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–

$H_3C-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ ऐल्डिहाइड

$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ 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 $-C\overset{H}{\underset{O}{<}}$ उपस्थित होता है इसे ऐल्डिहाइड समूह भी कहते हैं। यह सदैव श्रृंखला के सिरे पर स्थित है। कीटोनिक समूह $\begin{matrix}|\\-C-\\|\end{matrix}C=O$ 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।

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

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 α, β, γ, δ,.... आदि द्वारा इंगित करते है। कीटोनिक कार्बोनिल समूह के पास जुड़े कार्बन को α उसके बाद वाले को β कहा जाता है। **उदाहरण–**

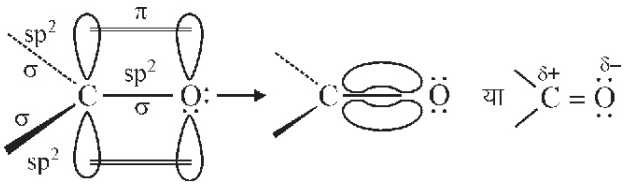
$H_3\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}H(Cl)-CO-\overset{\alpha^1}{C}H_2-\overset{\beta^1}{C}H_2-Cl$

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
$CH_3-CH_2-\overset{}{C}(=O)-CH_3$	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।

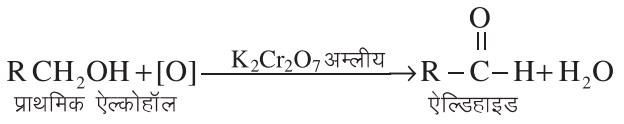
कार्बोनिल समूह की ध्रुवीय प्रकृति इनके द्विध्रुवीय आघूर्ण के मान से भी परिलक्षित होती है। कार्बोनिल यौगिको (एल्डिहाइड तथा कीटोन) में पर्याप्त द्विध्रुव आघूर्ण होता है। (ie. 2.3-2.8D)

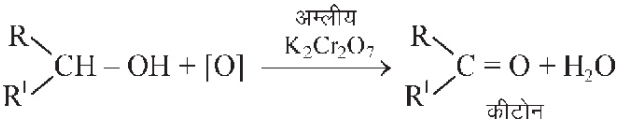
इस प्रकार ध्रुवणता के कारण कार्बोनिल समूह का कार्बन इलेक्ट्रॉन स्नेही केन्द्र और कार्बोनिल समूह का ऑक्सीजन नाभिक स्नेही केन्द्र की तरह व्यवहार करता है।

12.1.2 विरचन की विधियाँ (Methods of synthesis)

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

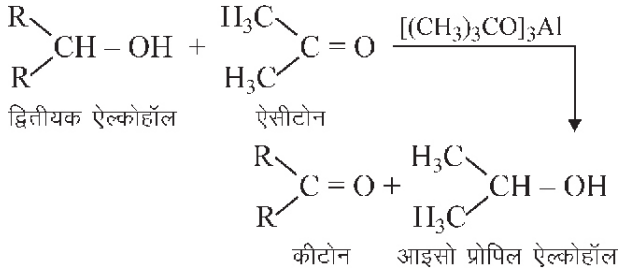
1. **ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण से :** प्राथमिक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से ऐल्डिहाइड तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से कीटोन प्राप्त होते है। ऑक्सीकरण के लिए सामान्यतः अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ या जलीय अथवा क्षारीय $KMnO_4$ का उपयोग किया जाता है।



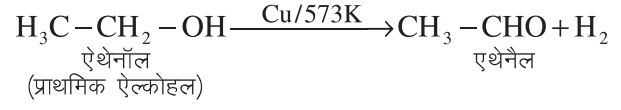


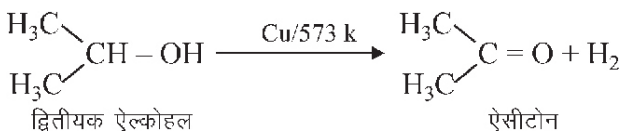
अभिक्रिया द्वारा प्राप्त ऐल्डिहाइड शीघ्रता से आगे ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल में बदल जाते है। अतः ऑक्सीकरण द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉल से ऐल्डिहाइड की उच्च लब्धि प्राप्त करने के लिए एक अन्य उत्प्रेरक PCC (पिरिडिनियम क्लोरो क्रोमेट $CrO_3.C_5H_5N.HCl$) का उपयोग किया जाता है। यह अभिकर्मक ऐल्डिहाइड का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

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।



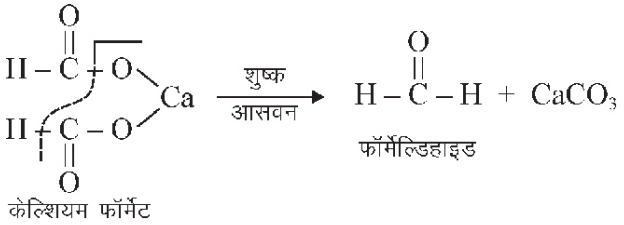
2. **ऐल्कोहॉल के उत्प्रेरकीय विहाइड्रोजनीकरण द्वारा:** प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल की वाष्प को तप्त तांबे पर 573 K पर प्रवाहित करने पर विहाइड्रोजनीकरण होता है। प्राथमिक ऐल्कोहॉल से ऐल्डिहाइड तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल से कीटोन प्राप्त होते है।



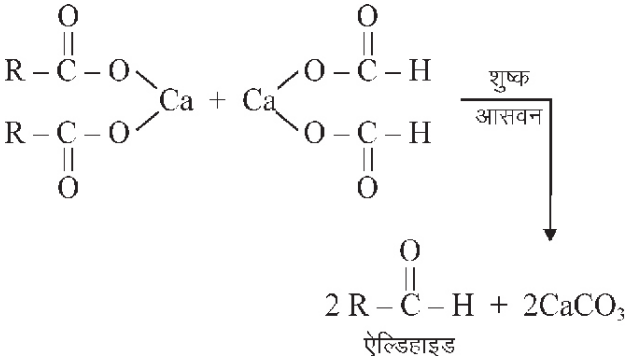


3. **ऐल्केनॉइक अम्लों के कैल्शियम लवणों के शुष्क आसवन द्वारा :**

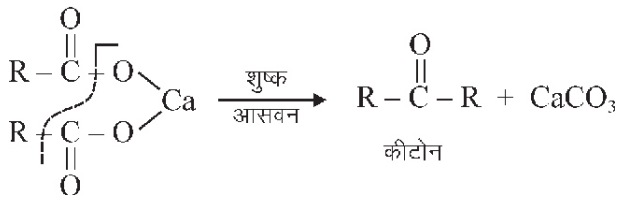
(i) कैल्शियम फॉर्मेट के शुष्क आसवन से फार्मेल्डिहाइड बनता है।



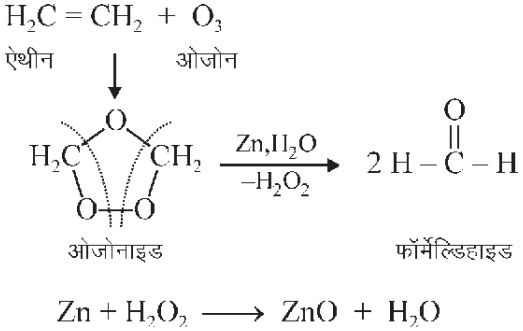
(ii) कैल्शियम फॉर्मेट तथा कैल्शियम ऐल्केनोएट के मिश्रण के शुष्क आसवन से मुख्यतया ऐल्डिहाइड्स प्राप्त होते है। (फार्मेल्डिहाइड के अलावा)



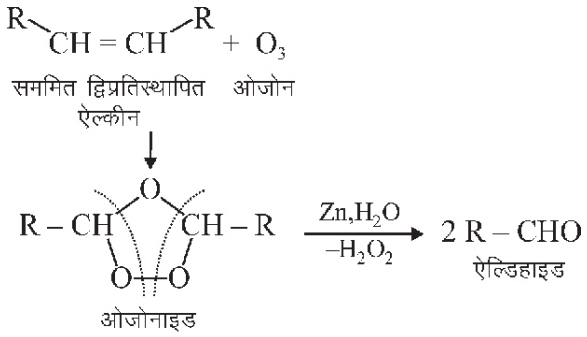
(iii) कैल्शियम फॉर्मेट के अतिरिक्त अन्य किसी भी कैल्शियम ऐल्केनोएट के शुष्क आसवन से कीटोन प्राप्त होते है।



