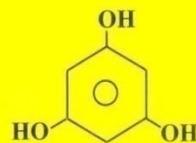
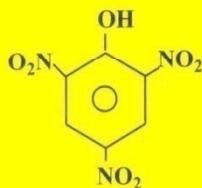
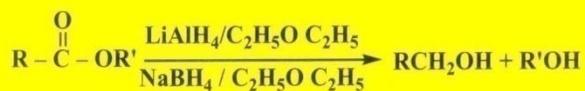
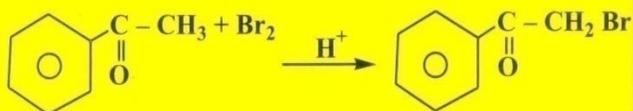
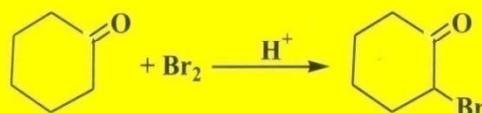




वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा



कार्बनिक रसायन



वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

कार्बनिक रसायन

पाठ्यक्रम अभिकल्प समिति

अध्यक्ष

प्रो. (डॉ.) नरेश दाधीच

कुलपति

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय

कोटा(राजस्थान)

सलाहकार/सदस्य सचिव/ समन्वयक एवं सदस्य

विषय समन्वयक

प्रो. सी. के. ओझा

निदेशक

महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड

साइंसेज, जयपुर (राज.)

सदस्य सचिव / समन्वयक

डॉ. अशोक शर्मा

सह आचार्य, राजनीति विज्ञान

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

सदस्य

1. प्रो. सी.पी. भसीन

रसायन विज्ञान विभाग

नार्थ गुजरात विश्वविद्यालय,

पाटन(गुजरात)

3.

प्रो. पी.के. शर्मा

रसायन विज्ञान विभाग

जय नारायण व्यास विश्वविद्यालय,

जोधपुर

5.

प्रो. पी.एस. वर्मा

रसायन विज्ञान विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

2. प्रो. आर.सी. शर्मा

रसायन विज्ञान विभाग

अम्बेडकर विश्वविद्यालय, आगरा

4.

प्रो. पद्म सिंह

रसायन विज्ञान विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

6.

प्रो. रेणुका जैन

रसायन विज्ञान विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

7.

डॉ. के.के. शर्मा

रसायन विज्ञान विभाग

सेवानिवृत्त उपाचार्य, अजमेर

सम्पादन तथा पाठ लेखन

सम्पादक

प्रो.(श्रीमती) रेणुका जैन

विभागाध्यक्ष, रसायन शास्त्र विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

लेखक

1. डॉ. (श्रीमती) सीमा पंत

रसायन शास्त्र विभाग

लालबहादुर शास्त्री राजकीय

महाविद्यालय कोटपूतली- जयपुर

2.

डॉ. (श्रीमती) अनिता प्रशान्त

व्याख्याता, रसायन शास्त्र विभाग

वैदिक कन्या महाविद्यालय, राजापार्क

जयपुर- 302004

3.

डॉ. (श्रीमती) शारदा शर्मा

व्याख्याता, रसायन शास्त्र विभाग

राजकीय महाविद्यालय, कोटा(राज.)

4.

डॉ. (श्रीमती) सुनीता जैन

रसायन शास्त्र विभाग

वैदिक कन्या महाविद्यालय, राजापार्क

जयपुर- 302004

अकादमिक एवं प्रशासनिक व्यवस्था

प्रो.(डॉ.) नरेश दाधीच

कुलपति

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय,कोटा

प्रो. (डॉ.) अनाम जेटली

निदेशक

संकाय विभाग

प्रो. (डॉ.)पी. के. शर्मा

निदेशक

पाठ्य सामग्री उत्पादन एवं वितरण विभाग

पाठ्यक्रम उत्पादन

योगेन्द्र गोयल

सहायक उत्पादन अधिकारी

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा(राज.)

उत्पादन : मार्च 2009 ISBN - 13/978-81-8496-021-1

इस पाठ्यक्रम का कोई भी अंश वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा की लिखित अनुमति प्राप्त किए बिना किसी भी रूप में मिसिमोग्राफी (चक्रमुद्रण) के द्वारा या अन्यथा पुनः प्रस्तुत करने की अनुमति नहीं है।

निदेशक (अकादमिक) द्वारा वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा के लिए मुद्रित एवं प्रकाशित।



वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

कार्बनिक रसायन

इकाई सं.	इकाई	पृष्ठ संख्या
इकाई-1	स्पेक्ट्रमिती-।	7-29
इकाई-2	स्पेक्ट्रमिती-।।	30-49
इकाई-3	ऐल्कोहॉल- ।	50-74
इकाई-4	ऐल्कोहॉल- ।।	75-93
इकाई-5	फीनॉल	94-120
इकाई-6	ईथर एवं इपॉक्साइड	121-137
इकाई-7	ऐल्डिहाइड एवं कीटोन-।	138-158
इकाई-8	ऐल्डिहाइड एवं कीटोन-।।	159-175
इकाई-9	ऐल्डिहाइड एवं कीटोन-।।।	176-198
इकाई-10	कार्बोलेक्सिक अम्ल-।	199-218
इकाई-11	कार्बोलेक्सिक अम्ल-।।	219-249
इकाई-12	कार्बोलेक्सिक अम्ल-।।।(अम्ल व्युत्पन्न)	250-274
इकाई-13	नाइट्रोजनयुक्त	275-292
इकाई-14	ऐमीन	293-330
इकाई-15	डाइजोनियम लवण	331-348

