलता कम होती जाती है। C_5 या इससे अधिक कार्बन वाले कार्बोनिल यौगिक जल में अल्पविलेय या अविलेय होते है। ये कार्बनिक विलायकों जैसे ऐल्कोहॉल, ईथर में पूर्ण रूप से विलेय हो जाते है।

12.1.4 रासायनिक गुणधर्म ऐल्डिहाइड व कीटोन (Chemical properties of aldehyde and ketone)

कार्बोनिल यौगिको द्वारा दर्शायी जाने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं को निम्न वर्गों में बांटा जा सकता है।

[A] नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं

[B] नाभिक स्नेही योगात्मक विलोपन अभिक्रियाएं

[C] ऑक्सीकरण, अपचयन, हैलोजनीकरण

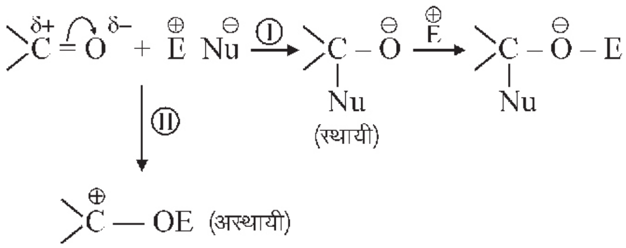
[D] केवल ऐल्डिहाइड द्वारा दर्शायी जाने वाली अभिक्रियाएं

[E] केवल कीटोन द्वारा दर्शायी जाने वाली अभिक्रियाएं

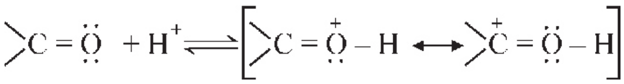
[A] नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं – [Nucleophilic addition Reactions]

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन द्वारा दी जाने वाली प्रमुख अभिक्रिया नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया है। हम जानते है कि कार्बोनिल समूह ध्रुवीय होता है। ऑक्सीजन की विद्युतऋणता कार्बन की तुलना में अधिक होती है। अतः कार्बोनिल समूह के ऑक्सीजन पर आंशिक ऋणावेश तथा कार्बन परमाणु पर

आंशिक धनावेश आ जाता है। ध्रुवीय अभिकर्मक से कार्बोनिल यौगिकों की अभिक्रिया करवाने पर ध्रुवीय अभिकर्मक का नाभिक स्नेही भाग (Nu^-) पहले कार्बोनिल समूह के कार्बन पर आक्रमक करता है और ऋणायन बनता है। यह ऋणावेश अधिक विद्युतऋणी ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित होने के कारण बनने वाला मध्यवर्ती अधिक स्थायी होता है। दूसरे पद में अभिकर्मक का इलेक्ट्रॉन स्नेही (E^+) ऑक्सीजन पर जुड़ता है और अभिक्रिया पूर्ण हो जाती है।

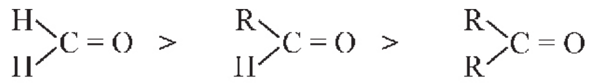


प्रबल नाभिक स्नेही के साथ अभिक्रिया अनुत्क्रमणीय (irreversibles) होती है और उत्पाद की ओर पूर्ण अग्रसर होती है। दुर्बल नाभिक स्नेही के साथ अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में करवायी जाती है। अम्ल की उपस्थिति में कार्बोनिल समूह का ऑक्सीजन प्रोटोनीकृत हो जाता है जिससे कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धनावेश बढ़ जाता है। परिणामस्वरूप दुर्बल नाभिकस्नेही कार्बोनिल कार्बन परमाणु पर शीघ्रता से आक्रमण करता है।



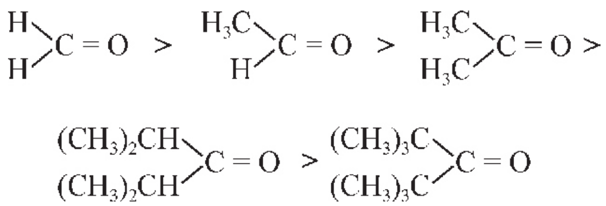
ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की आपेक्षिक क्रियाशीलता– नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिओं के प्रति ऐल्डिहाइड्स, कीटोन की तुलना में अधिक क्रियाशील होते है। ऐल्डिहाइड की कीटोन की तुलना में अधिक क्रियाशीलता को निम्न आधार पर समझाया जा सकता है।

1. **प्रेरणिक प्रभाव :** एक नाभिक स्नेही का कार्बोनिल समूह पर आक्रमण तब आसान होता है जब कार्बोनिल कार्बन पर धनावेश की मात्रा अधिक हो अर्थात् कार्बोनिल समूह का कार्बन इलैक्ट्रॉन न्यून हो। ऐल्किल समूह का इलेक्ट्रॉन विमोचक प्रेरणिक प्रभाव (+I प्रभाव) होता है इसलिए जैसे–जैसे कार्बोनिल समूह से जुड़े ऐल्किल समूहों की संख्या बढ़ती है, कार्बोनिल कार्बन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ता है जो नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं के प्रति क्रियाशीलता को कम करता है। ऐल्डिहाइड की तुलना में कीटोन में कार्बोनिल समूह से अधिक ऐल्किल समूह जुड़े होते है अतः ऐल्डिहाइड नाभिक स्नेही योगात्क अभिक्रियाओं के प्रति अधिक क्रियाशील होते है।



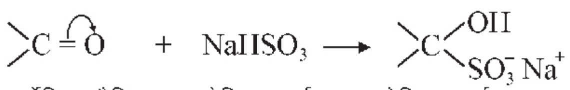
फार्मेल्डिहाइड अन्य फार्मेल्डिहाइड कीटोन