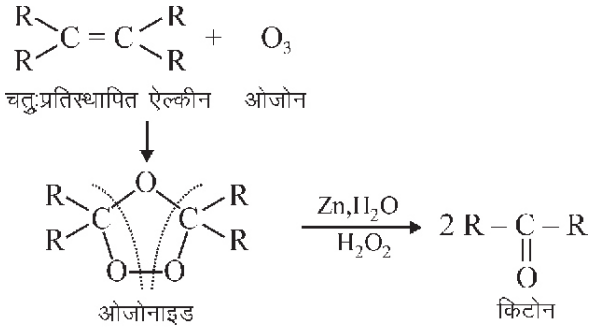
4. **ऐल्कीन के ओजोनी अपघटन द्वारा :** ऐल्कीन ओजोन से अभिक्रिया कर ओजोनाइड बनाती है। ओजोनाइड का जिंक चूर्ण की उपस्थिति में जल अपघटन करने पर ऐल्डिहाइड तथा कीटोन प्राप्त होते है। ऐथिलीन से फॉर्मेल्डिहाइड बनता है, सममित द्विप्रतिस्थापित ऐल्कीन से अन्य ऐल्डिहाइड बनते है तथा चतु: प्रतिस्थापित ऐल्कीन से कीटोन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



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

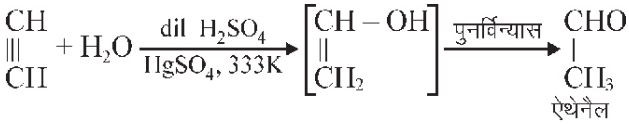


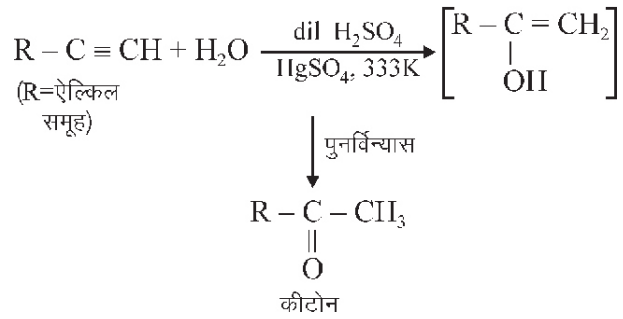
$$Zn + H_2O_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$$



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

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।

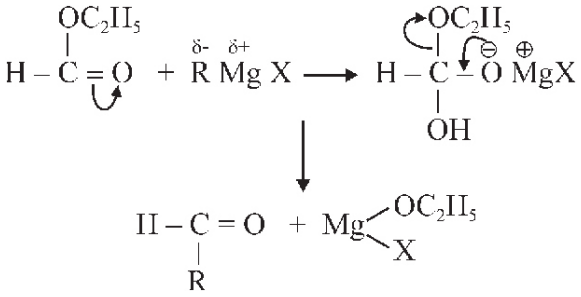




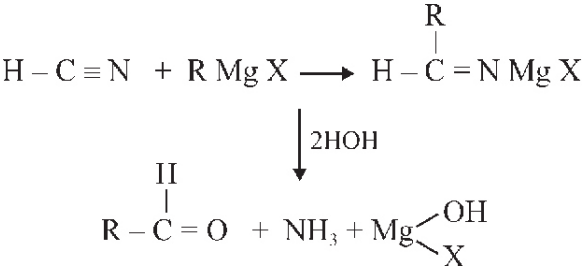
(5) **ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा :** ग्रीन्यार अभिकर्मक (RMgX) की सहायता से ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों बनाए जा सकते है।

(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।

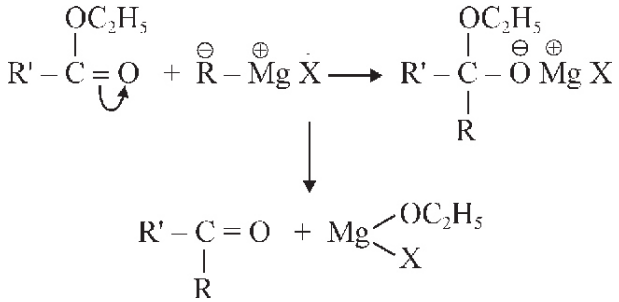


(ii) हाइड्रोजन सायनाइड की अभिक्रिया से : HCN की अभिक्रिया ग्रीन्यार अभिकर्मक से करवाने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है जिसके जलअपघटन द्वारा ऐल्डिहाइड बनता है।

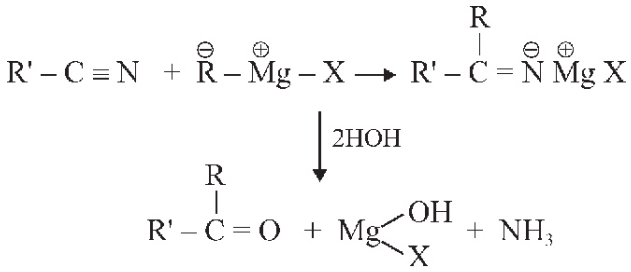


(II) कीटोन का संश्लेषण :

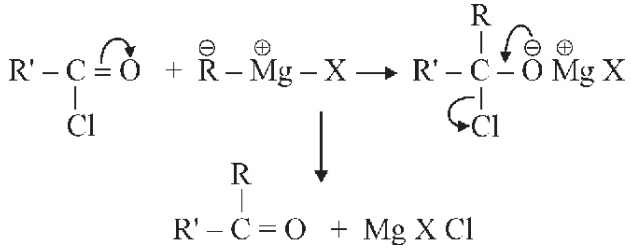
(i) एथिल एस्टर की अभिक्रिया से : कार्मिक अम्ल के अतिरिक्त अन्य किसी अम्ल के एस्टर के एक अणु व ग्रीन्यार अभिकर्मक के एक अणु के बीच अभिक्रिया होती है और कीटोन बनता है।



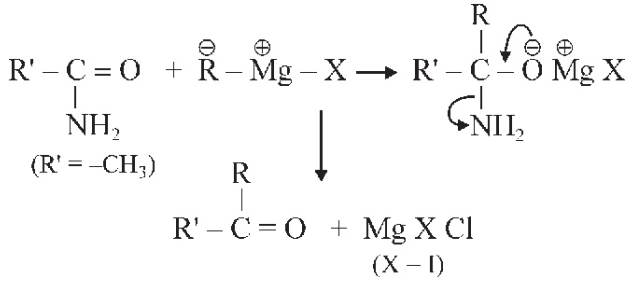
(ii) ऐल्किल सायनाइड से अभिक्रिया: R–C=N की अभिक्रिया ग्रीन्यार अभिकर्मक से करवाने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है जिसके अपघटन द्वारा कीटोन बनता है।



(iii) ऐल्केनॉयल क्लोराइड से अभिक्रिया :

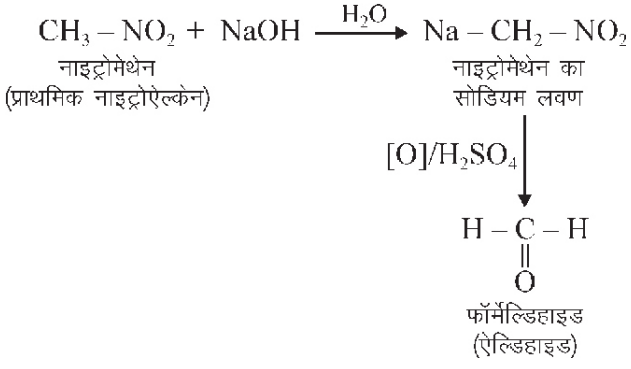


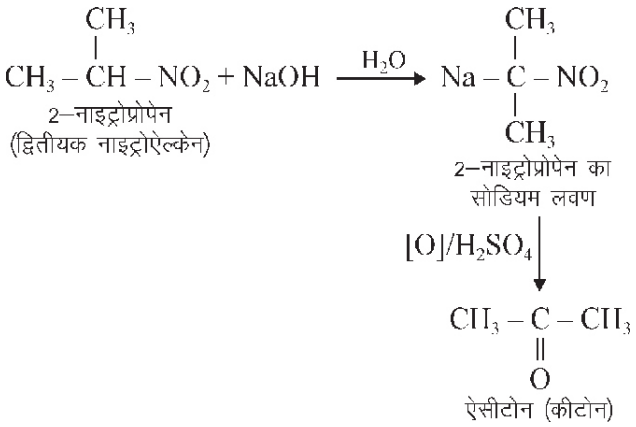
(iv) ऐल्केनैमाइड से अभिक्रिया :