प्रस्तावना

प्रस्तुत पुस्तक वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय,कोटा की कक्षा बी.एस.सी. द्वितीय वर्ष के लिये निर्धारित रसायन के पाठ्यक्रमानुसार तैयार की गयी हैं।

पुस्तक में अध्ययन सामग्री को सरल और ग्राह्य भाषा में प्रस्तुत करने के प्रयास किए गए हैं जिससे विषय को स्वयं पढ़ने और समझने में विद्यार्थियों को कठिनाई न हो।

प्रत्येक इकाई की संरचना और उद्देश्यों को प्रारम्भ में दिया गया हैं। इकाई के प्रत्येक मुख्य शीर्षक के पश्चात् बोध प्रश्न दिये गये हैं। जिससे विद्यार्थी स्वयं का मूल्यांकन कर सके अंत में बोध प्रश्न के उत्तर एवं अभ्यासार्थ प्रश्न दिये गये हैं, जो वार्षिक परीक्षा की तैयारी में सहायक सिद्ध होंगे।

पुस्तक लेखन में भारत सरकार द्वारा प्रकाशित वैज्ञानिक तथा तकनीकी शब्दावली का उपयोग किया गया हैं।

पुस्तक के आगामी संस्करण हेतु सुझाव स्वागत योग्य होंगे। इससे पुस्तक के उन्नयन में सहयोग प्राप्त होगा।

इकाई की रूपरेखा

- 1.0 उद्देश्य
- 1.1 प्रस्तावना
- 1.2 विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम
 - 1.2.1 अवशोषण स्पेक्ट्रम
- 1.3 पराबैंगनी अवशोषण स्पेक्ट्रम
 - 1.3.1 अवशोषण के नियम
 - 1.3.2 पराबैंगनी स्पेक्ट्रा का प्रस्तुतीकरण एवं विश्लेषण
 - 1.3.3 इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार
 - 1.3.4 संयुग्मन का प्रभाव
 - 1.3.5 विलायक का प्रभाव
 - 1.3.6 वर्णमूलक और वर्णवर्धक की संकल्पना
 - 1.3.7 प्रतिस्थापियों का प्रभाव: वर्णोत्कर्षी, वर्णापकर्षी, अतिवर्णक और अधोवर्णक विस्थापन
 - 1.3.8 संयुग्मित ईन तथा ईनॉन के पराबैंगनी स्पेक्ट्रा : वुडवर्ड व फीजर के नियम
- 1.4 सारांश
- 1.5 शब्दावली
- 1.6 संदर्भ ग्रन्थ
- 1.7 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 1.8 अभ्यासार्थ प्रश्न

1.0 उद्देश्य (Objective)

कार्बनिक रसायन वैज्ञानिकों द्वारा यौगिकों की पहचान और उनकी संरचना की व्याख्या करने के लिए प्रयुक्त किए जाने वाले महत्वपूर्ण स्पेक्ट्री गुणों का अध्ययन इस इकाई में निम्न बिन्दुओं में किया गया है -

- अवशोषण के नियम
- इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार
- संयुग्मन का प्रभाव
- वर्णमूलक और वर्णवर्धक की धारणा
- पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त किए जाने वाले पदबंध
- संयुग्मित ईन और ईनॉन के पराबैंगनी स्पेक्ट्रा
- वुडवर्ड और फीजर के नियम

1.1 प्रस्तावना (Introduction)

अज्ञात कार्बनिक यौगिकों की संरचना ज्ञात करने के लिए विभिन्न तकनीकों का संयुक्त रूप से प्रयोग किया जाता है। प्रारंभिक परीक्षणों में तत्वों का विश्लेषण और अणुभार की गणना की जाती है। तत्पश्चात् क्रियात्मक समूहों के परीक्षण किए जाते हैं और व्युत्पन्न बनाते हैं। यौगिक को उसके घटकों में निम्नीकरण अभिक्रियाओं द्वारा विघटित करके घटकों की पहचान कर अज्ञात यौगिकों की आरम्भिक संरचना को प्रतिपादित कर उसकी संश्लेषण द्वारा पुष्टि की जाती है। ये सभी परीक्षण बहुत लम्बे होते हैं और उनके द्वारा किसी निष्कर्ष पर पहुँचने में बहुत समय लग जाता है।

इन सभी जानकारियों के लिए आजकल अज्ञात यौगिकों का स्पेक्ट्रमिकी द्वारा विश्लेषण कर उन्हें पहचाना जाता है। पिछले कुछ वर्षों में बहुत ही परिष्कृत उपकरणों की खोज और उपलब्धता के कारण रसायनविज्ञानों द्वारा यौगिकों के विभिन्न प्रकार के स्पेक्ट्रम लेकर उनकी संयुक्त जाँच करके संरचना के विषय में जानकारी प्राप्त की जाती है।

1.2 विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम (Electromagnetic Spectrum)