2. **त्रिविम प्रभाव :** फार्मेल्डिहाइड में कार्बोनिल कार्बन से कोई ऐल्किल समूह जुड़ा नहीं होता है, तथा अन्य ऐल्डिहाइड्स में एक व कीटोन में दो ऐल्किल समूह जुड़े होते है। जैसे–जैसे ऐल्किल समूहों की संख्या व उनका आकार बढ़ता है, नाभिक स्नेही का कार्बोनिल समूह के कार्बन पर आक्रमण त्रिविम बाधा के कारण कठिन हो जाता है। अन्य शब्दों में हम कह सकते है कि त्रिविम बाधा बढ़ने के साथ क्रियाशीलता कम होती जाती है।



ऐल्डिहाइड व कीटोन की कुछ प्रमुख नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं निम्न है :–

(i) सोडियम बाई सल्फाइट का योग : ऐल्डिहाइड तथा कीटोन सोडियम बाई सल्फाइट से क्रिया कर क्रिस्टलीय बाई सल्फाइट योगात्पाद बनाते है।

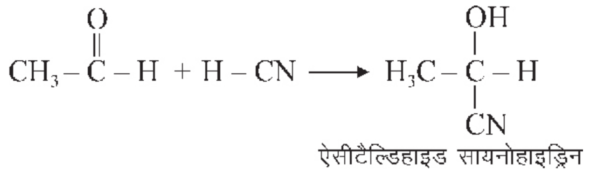


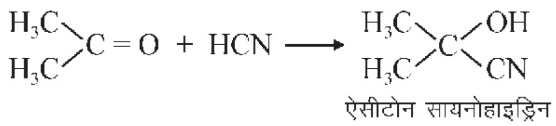
कार्बोनिल यौगिक सोडियम बाई सल्फाइट सोडियम बाई सल्फाइट योगात्पाद

उत्पाद को तनु अम्ल या सोडियम कार्बोनेट विलयन के साथ गर्म करने पर मूल ऐल्डिहाइड तथा कीटोन पुनः प्राप्त हो जाते है इसलिए इस अभिक्रिया का उपयोग ऐल्डिहाइड तथा कीटोन को अन्य कार्बनिक यौगिकों से पृथक करने में किया जाता है।

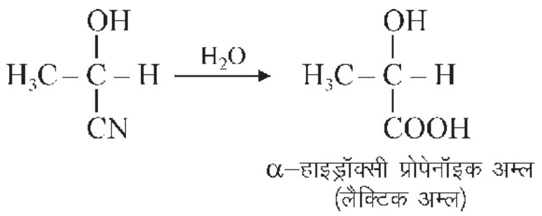
(ii) हाइड्रोजन सायनाइड का योग : ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की अभिक्रिया सोडियम सायनाइड तथा तनु सल्फ्युरिक एसिड से करवाने पर एक अणु हाइड्रोजन सायनाइड का कार्बोनिल समूह पर योग होकर सायनोहायड्रिन बनते है।

सायनोहाइड्रिन

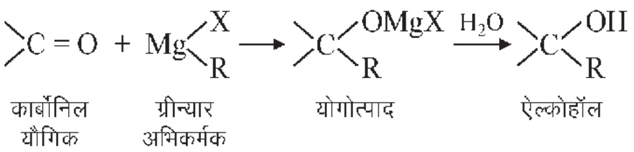




सायनोहाइड्रिन महत्वपूर्ण यौगिक है। ये आसानी से जल अपघटित होकर α–हाइड्रॉक्सी एसिड बनाते है।

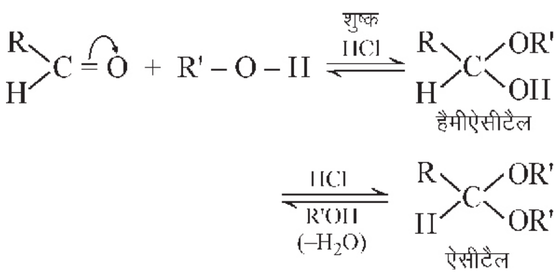


(iii) ग्रीन्यार अभिकर्मक का योग : कार्बोनिल समूह पर ग्रीन्यार अभिकर्मक के नाभिक स्नेही योग से योगोत्पाद प्राप्त होता है जो जल अपघटित होकर ऐल्कोहॉल बनाता है।

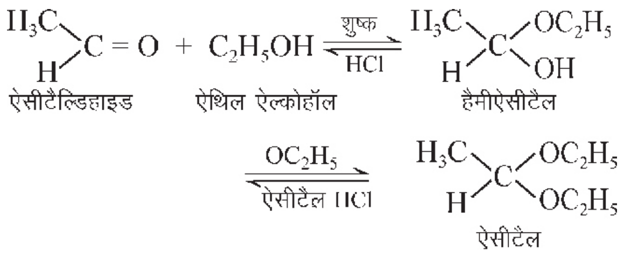


इन अभिक्रियाओं की चर्चा पूर्वमें ऐल्कोहॉल निर्माण की क्रियाविधि में की जा चुकी है।

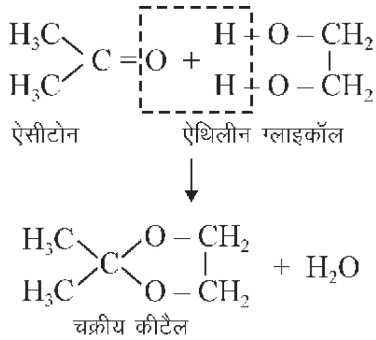
(iv) ऐल्कोहॉल का योग–ऐसीटैल व कीटैल का निर्माण: ऐल्डिहाइड, शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल के एक अणु के योग द्वारा सर्वप्रथम हैमीऐसीटेल बनाते है। अस्थायी होने के कारण यह तुरंत एक अन्य ऐल्कोहॉल अणु से योग करता है तथा ऐसीटैल बनाता है।



अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है। तनु अम्ल की उपस्थिति में ऐसीटैल विघटित होकर पुनः ऐल्डिहाइड बनाते है।



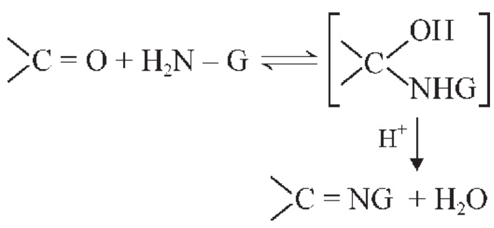
कीटोन मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया नहीं करते है किन्तु डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल से क्रिया कर चक्रीय कीटैल बनाते हैं।



[B] नाभिक स्नेही योगात्मक विलोपन अभिक्रियाएं–

कार्बोनिल यौगिक अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में अनेक अमोनिया व्युत्पन्नों (H_2N-G) के साथ अभिक्रिया कर योगात्पाद बनाते है जिसमें से जल के एक अणु का विलोपन होकर अंतिम उत्पाद बनता है। संपूर्ण अभिक्रिया निम्नानुसार होती है–

वास्तव में पहले कार्बोनिल समूह पर अभिकर्मक का योग होता है।



प्रमुख अमोनिया व्युत्पन्नों के सूत्र व नाम तथा उत्पाद व सूत्र व नाम नीचे सारणी में दर्शाये गए है।

प्रयुक्त अमोनिया व्युत्पन्न		उत्पाद	
सूत्र	**नाम**	**सूत्र**	**नाम***
$NH_2OH,\ G = -OH$	हाइड्रॉक्सिल ऐमीन	$>C = N - OH$	ऑक्सिम
$NH_2-NH_2,\ G = -NH_2$	हाइड्रैजीन	$>C = N - NH_2$	हाइड्रैजोन
$NH_2-NH-C_6H_5 \quad G = -NH-C_6H_5$	फेनिल हाइड्रैजीन	$>C = N - NH-C_6H_5$	फेनिल हाइड्रैजोन
$NH_2-NH-C_6H_3(O_2N)-NO_2 \quad G = -NH-C_6H_3(O_2N)-NO_2$	2,4–डाईनाइट्रो फेनिल हाइड्रैजीन	$>C = N - NH-C_6H_3(O_2N)-NO_2$	2,4–डाईनाइट्रो फेनिल हाइड्रैजोन
$NH_2-CO-NHNH_2,\ G = -NH-CO-NH_2$	सेमीकार्बेजाइड	$>C = N - NIICONII_2$	सेमीकार्बेजोन

[*उत्पाद का नाम लिखते वक्त पहले ऐल्डिहाइड और कीटोन का नाम लिखते है पीछे व्युत्पन्न का कॉलम (iv) में लिखा नाम लिखा जाता है।]

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की अमोनिया व्युत्पन्नों से अभिक्रिया द्वारा प्राप्त उत्पाद क्रिस्टलीय ठोस है। इनका उपयोग ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की पहचान करने के लिए किया जाता है। ये उत्पाद तनु खनिल अम्ल के साथ उबालने पर मूल कार्बोनिल यौगिकों में विघटित हो जाते है। इसलिए इनका उपयेग ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के शुद्धिकरण में किया जाता है।

[C] ऑक्सीकरण (Oxidation)

(1) **ऐल्डिहाइड का ऑक्सीकरण :** ऐल्डिहाइड आसानी से समान कार्बन संख्या वाले कार्बोक्सिलिक अम्ल में परिवर्तित हो जाते है। कुछ प्रमुख ऑक्सीकारक जिनका उपयोग ऑक्सीकरण के लिए किया जाता है वे है : $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ (अम्लीय), ब्रोमीन जल, Ag^+, Cu^{2+} आयन आदि। ऐल्डिहाइड में कार्बोनिल समूह से हाइड्रोजन जुड़ा होता है जो आसानी से ऑक्सीकृत होकर -OH में बदल जाता है।

$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H + [O] \longrightarrow R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-H$$

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

(i) **टॉलेन अभिकर्मक का अपचयन :** अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट को टॉलेन अभिकर्मक कहते है। अभिकर्मक बनाने के लिए सिल्वर नाइट्रेट ($AgNO_3$) में सोडियम हाइड्रॉक्साइड मिलाते है, जिसमें Ag_2O का अवक्षेप प्राप्त होता है। इस अवक्षेप को NH_4OH विलयन मिलाकर घोल लेते है। जब किसी ऐलिफैटिक या ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड को टॉलेन अभिकर्मक के साथ गर्म करते हैं तो यह धात्विक चांदी में अपचयित हो जाता है। यह सिल्वर धातु टेस्ट ट्यूब की दीवारों पर जमा हो जाती है और सिल्वर दर्पण के समान प्रतीत होती है इसलिए यह परीक्षण रजत दर्पण परीक्षण भी कहलाता है। कई बार सिल्वर धातु दर्पण के रूप में नहीं निक्षेपित होकर काले अवक्षेप के रूप में भी विक्षेपित होती है। परीक्षण में सम्मिलित मुख्य अभिक्रियाएँ निम्न है–

$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H + 2[Ag(NH_3)_2]^{\oplus}\overset{\ominus}{O}H \longrightarrow RCOONH_4 + \underset{\text{रजत दर्पण}}{2Ag\downarrow} + 2NH_3 + H_2O$$