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

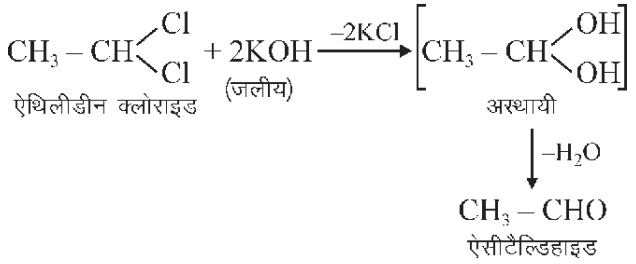
नाइट्रोऐल्केन की अभिक्रिया क्षार से करवाने पर लवण बनते है जो प्रबल खनिज अम्लों (H_2SO_4,HCl या HNO_3) द्वारा जल अपघटित होकर कार्बोनिल यौगिक बनाते है। प्राथमिक नाइट्रोऐल्केन, ऐल्डिहाइड देते है तथा द्वितीयक नाइट्रोऐल्केन, कीटोन देते है।

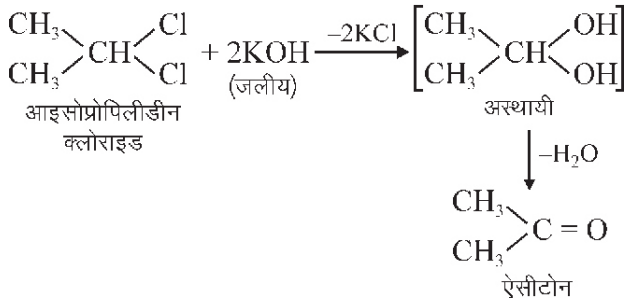




7. जैम डाइ हैलाइडों के जल अपघटन द्वारा–

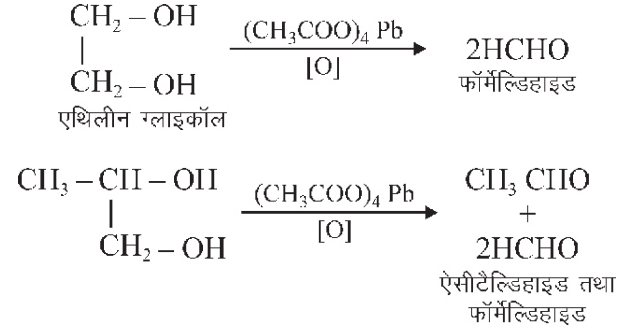
जैम डाइ हैलाइडों का जलअपघटन जलीय KOH द्वारा करने पर यह ऐल्डिहाइड या कीटोन देते है।

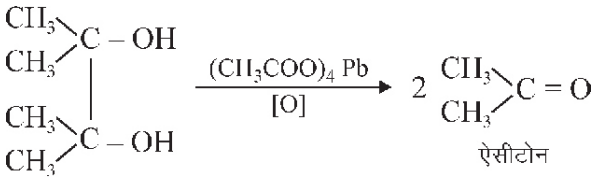




8. ग्लाइकॉल के ऑक्सीकरण द्वारा

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

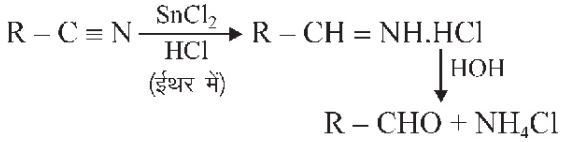




केवल ऐल्डिहाइड बनाने की विधियाँ निम्न है–

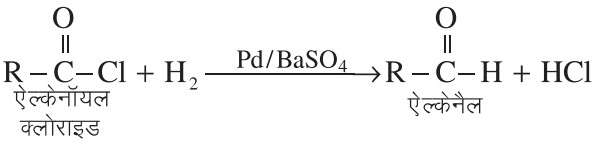
1. ऐल्केन नाइट्राइल के अपचयन से–(स्टीफेन अभिक्रिया)–

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।



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

ऐल्केनॉयल क्लोराइड ($R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$) 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।



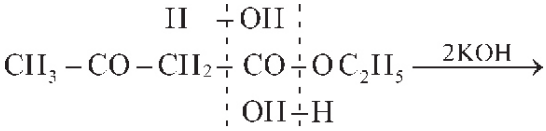
इस अभिक्रिया द्वारा फॉर्मेल्डिहाइड नहीं बनाया जा सकता है क्योंकि HCOCl कमरे के ताप पर अस्थायी होता है।

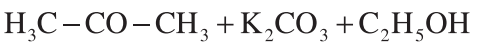
सामान्यतया ऐल्डिहाइड आगे अपचयित होकर प्राथमिक ऐल्कोहॉल में बदल जाते है, लेकिन यहाँ $BaSO_4$, Pd के लिए विष की तरह कार्य करता है तथा आगे ऐल्डिहाइड का ऐल्कोहॉल में अपचयन रोकता है।

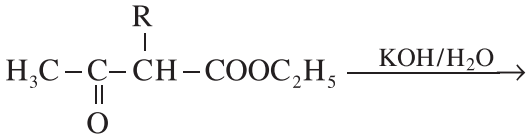
केवल कीटोन बनाने की विधि निम्न है–

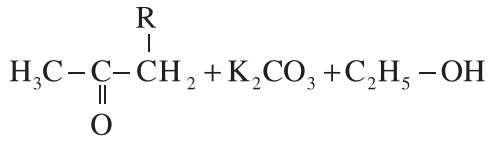
1. **ऐसीटो ऐसीटिक एस्टर या इसके ऐल्किल व्युत्पन्न के कीटोनिक जल अपघटन से :** ऐसीटोऐसीटिक एस्टर या इसके ऐल्किल व्युत्पन्न को तनु क्षार के साथ गर्म करने पर कीटोनिक जल अपघटन होकर कीटोन

बनते है।



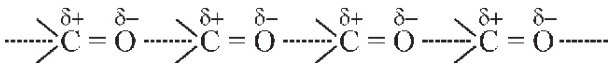






12.1.3 ऐल्डिहाइड व कीटोन के भौतिक गुणधर्म– (Physical properties of aldehyde and ketone)

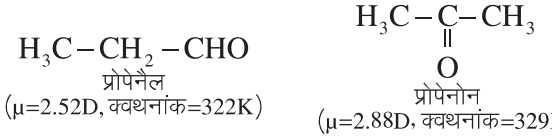
1. **भौतिक अवस्था :** फार्मेल्डिहाइड गैस है। निम्न ऐल्डिहाइड तथा कीटोन रंगहीन वाष्पशील द्रव है। उच्च ऐल्डिहाइड तथा कीटोन (C_{11} से आगे) ठोस होते है।
2. **गंध :** निम्न ऐल्डिहाइड की गंध अरूचिकर होती है किन्तु उच्च ऐल्डिहाइड्स में फलों के समान गंध पायी जाती है। कीटोन रूचिकर गंध वाले द्रव होते है। इनका 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।

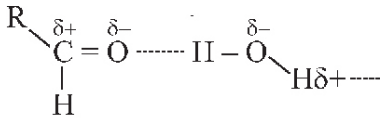
यौगिक	:	n-ब्यूटेन	ब्यूटेनैल	ब्युटेनोल
क्वथनांक (K)	:	309	349	391