प्रकाश विद्युत चुम्बकीय विकिरणों से बना होता है। यह दो परस्पर लम्बवत् दोलायमान (oscillating) विद्युत क्षेत्र और चुम्बकीय क्षेत्र से बनती है। इन दोनों घटकों के तल के लम्बवत् तल में प्रकाश का संचरण होता है। प्रकाश दोहरी प्रकृति (dual nature) प्रदर्शित करता है। इसके कणों को फोटॉन (photon) कहते हैं और प्रत्येक फोटॉन की ऊर्जा की मात्रा को क्वाण्टम (quantum) कहते हैं। मैक्स प्लांक ने 1900 में फोटॉन की ऊर्जा और आवृत्ति के मध्य निम्न समानुपातिक संबंध प्रतिपादित किया।

$$\varepsilon \propto \nu$$

$$\text{या } \varepsilon = h\nu$$

इस समीकरण को प्लांक समीकरण (Planck's equation) कहते हैं।

जहाँ ε = फोटॉन की ऊर्जा

$$h = \text{प्लांक नियतांक} = 6.6 \times 10^{-34} \text{ जूल सैकण्ड}$$

$$\nu = \text{दोलन की आवृत्ति (Frequency of Oscillation)}$$

एक सैकण्ड में एक बिन्दु से गुजरने वाली तरंग दैर्घ्यों की संख्या को आवृत्ति कहते हैं। इसे साइकिल प्रति सैकण्ड या हर्ट्ज में व्यक्त करते हैं।

आवृत्ति को निम्न समीकरण द्वारा भी व्यक्त किया जाता है -

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

जहाँ ν = आवृत्ति को प्रदर्शित करने वाला प्रतीक चिन्ह है।

$$c = \text{प्रकाश का वेग } 3.8 \times 10^8 \text{ मीटर प्रति सैकण्ड (m/sec.)}$$

$$\lambda = \text{तरंग दैर्घ्य}$$

तरंग के एक दोलन चक्र में एक श्रृंग और एक गर्त निहित होते हैं । अतः श्रृंग के प्रारम्भ से गर्त के अन्त तक की दूरी को तरंग दैर्घ्य कहते हैं । समीकरण 2 से v के मान को समीकरण 1 में प्रतिस्थापित करने पर निम्न समीकरण प्राप्त होता है -

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

समीकरण 3 से स्पष्ट है कि -

1. $E \propto \frac{1}{\lambda}$ आवृत्ति तरंग दैर्घ्य के व्युत्क्रमानुपाती (inversely proportional) होती है । अतः यदि तरंग दैर्घ्य छोटी है तो उस तरंग की आवृत्ति अधिक होगी ।
2. $E \propto v$, फोटॉन की ऊर्जा उसकी आवृत्ति के समानुपाती (directly proportional) होती है । अतः अधिक आवृत्ति या छोटी तरंग दैर्घ्य वाली विद्युत चुम्बकीय विकिरणों में अधिक ऊर्जा होती है ।

विद्युत चुम्बकीय विकिरणों के विभिन्न भागों की तरंग दैर्घ्य भिन्न होती है । अतः उनकी ऊर्जा की मात्रा भी भिन्न होती है । इसी भिन्नता का उपयोग स्पेक्ट्रमिमी में किया जाता है और यौगिकों में विभिन्न प्रकार के होने वाली परिवर्तनों का अध्ययन कर उनकी संरचना के विषय में उपयोगी जानकारी प्राप्त करते हैं ।

विकिरणों के प्रकार, उनकी ऊर्जा, तरंग दैर्घ्य, अणु में परिवर्तन एवं उसके अनुप्रयोगों को निम्न सारणी में दर्शाया गया है।

विकिरण का प्रकार	तरंग दैर्घ्य	ऊर्जा	अणु में परिवर्तन	अनुप्रयोग
γ - किरण (γ - ray)	10^{-2} - 1 \AA	10^6 - 10^4 eV	परमाणु के नाभिक के विन्यास में परिवर्तन	नाभिकीय गुणों का अध्ययन, कैंसर के उपचार
X - किरण (X- ray)	1 - 10^2 \AA	10^4 - 10^2 eV	इलेक्ट्रॉनों के वितरण में परिवर्तन	क्रिस्टलों का अध्ययन और रेडियोडायग्नोसिस व रेडियोथेरेपी
पराबैंगनी किरण (Ultraviolet ray)	10-380 nm	10^2 -5eV	इलेक्ट्रॉनों का उत्तेजन और घूर्णनीय एवं कम्पनिक परिवर्तन	अणु के संरचना जैसे असंतृप्ता, संयुग्मन और ऐरोमैटिकता
दृश्य प्रकाश (Visible light)	380-780nm	5-1.5eV	इलेक्ट्रॉनों का उत्तेजन	अणु के संरचनात्मक गुणों का अध्ययन, क्रोमेटोग्राफी और रंगों के व दृष्टि के गुण

अवरक्त तरंग (Infra red wave)	10^4-10^2cm^{-1}	$1.5-10^{-2}\text{eV}$	इलेक्ट्रॉनों का घूर्णनीय एवं कम्पनिक परिवर्तन	क्रियात्मक समूहों की पहचान
सूक्ष्म तरंग (Microwaves)	आवृत्ति चक्र	$10^{-2}-10^{-5}\text{eV}$	इलेक्ट्रॉनों का चक्रण संक्रमण	ESR स्पेक्ट्रमिकी, मुक्त मूलकों को खोज और मूल्यांकन, राडार संप्रेषण
रेडियो तरंग (Radiowave)	आवृत्ति साइकिल और मैगासाइकिल प्रति सैकण्ड	$10^{-5}-10^{-9}\text{eV}$	नाभिक के चक्रण में संक्रमण	NMR स्पेक्ट्रमिकी, अणुओं की रासायनिक संरचना, विन्यास और संरक्षण की जानकारी, दूरदर्शन और लंबी दूरी में संप्रेषण