(ii) **फेलिंग विलयन का अपचयन–** फेलिंग विलयन दो विलयनों फेलिंग विलयन A तथा फेलिंग विलयन B का मिश्रण होता है।

फेलिंग विलयन A : यह कॉपर सल्फेट का जलीय विलयन होता है।

फेलिंग विलयन B : यह रोशेल लवण (सोडियम पोटेशियम टार्टरेट) तथा सोडियम हाइड्राक्साइड का जल में रंगहीन विलयन होता है।

फेलिंग विलयन A तथा फेलिंग विलयन B को समान मात्रा में मिलाने पर $Cu(OH)_2$ का अवक्षेप बनता है जो तुरंत विलयन में घुलकर गहरे नीले रंग विलयन बनाता है। जब ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड को फेलिंग विलयन के साथ गर्म किया

जाता है तो $Cu(OH)_2$ लाल रंग के Cu_2O के अवक्षेप में परिवर्तित हो जाता है। परीक्षण में सम्मिलित रासायनिक अभिक्रिया निम्न है–

$$\underset{\text{फेलिंग विलयन}}{RCHO + 2[Cu(OH)_2]} \downarrow \underset{\substack{\text{क्युप्रसऑक्साइड}\\ \text{(लाल अवक्षेप)}}}{2Cu_2O\downarrow} + RCOOH + 2H_2O$$

(iii) सोडियम हाइपो हेलाइट द्वारा ऑक्सीकरण (NaOX या X_2+NaOH), हैलोफॉर्म अभिक्रिया : ऐसीटैल्डिहाइड की अभिक्रिया क्षार की उपस्थिति में हैलोजन के आधिक्य से कराने पर हैलोफार्म (क्लोरोफॉर्म, ब्रोमोफार्म, आयोडोफार्म) बनते है। इस अभिक्रिया में सबसे पहले मेथिल समूह के तीनो हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित होकर ट्राई हैलो ऐल्डिहाइड बनता है जो आगे क्षार से अभिक्रिया करके हैलोफार्म तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल का लवण बनाता है।

$$\underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}{CH_3-CHO} + 3Cl_2 \xrightarrow{NaOH} \underset{\substack{\text{ट्राईक्लोरो}\\ \text{ऐसीटैल्डिहाइड}}}{CCl_3\,CHO} + 3HCl$$

$$CCl_3-CHO + NaOH \longrightarrow \underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{CHCl_3} + \underset{\text{सोडियम फॉर्मेट}}{HCOONa}$$

(iv) बेयर विलिगर ऑक्सीकरण : ऐल्डिहाइड, परबेंजोइक अम्ल, परऐसीटिक अम्ल से ऑक्सीकृत होकर अम्ल बनाते है।

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + R^1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-H \downarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H + R^1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$

(v) शिफ अभिकर्मक से अभिक्रिया : रोजेनिलिन हाइड्रोक्लोराइड का जलीय विलयन गुलाबी होता है, इसमें SO_2 गैस प्रवाहित करने पर यह रंगहीन हो जाता है जिसे शिफ अभिकर्मक कहते है। ऐल्डिहाइड की अभिक्रिया शिफ अभिकर्मक से करवाने पर गुलाबी रंग पुनः आ जाता है।

(vi) बेनेडिक्ट विलयन का अपचयन– जब ऐल्हिाइड को बेनेडिक्ट विलयन के साथ गर्म करते है तो क्यूप्रस ऑक्साइड का लाल भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है। बेनेडिक्ट विलयन–कॉपर सल्फेट, सोडियम साइट्रेट तथा सोडियम कार्बोनेट का एक मिश्रण है।

$$R-CHO + 2CuO \xrightarrow{\Delta} RCOOH + \underset{\text{लाल भूरा अवक्षेप}}{Cu_2O\downarrow}$$

(2) कीटोन का ऑक्सीकरण :

कीटोन का ऑक्सीकरण कठिनाई से होता है। प्रबल ऑक्सीकारक पदार्थों जैसे अम्लीय $KMnO_4$, अम्लीय $K_2Cr_2O_7$, 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।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3COOH + CO_2 + H_2O$$

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

पोपॉक नियम –

$$CH_3-CH_2-CH_2 \vdots \underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3-CH_2COOH + CH_3COOH$$

(ii) बेयर विलिगर ऑक्सीकरण : कीटोन परऐसिड द्वारा ऑक्सीकृत होकर ऐस्टर बनाते है।

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-H \downarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R + R^1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$

(iii) सोडियम हाइपोहेलाइट (NaO X या X_2+NaOH) द्वारा कीटोन का ऑक्सीकरण हैलोफॉर्म अभिक्रिया : किटोन जिनमें CH_3-CO- समूह होता है। क्षार की उपस्थिति में हैलोजन के आधिक्य से क्रिया कराने पर हैलोफॉर्म (क्लोरोफार्म, ब्रोमोफॉर्म, आयोडोफॉर्म) बनाते है।

$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3-CO-CH_3}+3Br_2 \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{ट्राईब्रोमोऐसीटोन}}{CBr_3COCH_3} + 3HBr$$

$$CBr_3COCH_3 + NaOH \xrightarrow{\text{जल अपघटन}} \underset{\text{ब्रोमोफॉर्म}}{CHBr_3} + \underset{\text{सोडियम ऐसीटेट}}{CH_3COONa}$$

[D] अपचयन : ऐल्डिहाइड तथा कीटोन भिन्न–भिन्न अभिकर्मकों से क्रिया कर हाइड्रोजन द्वारा अपचयित हो जाते है और विभिन्न उत्पाद बनाते है।

(i) ऐल्कोहॉल में अपचयन : धात्विक उत्प्रेरक जैसे Pt, Pd, Ni की उपस्थिति में आण्विक हाइड्रोजन से अभिक्रिया कर, ऐल्डिहाइड तथा कीटोन क्रमशः प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनाते है।