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।

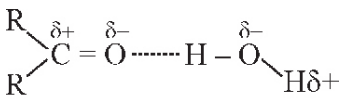


सामान्यतः ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का अणुभार जैसे–जैसे बढ़ता है उनके क्वथनांक बढ़ते जाते है।

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

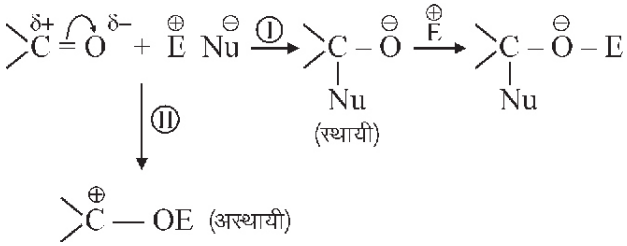
[D] केवल ऐल्डिहाइड द्वारा दर्शायी जाने वाली अभिक्रियाएं

[E] केवल कीटोन द्वारा दर्शायी जाने वाली अभिक्रियाएं

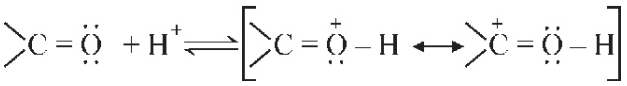
[A] नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं – [Nucleophilic addition Reactions]

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।

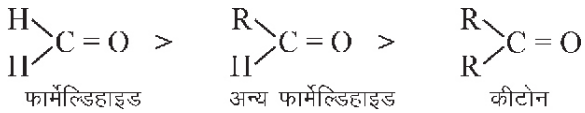


प्रबल नाभिक स्नेही के साथ अभिक्रिया अनुत्क्रमणीय (irreversibles) होती है और उत्पाद की ओर पूर्ण अग्रसर होती है। दुर्बल नाभिक स्नेही के साथ अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में करवायी जाती है। अम्ल की उपस्थिति में कार्बोनिल समूह का ऑक्सीजन प्रोटोनीकृत हो जाता है जिससे कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धनावेश बढ़ जाता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

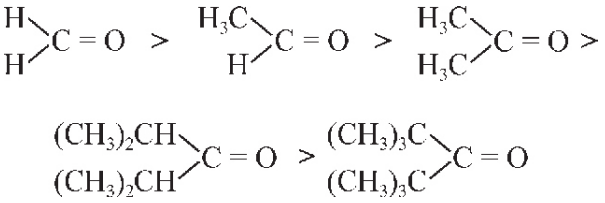


ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की आपेक्षिक क्रियाशीलता– नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिओं के प्रति ऐल्डिहाइड्स, कीटोन की तुलना में अधिक क्रियाशील होते है। ऐल्डिहाइड की कीटोन की तुलना में अधिक क्रियाशीलता को निम्न आधार पर समझाया जा सकता है।

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।

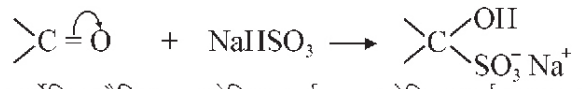


2. **त्रिविम प्रभाव :** फार्मेल्डिहाइड में कार्बोनिल कार्बन से कोई ऐल्किल समूह जुड़ा नहीं होता है, तथा अन्य ऐल्डिहाइड्स में एक व कीटोन में दो ऐल्किल समूह जुड़े होते है। जैसे–जैसे ऐल्किल समूहों की संख्या व उनका आकार बढ़ता है, नाभिक स्नेही का कार्बोनिल समूह के कार्बन पर आक्रमण त्रिविम बाधा के कारण कठिन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



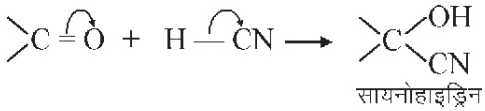
ऐल्डिहाइड व कीटोन की कुछ प्रमुख नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं निम्न है :–

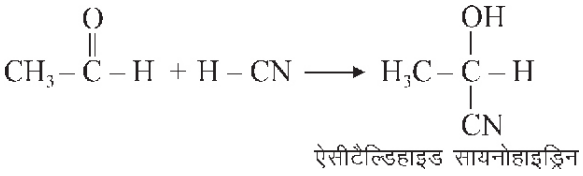
(i) सोडियम बाई सल्फाइट का योग : ऐल्डिहाइड तथा कीटोन सोडियम बाई सल्फाइट से क्रिया कर क्रिस्टलीय बाई सल्फाइट योगात्पाद बनाते है।



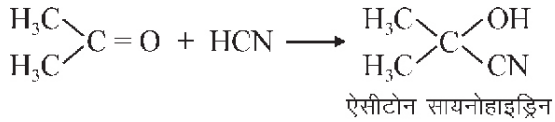
उत्पाद को तनु अम्ल या सोडियम कार्बोनेट विलयन के साथ गर्म करने पर मूल ऐल्डिहाइड तथा कीटोन पुनः प्राप्त हो जाते है इसलिए इस अभिक्रिया का उपयोग ऐल्डिहाइड तथा कीटोन को अन्य कार्बनिक यौगिकों से पृथक करने में किया जाता है।

(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।



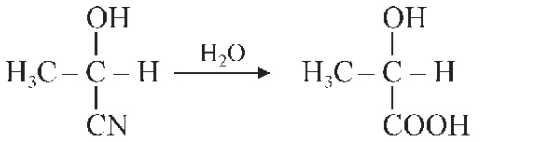


ऐसीटैल्डिहाइड सायनोहाइड्रिन



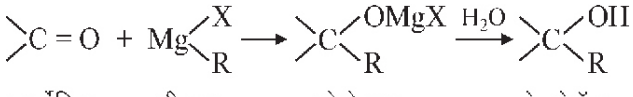
ऐसीटोन सायनोहाइड्रिन

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



α–हाइड्रॉक्सी प्रोपेनॉइक अम्ल
(लैक्टिक अम्ल)

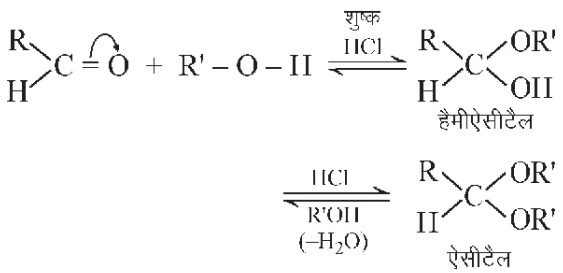
(iii) ग्रीन्यार अभिकर्मक का योग : कार्बोनिल समूह पर ग्रीन्यार अभिकर्मक के नाभिक स्नेही योग से योगोत्पाद प्राप्त होता है जो जल अपघटित होकर ऐल्कोहॉल बनाता है।



कार्बोनिल यौगिक | ग्रीन्यार अभिकर्मक | योगोत्पाद | ऐल्कोहॉल

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

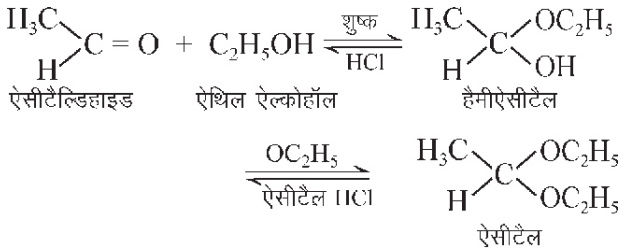
(iv) ऐल्कोहॉल का योग–ऐसीटैल व कीटैल का निर्माण: ऐल्डिहाइड, शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल के एक अणु के योग द्वारा सर्वप्रथम हैमीऐसीटेल बनाते है। अस्थायी होने के कारण यह तुरंत एक अन्य ऐल्कोहॉल अणु से योग करता है तथा ऐसीटैल बनाता है।



हैमीऐसीटैल

ऐसीटैल

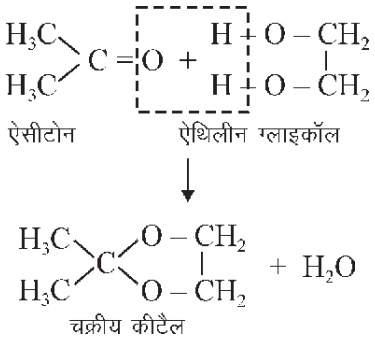
अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है। तनु अम्ल की उपस्थिति में ऐसीटैल विघटित होकर पुनः ऐल्डिहाइड बनाते है।