उपर्युक्त सारणी से स्पष्ट होता है कि तरंग दैर्ध्य में वृद्धि होने पर उसमें निहित ऊर्जा में कमी आती है। यही ऊर्जा अणु/परमाणु में विभिन्न परिवर्तन लाती है, जिनके कारण विभिन्न परिवर्तन विभिन्न प्रकार के प्रेक्षण प्राप्त होते हैं और निष्कर्षों का उपयोग विभिन्न अनुप्रयोगों में किया जाता है।

1.3 पराबैंगनी अवशोषण स्पेक्ट्रम (Ultraviolet Spectrum)

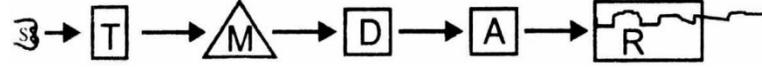
पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रमों में इलेक्ट्रॉनों का आबन्धन कक्षक (bonding orbital) से प्रति- आबन्धन कक्षक में उन्नयन होता है। इस क्रिया के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है, जो प्रकाश से प्राप्त होती है। अणु में विभिन्न ऊर्जा स्तर होते हैं अतः जब किसी अणु पर विद्युत चुम्बकीय विकिरण आपतित होते हैं, तब सभी विकिरण अवशोषित नहीं होते हैं, विशिष्ट तरंग दैर्ध्य के विकिरण, जो इलेक्ट्रॉन को एक ऊर्जा स्तर से उच्चतर ऊर्जा स्तर पर उत्तेजित करते हैं, अवशोषित होते हैं। इसी कारणवश इन स्पेक्ट्रमों को इलेक्ट्रॉनिक या अवशोषण स्पेक्ट्रम भी कहते हैं।

विशिष्ट तरंग दैर्ध्य (10-380nm) के अवशोषण से होने वाली इलेक्ट्रॉनीय संक्रमण के कारण प्राप्त पराबैंगनी अवशोषण स्पेक्ट्रम में तीव्र शिखर नहीं होते हैं। उनके स्थान पर बैंड प्राप्त होते हैं। इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के साथ-साथ घूर्णनीय और कम्पनिक परिवर्तन भी होते हैं जिनके क्वाण्टीकरण (quantum) होने के कारण अवशोषण स्पेक्ट्रम बैंड के रूप में प्राप्त होते हैं।

200 से 780 nm तरंग दैर्ध्य वाली तरंगों को पराबैंगनी या दृश्य क्षेत्र कहते हैं। 10 से 200 nm क्षेत्र को सुदूर पराबैंगनी (far uv), 200-380 nm को निकट पराबैंगनी (near uv) और 380-780 nm क्षेत्र को दृश्य क्षेत्र कहते हैं। जब किसी पदार्थ पर इस क्षेत्र की तरंगों को आपतित कराते हैं, तब वह इन तरंगों को अवशोषित कर लेता है, इस प्रकार प्राप्त स्पेक्ट्रम

को पराबैंगनी अवशोषण स्पेक्ट्रम कहते हैं। प्राप्त स्पेक्ट्रम में गहरी रेखाएँ (dark lines) होती हैं। ये उन तरंग दैर्घ्यों के विषय में संकेत देती हैं, जो पदार्थ द्वारा अवशोषित होती हैं। पारगमित प्रकाश (transmitted light) के विश्लेषण को स्पेक्ट्रमिकी (spectroscopy) कहते हैं।

स्पेक्ट्रमिकी के लिए यंत्र स्पेक्ट्रोमीटर का प्रयोग किया जाता है। इसका व्यवस्था चित्र (schematic diagram) निम्न है -



जहाँ S = प्रकाश स्रोत (light source)

T = पदार्थ का विलयन रखने के लिए नली (sample tube)

M = मोनोक्रोमेटर (Monochromator)

D = संसूचक (Detector)

A = प्रवर्धक (Amplifier)

R = अभिलेखी (Recorder)

किसी पदार्थ का स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए सर्वप्रथम उसका विलयन बनाकर उसे 1 नली में भरते हैं। विशिष्ट तरंग दैर्घ्य वाली तरंगों को S से प्राप्त कर T पर आपतित कराते हैं। पदार्थ का विलयन कुछ तरंग दैर्घ्यों को अवशोषित कर लेता है और शेष पारगमित प्रकाश M से प्रवाहित होती है। मोनोक्रोमेटर एक प्रिज्म होता है जो परिक्रमण (revolve) करता रहता है। इससे प्राप्त भिन्न-भिन्न तरंग दैर्घ्य D पर आपतित होती है। A से प्रवर्धित होती हुई यह धारा अभिलेखी द्वारा अवशोषणांक (Absorbance, A) या अवशोषणकता (Absorptivity) और तरंग दैर्घ्य के मध्य आलेख के रूप में दर्ज की जाती है।

विद्युत चुम्बकीय विकिरणों के किस भाग का अवशोषण होता है, यह यौगिकों की संरचना पर निर्भर करता है। यदि यौगिक में संयुग्मन के साथ असंतृप्ता होती है तो वह गहरे रंग के होते हैं। अतः यौगिक के अवशोषण स्पेक्ट्रम के अध्ययन से उसकी संरचना के विषय में महत्वपूर्ण जानकारी प्राप्त होती है।

1.3.1 अवशोषण के नियम (Laws of Absorption)

(क) लैम्बर्ट का नियम (Lambert's law)