$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C=O} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}} \text{ या } RCH_2OH$$

$$\underset{\text{ऐसीटेल्डिहाइड}}{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!C=O} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}} \text{ या } CH_3CH_2OH$$

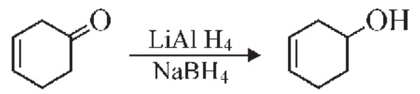
$$\underset{\text{कीटोन}}{\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!>\!C=O} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{द्वितीयक ऐल्कोहॉल}}{\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}} \text{ या } RCHOHR^1$$

$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=O} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-CHOH-CH_3}$$

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का अपचयन $LiAlH_4$ तथा $NaBH_4$ द्वारा भी किया जा सकता है। शुष्क ईथर में $LiAlH_4$ तथा ऐल्कोहॉल में $NaBH_4$ का उपयोग अपचायक के रूप में करने पर असंतृप्त ऐल्डिहाइड प्राथमिक ऐल्कोहॉल में अपचयित हो जाते है जहाँ द्विआबन्ध अप्रभावित रहता है।

$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R-CHO}+2[H] \xrightarrow[\text{ईथर}]{LiAlH_4} \underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{R-CH_2-OH}$$

$$\underset{\text{एक्रोलीन}}{H_2C=CH-CHO} \xrightarrow[\text{ईथर, } 2[H]]{LiAlH_4} \underset{\text{ऐलिल ऐल्कोहॉल}}{CH_2=CH-CH_2OH}$$



साइक्लोहैक्स–3–ईन–1–ऑन → साइक्लोहैक्स–3–ईन–1–ऑल

$$\underset{\text{कीटोन}}{R-CO-R^1} \xrightarrow[\text{ईथर, } 2[H]]{LiAlH_4} \underset{\text{द्वितीयक ऐल्कोहॉल}}{R-CH(OH)-R^1}$$

(ii) मीरवाइन–पॉन्ड्राफ–वर्ली अपचयन– कीटोन को आइसो मेथिल ऐल्कोहॉल में ऐल्युमिनियम आइसोप्रो–पॉक्साइड के साथ अभिकृत करवाने पर द्वितीयक ऐल्कोहल प्राप्त होते है। इसे मीरवाइन–पॉन्ड्राफ–वर्ली अपचयन कहते है।

$$\underset{\text{कीटोन}}{\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!>\!C=O} \xrightarrow[(CH_3)_2CHOH]{[(CH_3)_2CHO]_3Al} \underset{\text{द्वितीयक ऐल्कोहॉल}}{\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}} \text{ या } RCHOHR^1$$

(iii) हाइड्रोकार्बन में अपचयन– ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के कार्बोनिल समूह को मेथिलीन समूह में अपचयित किया जा सकता है जिससे हाइड्रोकार्बन बनते है।

(a) क्लीमेन्सन अपचयन– इस अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का अपचयन जिंक अमलगम तथा सांद्र HCl से किया जाता है।

$$\underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H} + 4H \xrightarrow[\text{सांद्र HCl}]{Zn-Hg} \underset{\text{ऐथेन}}{CH_3-CH_3} + H_2O$$

$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3} + 4H \xrightarrow[\text{सांद्र HCl}]{Zn-Hg} \underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3-CH_2-CH_3} + H_2O$$

(b) लाल फॉस्फोरस व HI द्वारा अपचयन– ऐल्डिहाइड या कीटोन को लाल फॉस्फोरस तथा हाइड्रोआयोडिक अम्ल के साथ 423 K पर गर्म करने पर ऐल्केन बनते है।

$$\underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H} + 4HI \xrightarrow[423K]{\text{लाल P}} \underset{\text{ऐथेन}}{CH_3-CH_3} + H_2O + 2I_2$$

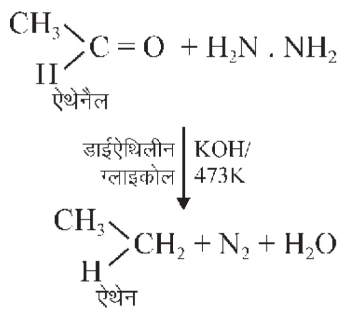
$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3} + 4HI \xrightarrow[423K]{\text{लाल P}} \underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3-CH_2-CH_3} + H_2O + 2I_2$$

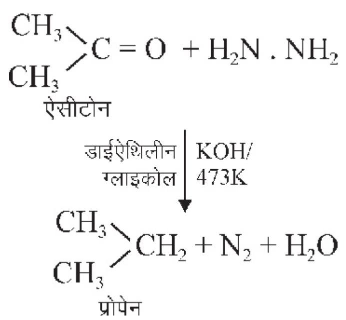
(c) वोल्फ किश्नर अपचयन या हुंग मिनलॉन अभिक्रिया (Wolff Kishner Reduction or Hung Milnon reaction)- जब ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के हाइड्रेजोन को सोडियम ऐथॉक्साइड के साथ 453 K ताप पर गर्म किया जाता है, N_2 गैस निकल जाती है और ऐल्केन बनती है। यह अभिक्रिया वोल्फ किश्नर अपचयन कहलाती है।