ऐसीटैल्डिहाइड | ऐथिल ऐल्कोहॉल | हैमीऐसीटैल

ऐसीटैल

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

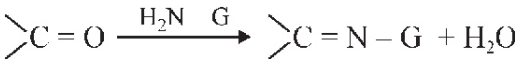


ऐसीटोन | ऐथिलीन ग्लाइकॉल

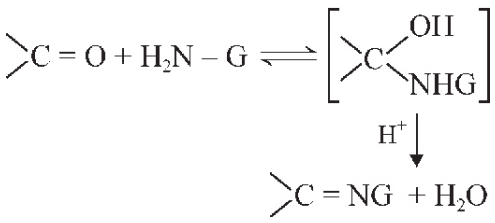
चक्रीय कीटैल

[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
$NH_2-NH-C_6H_4$, $G = -NH-C_6H_5$	फेनिल हाइड्रैजीन	$>C = N - NH-C_6H_5$	फेनिल हाइड्रैजोन
$NH_2-NH-C_6H_3(NO_2)_2$, $G = -NH-C_6H_3(NO_2)_2$	2,4–डाईनाइट्रो फेनिल हाइड्रैजीन	$>C = N - NH-C_6H_3(NO_2)_2$	2,4–डाईनाइट्रो फेनिल हाइड्रैजोन
$NH_2-CO-NHNH_2$, $G = -NH-CO-NH_2$	सेमीकार्बेजाइड	$>C = N - NHCONH_2$	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।

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

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–

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

(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–

$$RCHO + 2[Cu(OH)_2] \xrightarrow[\text{फेलिंग विलयन}]{} 2Cu_2O\downarrow + RCOOH + 2H_2O$$

क्युप्रसऑक्साइड (लाल अवक्षेप)

(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।

$$\underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}{CH_3-CHO} + 3Cl_2 \xrightarrow{NaOH} \underset{\substack{\text{ट्राईक्लोरो}\\\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}}{CCl_3CHO} + 3HCl$$

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

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

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

(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।

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

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

पोपॉक नियम –

$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \downarrow [O] \quad CH_3-CH_2COOH + CH_3COOH$$

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

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

(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।

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

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

[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।

$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R-CHO} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{R-CH_2OH} \quad \text{या } RCH_2OH$$

$$\underset{\text{ऐसीटैल्डिहाइड}}{CH_3-CHO} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{ऐथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-CH_2OH} \quad \text{या } CH_3CH_2OH$$

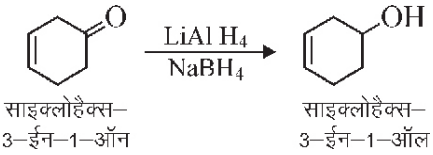
$$\underset{\text{कीटोन}}{R-CO-R'} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{द्वितीयक ऐल्कोहॉल}}{R-CH(OH)-R'} \quad \text{या } RCHOHR'$$

$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3-CO-CH_3} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-CHOH-CH_3}$$

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।

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

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



साइक्लोहैक्स–3–ईन–1–ऑन — साइक्लोहैक्स–3–ईन–1–ऑल

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

(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।

$$\underset{\text{कीटोन}}{R_2C=O} \xrightarrow[(CH_3)_2CHOH]{[(CH_3)_2CHO]_3Al} \underset{\text{द्वितीयक ऐल्कोहॉल}}{R_2CHOH} \quad \text{या } RCHOHR'$$

(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।

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

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

(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।

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

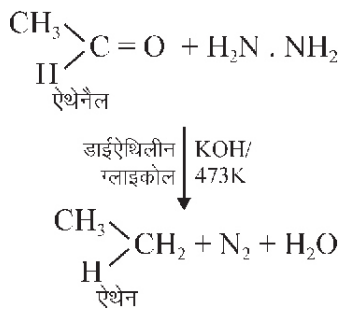
$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3} + 4HI \xrightarrow[423K]{\text{लाल P}} \underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3-CH_2-CH_3} + H_2O + 2I_2$$

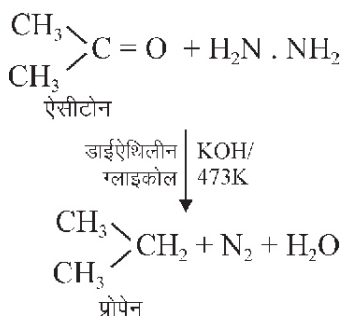
(c) वोल्फ किश्नर अपचयन या हुंग मिनलॉन अभिक्रिया (Wolff Kishner Reduction or Hung Milnon reaction)- जब ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के हाइड्रेजोन को सोडियम ऐथॉक्साइड के साथ 453 K ताप पर गर्म किया जाता है, N_2 गैस निकल जाती है और ऐल्केन बनती है। यह अभिक्रिया वोल्फ किश्नर अपचयन कहलाती है।

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

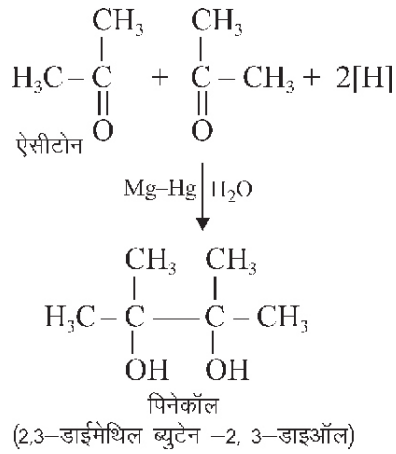
हाइड्रैजोन

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।



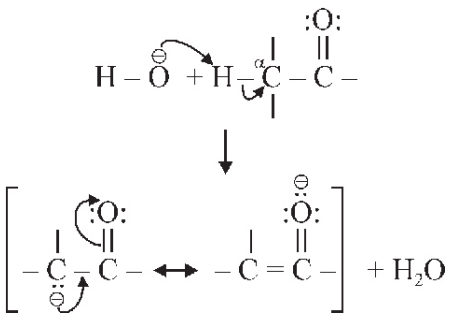


(iv) पिनेकॉल में अपचयन : कीटोन का मैग्नीशियम अमलगम (Mg-Hg) तथा पानी के साथ अपचयन कराने पर पिनेकॉल प्राप्त होते है। ऐल्डिहाईड यह अभिक्रिया नहीं दर्शाते है।



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।

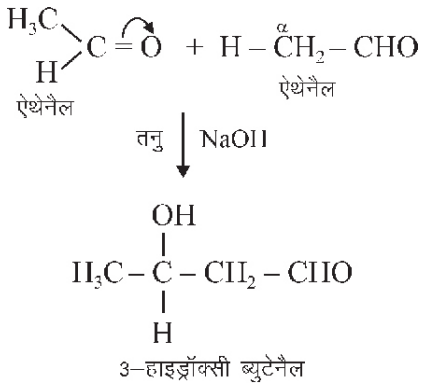


इस प्रकार α–हाइड्रोजन परमाणु की क्रियाशीलता (अम्लीयता) के दो प्रमुख कारण है : (i) कार्बोनिल समूह का (-I) प्रभाव जो C_α-H बन्ध को दुर्बल करता है और (ii) H^+ के निष्कासन से बना कार्बऋणायन अनुनाद प्रदर्शित करता है व स्थायी हो जाता है।

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

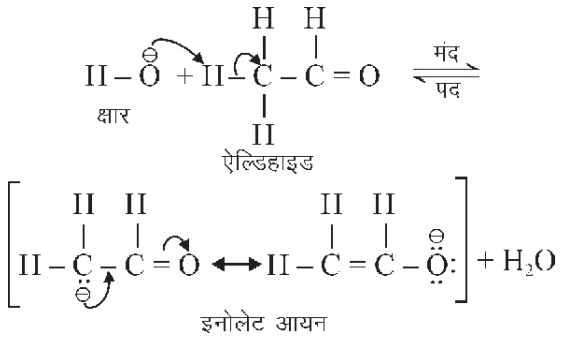
है इसलिए कार्बोनिल समूह का (-I) प्रेरणिक प्रभाव केवल α-H को ही प्रभावित करता है। β-, γ-, δ- आदि हाइड्रोजन अम्लीयता प्रदर्शित नहीं करते है।