जब एकवर्णी प्रकाश किरण (Monochromatic beam of light) किसी समांगी अवशोषी माध्यम (Homogenous absorbing medium) पर आपतित (incident) होती है, तो माध्यम की मोटाई बढ़ने के साथ किरण की तीव्रता में कमी आती है। तीव्रता में कमी आने के कारण इस नियम के गणितीय संबंध में ऋणात्मक चिन्ह का प्रयोग होता है। तीव्रता में कमी आपतित किरण की तीव्रता के समानुपाती होती है।

$$-\frac{dI}{dx} \propto I_0$$

जहाँ I_0 = आपतित विकिरणों की तीव्रता

dl = विकिरणों की तीव्रता में कमी

dx = अवशोषी माध्यम की मोटाई

समानुपातिक चिन्ह को एक नियतांक K , अवशोषण गुणांक, से प्रतिस्थापित करने पर

$$\frac{dl}{dx} = -kI_0$$

$$\text{या } -\frac{dl}{I_0} = kdx$$

इस नियम को निम्न प्रकार से व्यक्त किया जाता है -

जब $x = 0$ तब $I = I_0$ और जब $x = x$ तब $I = I_t$,

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dl}{I} = -\int_{x=0}^{x=x} k \cdot dx$$

$$1n \frac{I_t}{I_0} = -kx \quad (4)$$

$$\text{या } \frac{I_t}{I_0} = e^{-kx}$$

$$\text{या } I_t = I_0 e^{-kx} \quad (5)$$

जहां I_t = पारगमित प्रकाश (Transmitted light) समीकरण 4 को \log_{10} के रूप में निम्न प्रकार लिखने पर

$$2.303 \log_{10} \frac{I_t}{I_0} = -kx$$

$$\log \frac{I_t}{I_0} = \frac{-k \cdot x}{2.303}$$

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -\alpha x$$

जहां α = अवशोषी माध्यम का विलोप गुणांक (Extinction coefficient of the absorbing medium)

और $\log_{10} \frac{I_t}{I_0} = A$ (अवशोषणांक, Absorbance)

(ख) बीयर का नियम (Beer's law)

जब एकवर्णी विकिरण किसी अवशोषी माध्यम के समांगी विलयन पर आपतित होती है, तो अवशोषणांक विलयन की मोलर सान्द्रता के समानुपाती होती है ।

अतः $A \propto c$

या $A = k'c$

जहाँ c = विलयन की मोलर सान्द्रता (ग्राम मोल प्रति लीटर)

K' = नियतांक

लैम्बर्ट और बीयर के नियम के अनुसार

$A \propto c \cdot x$ (जहाँ x = विलयन में प्रकाश द्वारा तय किये गये पथ की दूरी)

या $A = \epsilon \cdot c \cdot x$

या $\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot x$

जहाँ ϵ = नियंतांक जिसे मोलर अवशोषता या मोलर अवशोषण (Molar absorptivity or Molar absorption coefficient) या मोलर विलोपन गुणांक (molar extinction coefficient) कहते हैं ।

(ग) आण्विक अवशोषिता (Molar Absorptivity)

जब विलयन की सान्द्रता $c = 1$ ग्राम मोल प्रति लीटर और उसकी लम्बाई $x = 1$ cm तब बीयर-लैम्बर्ट नियमानुसार ऐसे विलयन की मोलर अवशोषकता और अवशोषणांक समान होते हैं ।

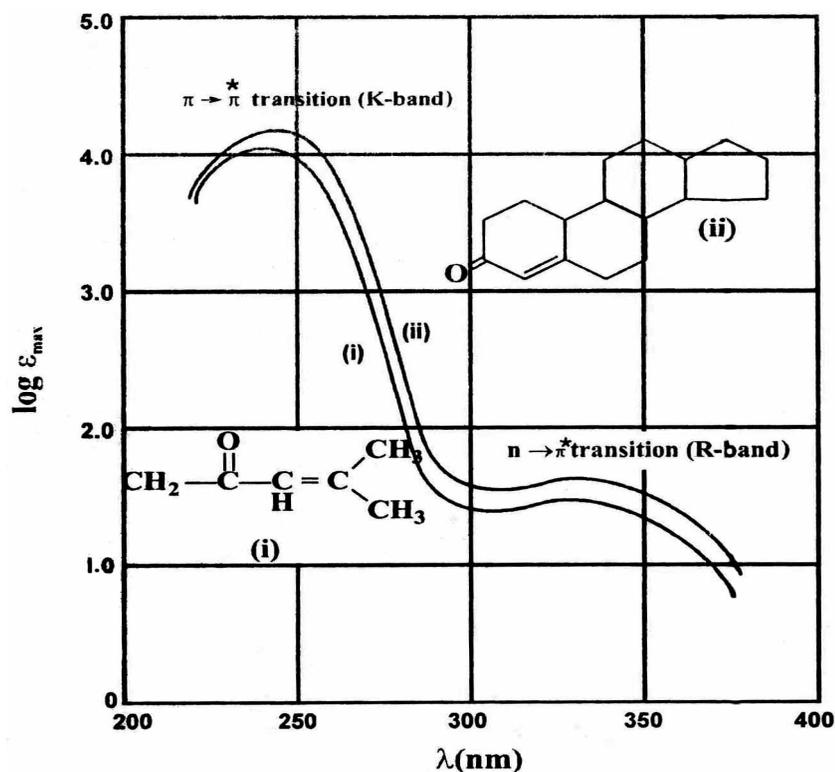
$$A = \epsilon$$

मोलर अवशोषकता अधिकतम अवशोषण पर किसी अवशोषण पट्टी (Band) की तीव्रता को दर्शाती है और उसे ϵ_{\max} से इंगित करते हैं । इसकी इकाई नहीं होती है । यह अवशोषी माध्यम का अभिलाक्षणिक गुण होता है । अतः प्रत्येक λ_{\max} के लिए ϵ_{\max} का मान निश्चित होता है । जिस तरंग दैर्घ्य पर अणु ϵ_{\max} दर्शाते हैं, उसे तरंग दैर्घ्य को λ_{\max} कहते हैं ।