$$>C=N.NH_2 + C_2H_5ONa \xrightarrow{453\,K} >CH_2 + N_2$$

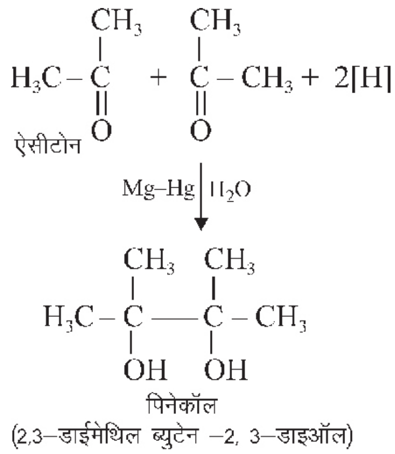
हाइड्रैजोन

इस अभिक्रिया में ऐल्केन की लब्धि क्लीमेंसन अपचयन की अपेक्षा अधिक प्राप्त होती है, परन्तु कलीमेंसन अपचयन और वोल्फ किश्नर अपचयन दोनों ही सामान्यतः त्रिविम बाधित कीटोन के साथ असफल रहते है। अतः हुंग मिनलॉन ने वोल्फ किश्नर अपचयन का रूपान्तरण किया। उसके अनुसार जब ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की अभिक्रिया हाइड्रैजीन और KOH के साथ डाई ऐथिलीन ग्लाइकॉल ($HOCH_2CH_2$-O-CH_2CH_2OH) में 473 K ताप पर की जाती है तथा ऐल्केन प्राप्त होते है।



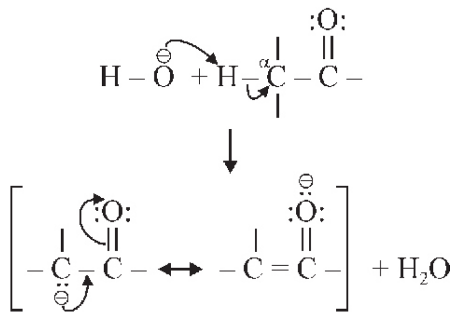


(iv) पिनेकॉल में अपचयन : कीटोन का मैग्नीशियम अमलगम (Mg-Hg) तथा पानी के साथ अपचयन कराने पर पिनेकॉल प्राप्त होते है। ऐल्डिहाईड यह अभिक्रिया नहीं दर्शाते है।



ऐल्डिहाइड के α- हाइड्रोजन की क्रियाशीलता :

(I) α-हाइड्रोजन का अम्लीय व्यवहार– कार्बोनिल यौगिकों में कार्बोनिल समूह के समीप स्थित कार्बन परमाणु से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु α- हाइड्रोजन कहलाते है। 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 इलैक्ट्रॉन न्यून हो जाता है। α– कार्बन परमाणु इलेक्ट्रॉन न्यूनता की पूर्ति के लिए $C_α$-H बन्ध से इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर खींचता है अर्थात् α- हाइड्रोजन दुर्बलता से बंधे होते है। 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।

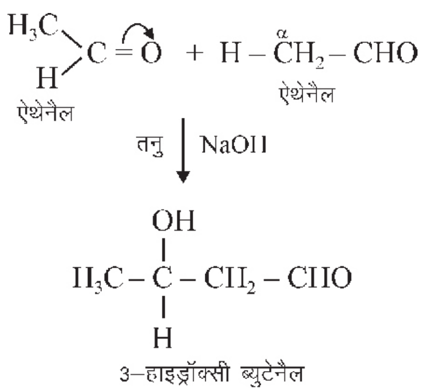


इस प्रकार α–हाइड्रोजन परमाणु की क्रियाशीलता (अम्लीयता) के दो प्रमुख कारण है : (i) कार्बोनिल समूह का (-I) प्रभाव जो $C_α$-H बन्ध को दुर्बल करता है और (ii) H^+ के निष्कासन से बना कार्बऋणायन अनुनाद प्रदर्शित करता है व स्थायी हो जाता है।

प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect or I effect) कार्बन श्रृंखला के अनुदिश दूर बढ़ने के साथ–साथ शिथिल होता जाता

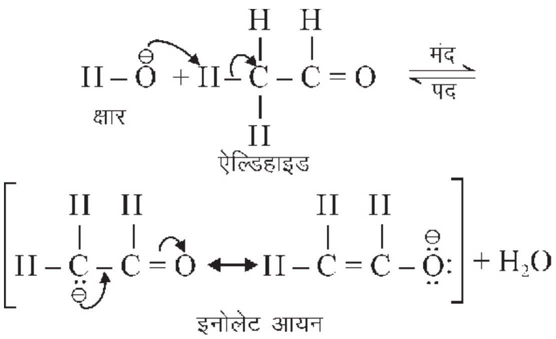
है इसलिए कार्बोनिल समूह का (-I) प्रेरणिक प्रभाव केवल α-H को ही प्रभावित करता है। β-, γ-, δ- आदि हाइड्रोजन अम्लीयता प्रदशित नहीं करते है।

ऐल्डॉल संघनन : कार्बोनिल यौगिकों के α-H की अम्लीयता से संबंधित महत्वपूर्ण अभिक्रिया है ऐल्डॉल संघनन। α- हाइड्रोजन परमाणु युक्त ऐल्डिहाइड या कीटोन की अभिक्रिया तनु क्षार (dil NaOH, Na_2CO_3, $Ba(OH)_2$, आदि) से कराने पर इनके दो अणु संघनित होकर β- हाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड या β- हाइड्रॉक्सी कीटोन बनाते है क्योंकि प्राप्त उत्पाद में एक ऐल्डिहाइड व एक ऐल्कोहॉल दोनों समूह उपस्थित होते है अतः उत्पाद ऐल्डॉल कहलाता है और अभिक्रिया को ऐल्डॉल संघनन कहते है। **उदाहरण** :