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 :**

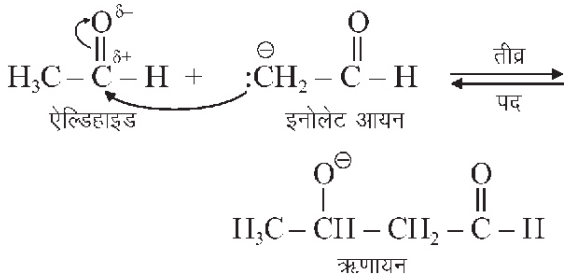


क्रियाविधि : ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में सम्पन्न होती है।

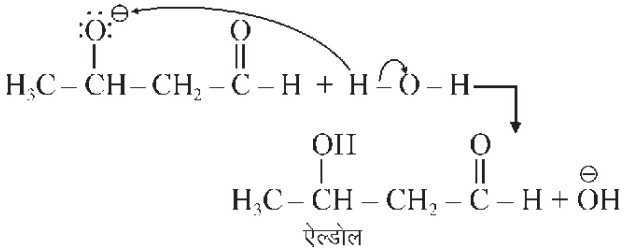
पद I : इनोलेट आयन का निर्माण होता है। जो अनुनाद से स्थायी हो जाता है।



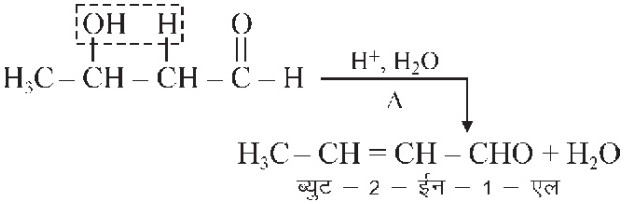
पद II : इनोलेट आयन (नाभिक स्नेही) दूसरे ऐल्डिहाइड अणु के कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण करता है और ऋणायन बनाता है।



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

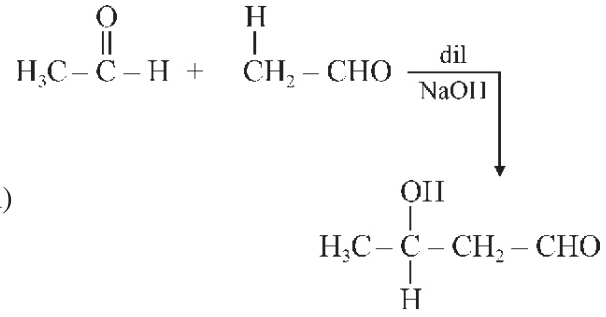


ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद को तनु अम्लों के साथ गर्म करने पर निर्जलीकरण द्वारा ये α, β-असंतृप्त ऐल्डिहाइड तथा कीटोन बनाते है।

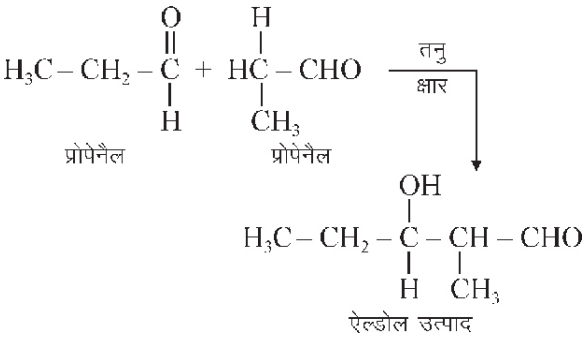


क्रॉस ऐल्डॉल संघनन : दो भिन्न ऐल्डिहाइड अणुओं या दो भिन्न कीटोन अणुओं या एक ऐल्डिहाइड व एक कीटोन अणु के बीच ऐल्डॉल संघनन क्रॉस ऐल्डॉल संघनन कहलाता है। सिद्धान्ततः यदि दोनों भिन्न अणुओं में α- हाइड्रोजन उपस्थित है तो चार उत्पाद प्राप्त होते है जिन्हें अलग करना मुश्किल होता है इसलिए क्रॉस ऐल्डॉल संघनन 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।

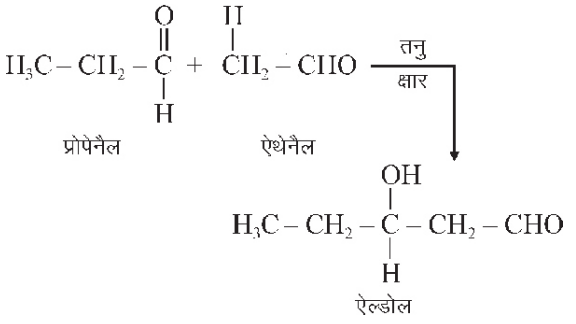
(i)



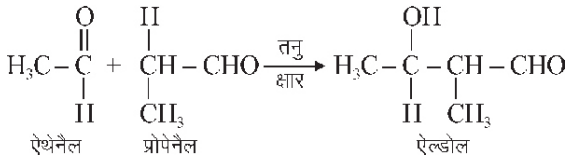
(ii)



(iii)

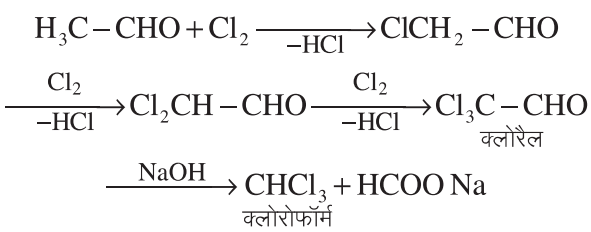


(iv)

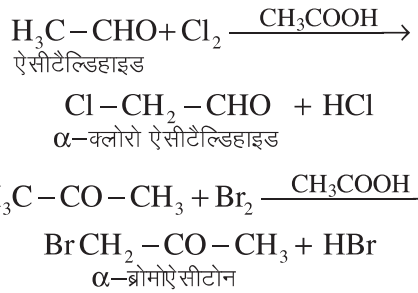


फॉर्मेल्डिहाइड ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया नहीं देता है क्योंकि इसमें α-H नहीं होता है

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)



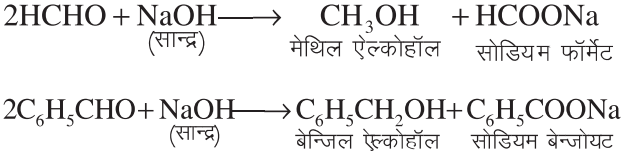
अम्ल की उपस्थिति में अभिक्रिया कराने पर मोनो हैलोजनीकरण उत्पाद प्राप्त होते है।



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।



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।

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

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।

3. कीटोन के संश्लेषण में, औषधिक के रूप में प्रयोग किये जाने वाले सल्फोनल, क्लोरिटोन, क्लोरोफॉर्म, आयोडोफॉर्म बनाने में तथा नेलपॉलिश रिमूवर के रूप में ऐसीटोन काम आता है।

4. संश्लेषित रबर बनाने में प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में काम आता है।

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।

$$\overset{O}{\overset{\|}{-C-O-H}}$$

कार्बोक्सिलिक समूह $(-C-O-H)$ की संरचना देखने से यह प्रतीत होता है कि यह दो समूहों $\overset{O}{\overset{\|}{-C-}}$ 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–

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

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) फॉमिक 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–**

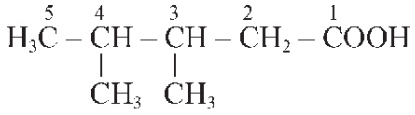
$$Cl\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H_2COOH$$

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।

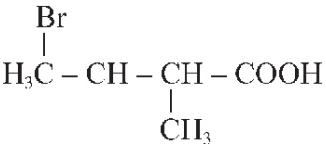
प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्लों में सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला का चयन करते है, जिसमें कार्बोक्सिलिक समूह शामिल हो तथा श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से करते है कि कार्बोक्सिलिक समूह के कार्बन को न्यूनतम संख्या (1) मिले। प्रतिस्थापियों को उनके नामांक के साथ वर्णाक्षर क्रम में मूल ऐल्केन नाम के आगे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