1.3.2 पराबैंगनी स्पेक्ट्रा का प्रस्तुतीकरण एवं विश्लेषण (Presentation and analysis of UV spectra)

अवशोषणांक A और तरंग दैर्घ्य, λ के मध्य आलेख का विश्लेषण पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी में किया जाता है । इस आलेख में शीर्ष प्राप्त होते हैं जिनसे अणु की संरचनात्मक इकाईयों के विषय में जानकारी प्राप्त होती है । अतः ये स्पेक्ट्रम किसी अणु को पूर्ण रूप से प्रदर्शित नहीं करते हैं ।

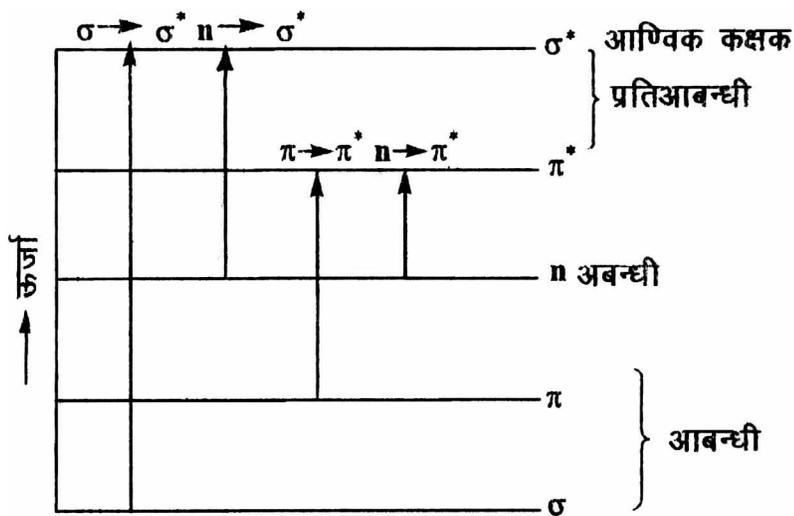
यदि किन्हीं दो यौगिक के अणुओं के किसी भाग में संरचनात्मक समानता है तो उनके पराबैंगनी स्पेक्ट्रा में एक ही λ_{\max} और ϵ_{\max} प्राप्त होते हैं । α, β - असंतृप्त कीटोनिक अंश होने के कारण मेसिटिल ऑक्साइड (i) और कोलेस्ट-4-ईन-3-ओन (ii) के पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में समानता प्रदर्शित होती है (चित्र 1.1) ।



चित्र 1.1 मेसिटिल ऑक्साइड (i) और कोलेस्ट -4- ईन-3-ओन (ii) के पराबैंगनी स्पेक्ट्रम

1.3.3 इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार (Types of electronic transitions)

जब दो परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन बन्ध बनाते हैं, तो उनके परमाण्विक कक्षकों के अतिव्यापन से आण्विक कक्षक (molecular orbital) बनते हैं जिनकी ऊर्जा स्तर भिन्न-भिन्न होती है। कम ऊर्जा वाले कक्षक को आबन्धी आण्विक कक्षक और अधिक ऊर्जा वाले कक्षक को प्रतिआबन्धी आण्विक कक्षक कहते हैं। बन्ध बनाने के लिए इलेक्ट्रॉन आबन्धी आण्विक कक्षक में जाते हैं।



चित्र 1.2 इलेक्ट्रॉनीय संक्रमण और तुलनात्मक ऊर्जा

यदि दो परमाणुओं के मध्य σ - बन्ध बनता है तो जो इलेक्ट्रॉन इस बन्ध को बनाने में भाग ले रहे हैं, उन्हें σ - इलेक्ट्रॉन कहते हैं और कक्षक को σ - आबन्धी कक्षक कहते हैं । इसी प्रकार अणु में π - आबन्धी होने पर π - आबन्धी कक्षक में π - इलेक्ट्रॉन पाये जाते हैं । इन कक्षकों के उच्च ऊर्जा वाले संगत कक्षकों को क्रमशः σ^* (सिग्मा स्टार) और π^* (पाई स्टार) प्रतिआबन्धी कक्षक कहते हैं । कार्बनिक यौगिकों में ऑक्सीजन, सल्फर, नाइट्रोजन या हैलोजन के एकाकी युग्म बन्ध बनाने में भाग नहीं लेते हैं । इन्हें अबन्धी इलेक्ट्रॉन कहते हैं और ग-कक्षक के संगत प्रतिआबन्धी कक्षक नहीं होते हैं ।