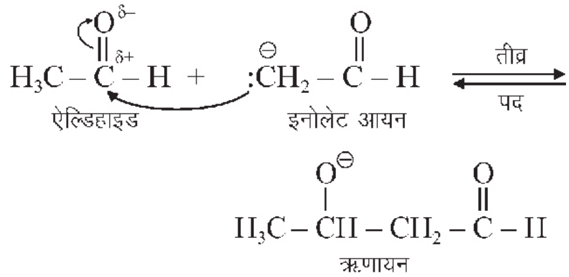


क्रियाविधि : ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में सम्पन्न होती है।

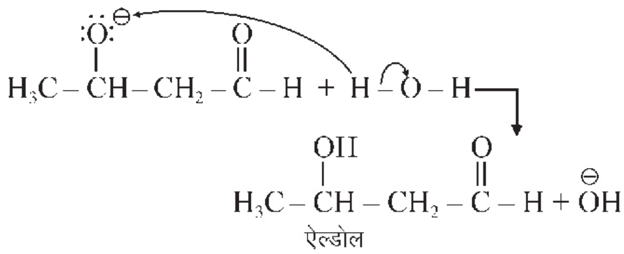
पद I : इनोलेट आयन का निर्माण होता है। जो अनुनाद से स्थायी हो जाता है।



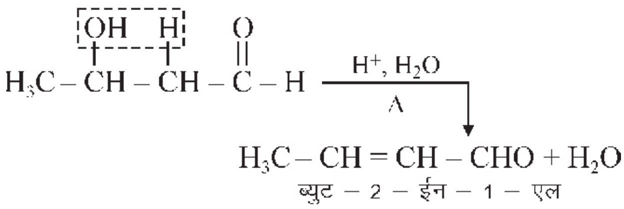
पद II : इनोलेट आयन (नाभिक स्नेही) दूसरे ऐल्डिहाइड अणु के कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण करता है और ऋणायन बनाता है।



पद III : ऋणायन जल से एक प्रोटॉन ग्रहण करता है और ऐल्डॉल बनाता है तथा हाइड्राक्साइड आयन बनता है।

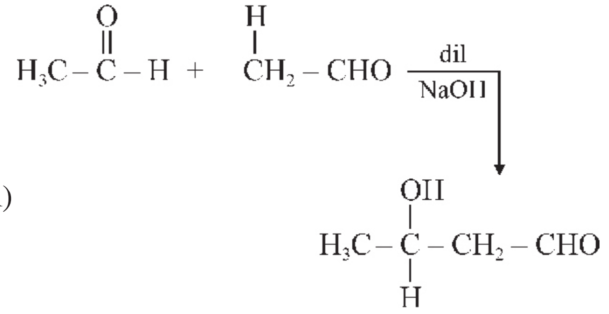


ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद को तनु अम्लों के साथ गर्म करने पर निर्जलीकरण द्वारा ये α, β- असंतृप्त ऐल्डिहाइड तथा कीटोन बनाते है।

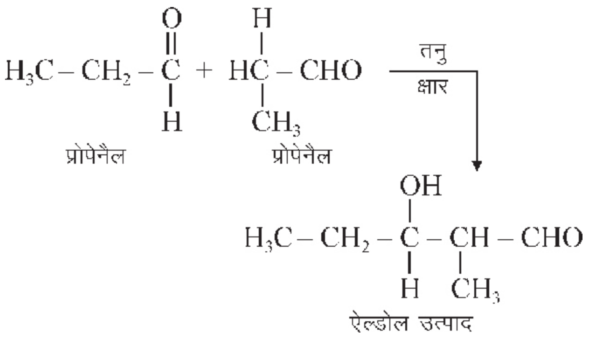


क्रॉस ऐल्डॉल संघनन : दो भिन्न ऐल्डिहाइड अणुओं या दो भिन्न कीटोन अणुओं या एक ऐल्डिहाइड व एक कीटोन अणु के बीच ऐल्डॉल संघनन क्रॉस ऐल्डॉल संघनन कहलाता है। सिद्धान्ततः यदि दोनों भिन्न अणुओं में α- हाइड्रोजन उपस्थित है तो चार उत्पाद प्राप्त होते है जिन्हें अलग करना मुश्किल होता है इसलिए क्रॉस ऐल्डॉल संघनन सांश्लेषिक दृष्टि से अधिक महत्वपूर्ण नहीं है। उदाहरण : ऐथेनॉल व प्रोपेनैल में ऐल्डॉल संघनन। चूंकि दोनों ही अणु में α-H उपस्थित है अतः चार उत्पाद संभावित है।

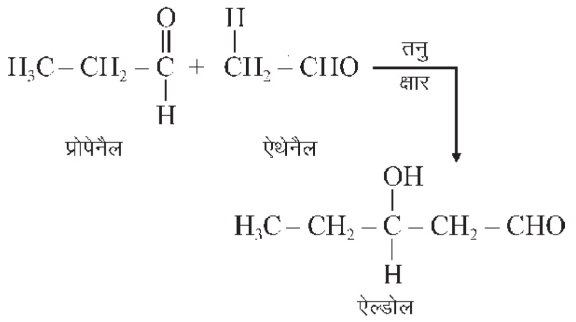
(i)



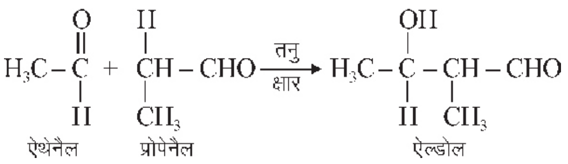
(ii)



(iii)



(iv)



फॉर्मेल्डिहाइड ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया नहीं देता है क्योंकि इसमें α-H नहीं होता है