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
	–	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।

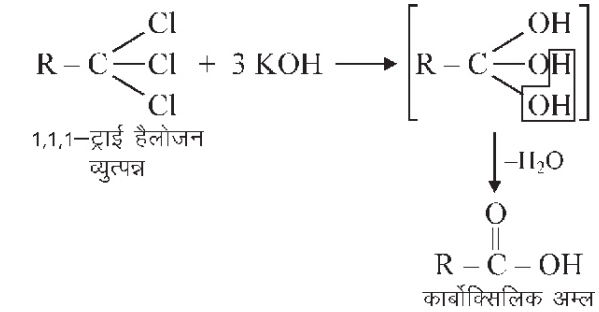
$$\underset{\text{प्राथमिक ऐल्कोहॉल}}{R-CH_2-OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R-CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{कार्बोक्सिलिक अम्ल}}{R-COOH}$$

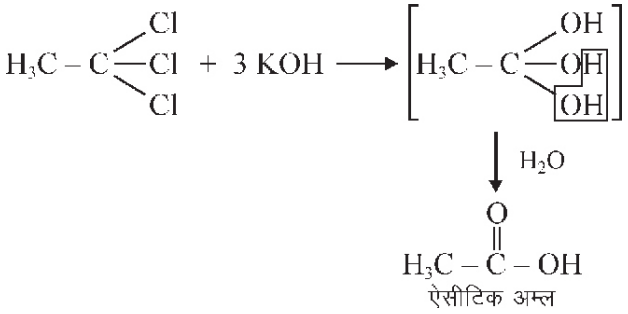
$$\underset{\text{मेथेनॉल}}{CH_3-OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{फॉर्मेल्डिहाइड}}{H-CHO} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{HCOOH}$$

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

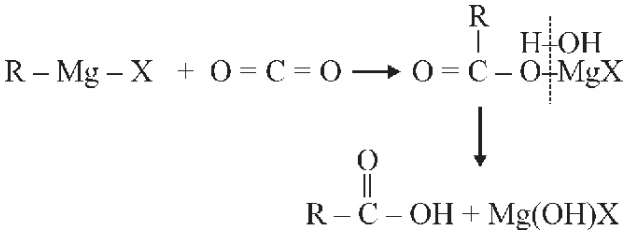
3. **1, 1, 1–ट्राई हैलोजन व्युत्पन्नों के जल अपघटन से :** 1, 1, 1–ट्राई हैलोजन व्युत्पन्नों का क्षारीय जल

अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल कहते है।



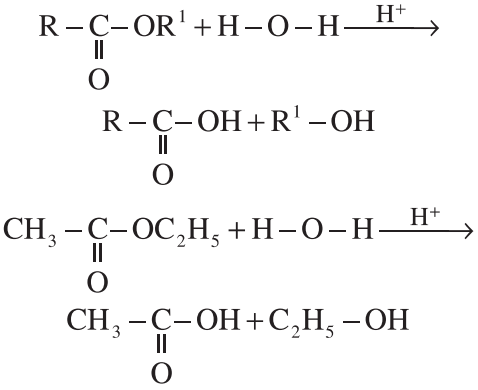


4. **ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा :** ग्रीन्यार अभिकर्मक की कार्बनडाई ऑक्साइड से अभिक्रिया करने पर प्राप्त योगोत्पाद का जल अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते है।

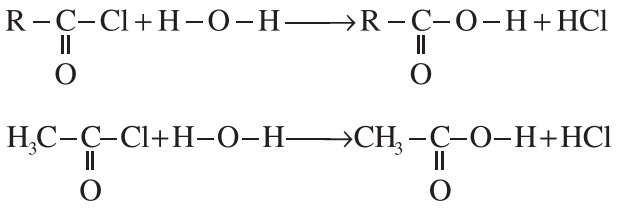


5. **अम्ल व्युत्पन्नों के जल अपघटन से :**

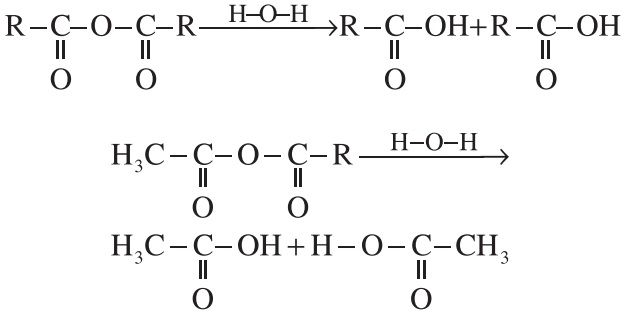
(i) एस्टर से : एस्टर का तनु खनिज अम्ल द्वारा जल अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते है।



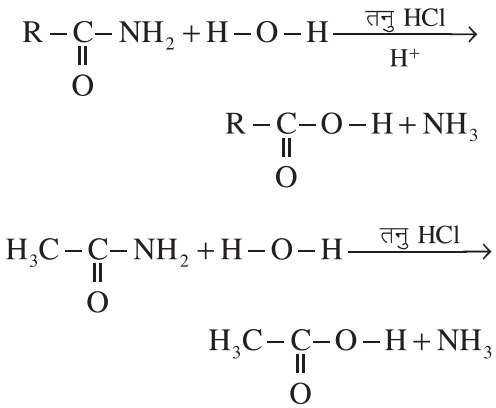
(ii) ऐल्केनोयल हैलाइड से : ऐल्केनोयल क्लोराइड का क्षारीय या अम्लीय जल अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते हैं।



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



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



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।

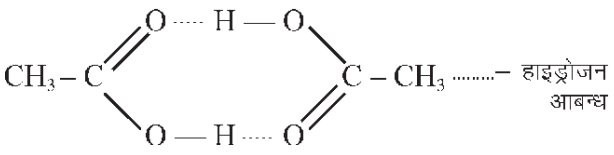
(iii) **विलेयता :** ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों के प्रथम चार सदस्य पानी में विलेय होते है। पेन्टेनॉइक अम्ल व हैक्सेनोइक अम्ल पानी में आंशिक विलेय होते है। इससे आगे के सदस्य जल में अघुलनशील है, क्योंकि अणुभार बढ़ने के साथ–साथ हाइड्रोकार्बन भाग बढ़ता जाता है जो –COOH समूह की ध्रुवीय प्रभाव की तीव्रता 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

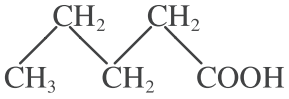
अर्थात् कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणुओं के बीच अन्तर आण्विक हाइड्रोजन बन्ध, ऐल्कोहॉल के अणुओं के बीच H– आबन्धों से अधिक प्रबल होते है क्योंकि अम्ल में O – H आबन्ध के समीप कार्बोनिल समूह उपस्थित होता है इसलिए अम्ल का O – H बन्ध, ऐल्कोहॉल के O – H आबन्ध से अधिक ध्रुवित होता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणु में 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।

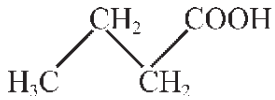
(v) **गलनांक :** ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल (C_{10} तक) के गलनांक के मान एक नियमित परिवर्तन दर्शाते है। वह कार्बोक्सिलिक अम्ल जिसमें सम संख्या में कार्बन परमाणु उपस्थित होते है का गलनांक कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु जिसमें विषम संख्या में कार्बन परमाणु उपस्थित होत है कि तुलना में अधिक होता है।

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।

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

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

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

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

(A) संपूर्ण कार्बोक्सिलिक समूह $(-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH)$ की अभिक्रियाः

(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।

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

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–

$$\underset{\text{ऐसीटेट आयन}}{2CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\ominus}{\underset{\cdot\cdot}{O}}:} \xrightarrow{-2e^-} \underset{\text{ऐसीटेट मुक्त मूलक}}{2CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\cdot\cdot}{O}:}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\substack{\text{मेथिल मुक्त}\\ \text{मूलक}}}{2\dot{C}H_2}+2CO_2\uparrow$$