जब अणु निम्नतर ऊर्जा स्तर पर होता है, तब उस स्थिति को अणु की मूल अवस्था (ground state) कहते हैं । सभी इलेक्ट्रॉन आबन्धी कक्षकों में या अबन्धी कक्षकों में उपस्थित होते हैं । जब ऐसे अणु को ऊर्जा दी जाती है, तब इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर उच्चतर ऊर्जा स्तर वाले कक्षकों, जैसे σ^* या π^* में चले जाते हैं । विभिन्न कक्षकों की ऊर्जा स्तर को चित्र -1.2 से समझ सकते हैं ।

पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्र के विद्युत चुम्बकीय विकिरणों को अवशोषित करने पर निम्न इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण हो सकते हैं -

(i) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition)

इस संक्रमण के लिए अधिकतम ऊर्जा की आवश्यकता होती है और यह उन्हीं यौगिकों में होता है जिनमें σ - इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं । इस संक्रमण के कारण पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में अवशोषण बैंड दूरस्थ पराबैंगनी क्षेत्र (निम्नतर तरंग दैर्घ्य क्षेत्र) में प्राप्त होते हैं । हाइड्रोकार्बन, जैसे मेथेन 125 nm, ऐथेन 135 nm के अवशोषण बैंड इस क्षेत्र में प्राप्त होते हैं । दूरस्थ पराबैंगनी क्षेत्र अधिक नहीं होता है क्योंकि इस क्षेत्र में ऑक्सीजन भी अवशोषित होती है ।

(ii) $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण ($n \rightarrow \sigma^*$ transition)

जिन कार्बनिक यौगिकों में N, S, O या X होते हैं वे इस प्रकार का संक्रमण प्रदर्शित करते हैं । इस संक्रमण के लिए आवश्यक ऊर्जा $\sigma \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण की ऊर्जा से कम होती है, अतः इस संक्रमण के अवशोषण बैंड उच्चतर तरंग दैर्घ्य क्षेत्र में प्राप्त होते हैं ।

उदाहरणार्थ -

$(C_6H_5)N$	CH_3OH	CH_3Cl
ट्राइफेनिल ऐमीन	मेथेनॉल	मेथिल क्लोराइड
$\lambda_{max} 227nm$	$\lambda_{max} 174nm$	$\lambda_{max} 172nm$

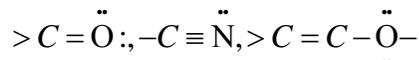
इन सभी यौगिकों में विषम परमाणु बन्ध (σ - बन्ध) ही प्रदर्शित करते हैं

(iii) $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण ($\pi \rightarrow \pi^*$ transition)

इस संक्रमण के लिए आवश्यक ऊर्जा और कम होने के कारण असंतृप्त हाइड्रोकार्बन और अधिक तरंग दैर्घ्य, जैसे एथिलीन $CH_2 = CH_2$ $\lambda_{max} 180nm$, पर अवशोषण बैंड प्रदर्शित करते हैं। इन्हें K- बैंड (जर्मन शब्द konjugierte) कहते हैं । ऐरोमैटिक यौगिकों में इन्हें B- बैंड कहते हैं।

असंतृप्त हाइड्रोकार्बन के अतिरिक्त जिन यौगिकों में π -बन्ध उपस्थित होते हैं, इस संक्रमण को प्रदर्शित करते हैं। जैसे $>C=O$;, $-C\equiv N$;, $-N=N$ आदि।
 (iv) $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण ($n \rightarrow \pi^*$ transition)

इस संक्रमण के लिए सबसे कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। 200-400 nm तरंग दैर्घ्य वाले विकिरणों के अवशोषण द्वारा एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का एक इलेक्ट्रॉन π^* -प्रतिआबन्धी कक्षक में उत्तेजित हो जाता है। अतः ये संक्रमण उन यौगिकों में पाये जाते हैं जिनमें π -बन्ध और विषम परमाणु दोनों ही उपस्थित हो। जैसे



इस संक्रमण से R- बण्ड (जर्मन Radikalartig) प्राप्त होते हैं।

जिन यौगिकों के अवशोषण बण्ड 200-780nm तक के क्षेत्र में नहीं प्राप्त होते हैं, उन्हें पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी में विलायक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है, जैसे संतृप्त हाइड्रोकार्बन, ऐल्कोहॉल, ईथर आदि।

बोध प्रश्न1 : ऐसीटोन 280,187 nm पर अवशोषण बंड दर्शाता है | प्रत्येक अवशोषण बंड से संबंधित संक्रमण को पहचानिए|

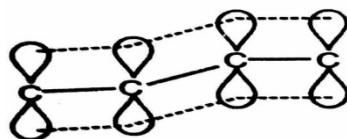
बोध प्रश्न2 : निम्न यौगिकों में संक्रमण के प्रकार को पहचानिए।

- (i) इथेनैल
- (ii) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड
- (iii) स्टायरीन

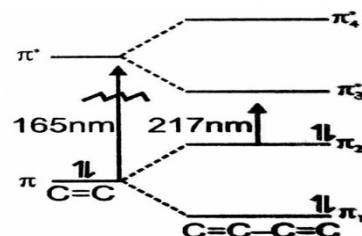
1.3.4 संयुग्मन का प्रभाव (Effect of conjugation)

(क) डाइइनों में: किसी यौगिक में यदि विलगित द्विआबन्ध होता है, तो वह दूरस्थ पराबैंगनी क्षेत्र में (165nm) $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के कारण अवशोषण दर्शाता है। जब यौगिक में एक से अधिक विलगित द्विआबन्ध होते हैं, तब अवशोषण की तीव्रता, द्विआबन्धों की संख्या के समानुपाती होती है।