2. **हैलोजनीकरण :** α- हाइड्रोजन परमाणु युक्त ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की अभिक्रिया अम्ल या क्षार की उपस्थिति में हैलोजन से करवाने पर α-H का प्रतिस्थापन हैलोजन परमाणु से हो जाता है। क्षार की उपस्थिति में पॉली हैलोजनीकरण होता है। (उदाहरण : हैलोफॉर्म अभिक्रिया)

$$H_3C-CHO+Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} ClCH_2-CHO$$

$$\xrightarrow[-HCl]{Cl_2} Cl_2CH-CHO \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{क्लोरैल}}{Cl_3C-CHO}$$

$$\xrightarrow{NaOH} \underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{CHCl_3} + HCOO\,Na$$

अम्ल की उपस्थिति में अभिक्रिया कराने पर मोनो हैलोजनीकरण उत्पाद प्राप्त होते है।

$$\underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}{H_3C-CHO}+Cl_2 \xrightarrow{CH_3COOH}$$

$$\underset{\alpha-\text{क्लोरो ऐसीटैल्डिहाइड}}{Cl-CH_2-CHO} + HCl$$

$$H_3C-CO-CH_3+Br_2 \xrightarrow{CH_3COOH}$$

$$\underset{\alpha-\text{ब्रोमोऐसीटोन}}{BrCH_2-CO-CH_3} + HBr$$

हैलोजन के आधिक्य में डाई व ट्राई प्रतिस्थायी उत्पाद बनते है।

3. कैनिजारों अभिक्रिया (Cannizzaro Reaction)–

ऐल्डिहाइड व कीटोन का कम से कम एक α-हाइड्रोजन ऐल्डोल संघनन में भाग लेता है। ऐल्डिहाइड, जिनमें α-हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता, सांद्र क्षार की उपस्थिति में कैनिजारों अभिक्रिया देते है। इस अभिक्रिया में दो अणु काम आते है। इनमें से एक अणु काम आते है। इनमें से एक अणु का ऑक्सीकरण एवं दूसरे का अपचयन होता है। ऑक्सीकृत होने वाला ऐल्डिहाइड, अम्ल देता है जबकि अपचयित होने वाला अणु ऐल्कोहॉल बनाता है। फॉर्मेल्डिहाइड (HCHO), बैन्जेल्डिहाइड (C_6H_5CHO), क्लोरैल (CCl_3–CHO) तथा पिवैल्डिहाइड ($(CH_3)_3C$–CHO) में α-H नहीं होता है।

$$2HCHO + \underset{(\text{सान्द्र})}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{मेथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3OH} + \underset{\text{सोडियम फॉर्मेट}}{HCOONa}$$

$$2C_6H_5CHO + \underset{(\text{सान्द्र})}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{बेन्जिल ऐल्कोहॉल}}{C_6H_5CH_2OH} + \underset{\text{सोडियम बेन्जोयट}}{C_6H_5COONa}$$

क्रास कैनिजारो अभिक्रिया :

जब दो भिन्न ऐल्डिहाइडों के मध्य कैनिजारों अभिक्रिया होती है तो आसानी से ऑक्सीकृत होने वाला ऐल्डिहाइड, अम्ल बनता है तथा दूसरा ऐल्कोहॉल बनाता है तथा यह अभिक्रिया क्रास कैनिजारों अभिक्रिया कहलाती है।

$$C_6H_5CHO + HCHO \xrightarrow{\text{NaOH सान्द्र}} C_6H_5CH_2OH + HCOONa$$

4. टिशेन्को अभिक्रिया (Tischenko Reaction)-

किसी भी ऐल्डिहाइड की अभिक्रिया ऐलुमिनियम ऐथाक्साइड $Al(OC_2H_5)_3$ की उपस्थिति में करवाने पर अम्ल तथा ऐल्कोहॉल प्राप्त होते है (कैनिजारों अभिक्रिया) जो परस्पर क्रिया कर एस्टर बनाते है, यहीं टिशेन्को अभिक्रिया कहलाती है।

$$2CH_3CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} CH_3COOH + CH_3CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$$

12.1.5 ऐल्डिहाइड व कीटोन में समानता तथा भिन्नता

ऐल्डिहाइड व कीटोन में भिन्नता :

क्र.स.	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 है।
4.	शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल से क्रिया	ऐसीटैल बनाते है।	आसानी से कीटैल नहीं बनाते है।
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 बैन्जीन से क्रिया	कोई क्रिया नहीं	लाल–बैंगनी रंग प्राप्त होता है।
8.	सोडियम हाइड्रॉक्साइड 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 है। जिनकी विस्तृत चर्चा पूर्व में की गई है।

12.1.6 ऐल्डिहाईड व कीटोन के उपयोग

(i) फॉर्मेल्डिहाइड (HCHO)

1. फॉर्मेल्डिहाइड का 40% विलयन (फार्मलिन) मृत जीव–जन्तुओं के परिरक्षण में काम आता है।
2. फॉमेल्डिहाइड का उपयोग कीटाणुनाशक के रूप में किया जाता है।
3. फॉर्मेल्डिहाइड कृत्रिम रेजिन तथा बैकेलाइट नामक प्लास्टिक को बनाने में काम आता है।
4. फॉमेल्डिहाइड से यूरोट्रोपीन बनता है जो मूत्र रोग औषधि बनाने में काम आता है। इससे इंडिगो, रोजेनिलीन आदि रंजक बनते है।

(ii) ऐसीटेल्डिहाइड (CH_3CHO)

1. ऐसीटेल्डिहाइड 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 (Rubbr accelators) के रूप में भी इसका उपयोग होता है।

(iii) कीटोन :

1. प्रोपेनोन का उपयोग ऐसीटिलीन के भण्डारण में किया जाता है।
2. यह सेल्यूलॉज ऐसीटेट, सेल्यूलॉज नाइट्रेट, सेल्यूलॉइड, रेजिन आदि के लिए विलायक के रूप में काम आता है।