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

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 अभिक्रियाः 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।

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

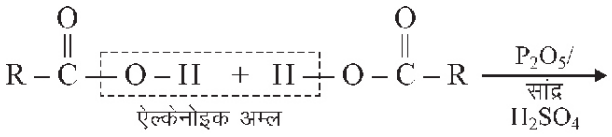
$$3R-COOH + PCl_3 \longrightarrow 3\,R\,COCl + H_3PO_3$$

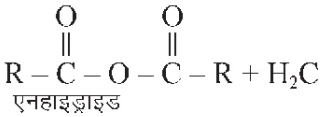
$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow R\,COCl + SO_2 + HCl$$

(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।

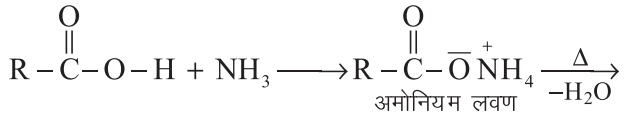
$$\underset{\text{एल्केनोइक अम्ल}}{R-COOH} + \underset{\text{एल्कोहॉल}}{R^1-OH} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ऐस्टर}}{R-COOR^1} + H_2O$$

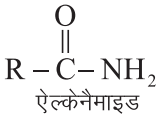
(iii) ऐल्केनोइक एनहाइड्राइड का बनना : कार्बोक्सिलिक अम्लों को सांद्र H_2SO_4 या P_2O_5 के साथ गर्म करने पर अम्ल के दो अणु से एक जल के अणु का विलोपन होकर एनहाइड्राइड बनते है।



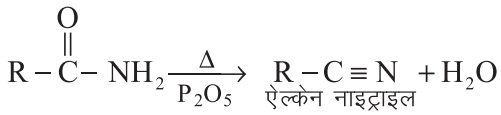


(iv) अमोनिया के साथ अभिक्रिया : ऐल्केनैमाइड का निर्माण : ऐल्केनोइक अम्ल की अभिक्रिया अमोनिया (NH_3) के साथ कराने पर अमोनियम लवण बनते है। लवण को उच्च ताप पर गर्म करने पर जल का एक अणु निकल जाता है और ऐमाइड बनते है।

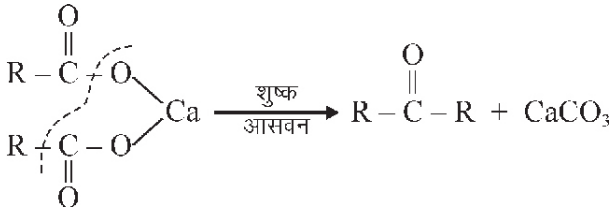




ऐल्कैनैमाइड को P_2O_5 की उपस्थिति में गर्म करने पर एक अणु जल का निकल जाता है औ ऐल्केन नाइट्राइल बनते है।



(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 $\left(-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H\right)$ के $-O\overset{|}{-}H$ 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।

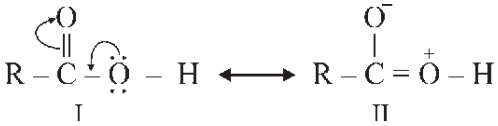
$$HCOOH > CH_3COOH > C_2H_5COOH$$

Ka(25°C)	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 :

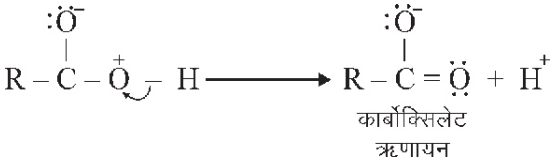
कार्बोक्सिलिक अम्ल का अणु निम्न दो अनुनादी संरचनाओं का अनुनांदी संकर है।



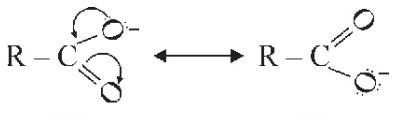
I II

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

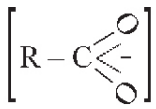


III IV

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।

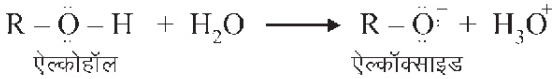


कार्बोक्सिलेट ऋणायन
का अनुनादी संकर

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 :

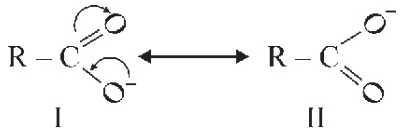
कार्बोक्सिलिक अम्ल व ऐल्कोहॉल दोनों में O – H समूह होता है, किन्तु कार्बोक्सिलिक अम्ल, कार्बोक्सिलेट ऋणायन के अनुनाद द्वारा स्थायीकरण के कारण प्रबल अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित करते है। इसके विपरित ऐल्कोहॉल तथा ऐल्कोक्साइड आयन दोनों में ही अनुनाद नहीं पाया जाता है।



ऐल्कोहॉल ऐल्कॉक्साइड आयन

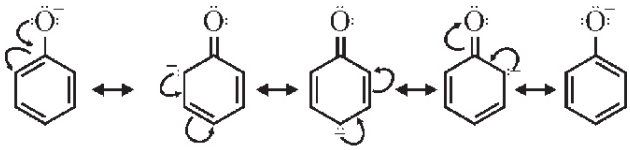
ऐल्कोहॉल अणु में O-H बन्ध ऐल्किल समूह से जुड़ा है इसका धनात्मक प्रेरणिक प्रभाव (+I effect) होता है यह R-O बन्ध के इलैक्ट्रॉनों को ऑक्सीजन परमाणु की ओर धकेलता है इससे O-H आबन्ध की ध्रुवणता कम हो जाती है जो प्रोटोन को आसानी से मुक्त नहीं होने देती है। ऐल्कोहॉल द्वारा प्रोटॉन देने के बाद बना ऐल्कॉक्साइड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



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 :

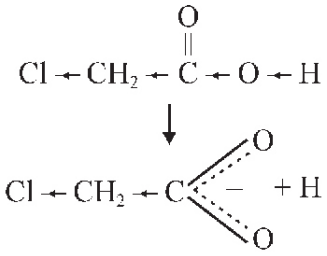
कार्बोक्सिलिक अम्ल के सूत्र में मुख्य क्रियात्मक समूह के अतिरिक्त अन्य प्रतिस्थापी की उपस्थिति अम्लीय प्रकृति को प्रभावित करती है। यदि प्रतिस्थापी की प्रकृति ऐसी है कि वह अम्ल के अणु से H^+ का निस्कासन को सरल बनाता है और H^+ निकलने के पश्चात् प्राप्त कार्बोक्सिलेट ऋणायन को अनुनाद या प्रेरणिक प्रभाव द्वारा 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 इलैक्ट्रॉनों 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 इलैक्ट्रॉन 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 :

$$Cl_3C\,COOH > Cl_2\,CH\,COOH > Cl\,CH_2\,COOH$$

प्रेरणिक प्रभाव की प्रभाविकता दूरी बढ़ने के साथ कम होती जाती है। -I प्रभाव वाले समूह की कार्बोक्सिल $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH)$ 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–

$$CH_3-CH_2-\underset{Cl}{CH}-COOH > CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_2-COOH > CH_2(Cl)-CH_2-CH_2COOH$$

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।

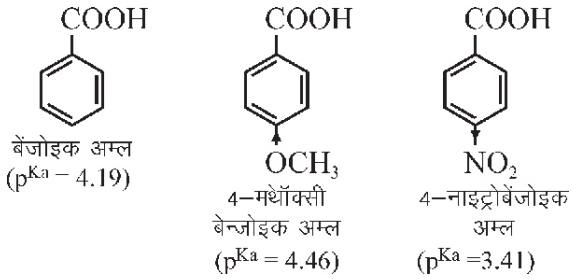
मेथिल समूह का +I प्रभाव

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, ऐसीटेमाइड, 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) $CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}.CHO$

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) $R - \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}} - Cl + H_2 \xrightarrow{Pd/BaSO_4}$

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				

❐❐❐