द्विआबन्ध π -आकक्षकों का बना होता है, जिन्हें π -बन्धी कक्षक और π^* -प्रतिआबन्ध कक्षक कहते हैं। इनकी ऊर्जा स्तरें भिन्न होती है। संयुग्मित डाइइन, जैसे 1,3-ब्यूटाडाइइन के π -कक्षकों के प्रभावी अतिव्यापन के कारण π - π संयुग्मित निकाय का निर्माण होता है।



चित्र 1.3



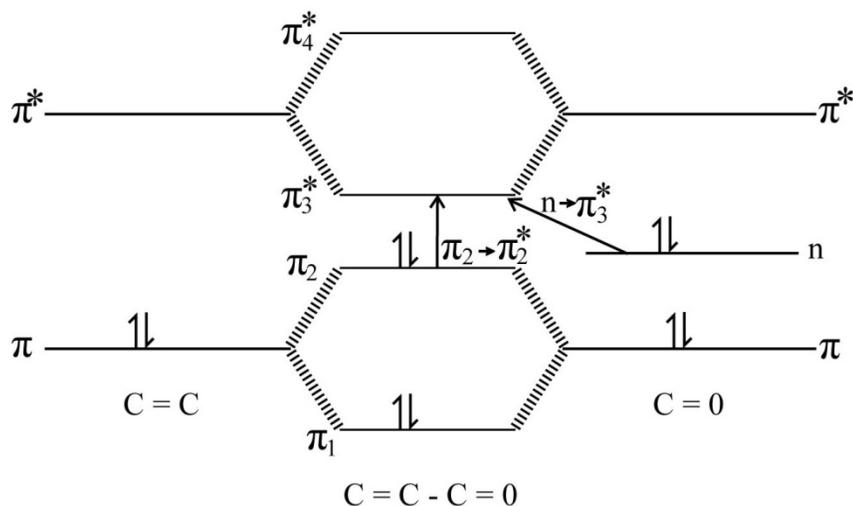
चित्र 1.4

इस अतिव्यापन के कारण ब्यूटाडाइईन में दो नई ऊर्जा स्तरों का निर्माण होता है। (चित्र 1.4) । इस चित्र से स्पष्ट है कि $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ संक्रमण के लिए ऐथीन के $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण से कम ऊर्जा की आवश्यकता है । अतः ब्यूटाडाइईन के अवशोषण बैंड में वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन होता है और λ_{\max} 217nm पर प्राप्त होता है । किसी यौगिक में जितना अधिक संयुग्मन होता है, उतना ही वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन भी प्रदर्शित होता है ।

(ख) ईनों में -जब किसी यौगिक में कार्बोनिल समूह के संयुग्मन में द्विआबन्ध उपस्थित होता है तो उसे ईनॉन कहते हैं । π -आबन्ध और ऑक्सीजन में अबन्धी इलेक्ट्रॉन होने के कारण इन यौगिकों में निम्न दो संक्रमण और उनके फलस्वरूप दो अवशोषण बैंड प्राप्त होते हैं -

(i) $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण, 215-250nm, K बैंड (तीव्र अवशोषण $\epsilon_{\max} = 10,000$ से 20,000)

(ii) $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण, 310-330nm R- बैंड (दुर्बल अवशोषण, $\epsilon_{\max} = 100$)



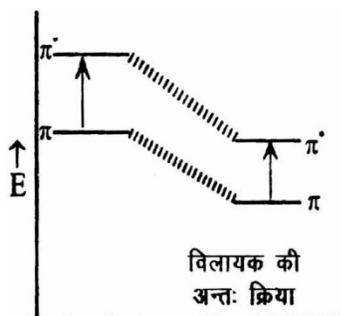
चित्र 1.5

π -बन्ध के कार्बोनिल समूह के साथ संयुग्मन के कारण कक्षकों में अतिव्यापन होता है । इसी कारणवश $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ संक्रमण के लिए कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है और वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन प्राप्त होता है । (चित्र 1.5)

1.3.5 विलायक का प्रभाव (Effect of solvent)

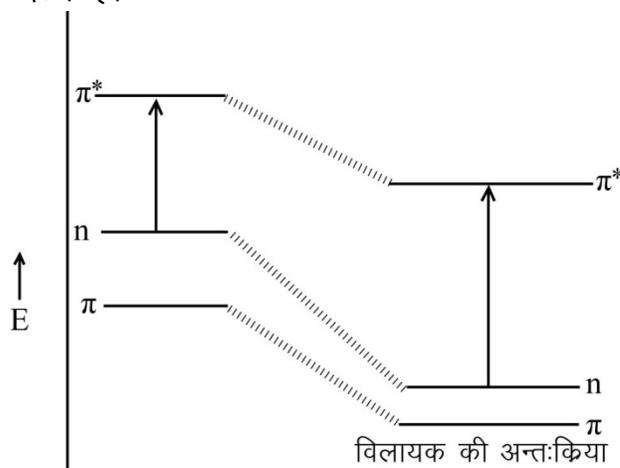
कार्बोनिल समूह ध्रुवीय होता है, अतः इसके कारण प्राप्त K- बैंड और R- बैंड पर विलायक का प्रभाव पड़ता है । $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण (K- बैंड) वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन और $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण (R- बैंड) वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन दर्शाते हैं ।

$\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण में मूल अवस्था (ground state) की तुलना में π^* उत्तेजित अवस्था (excited state) अधिक ध्रुवीय होती है । अतः ध्रुवीय विलायक उत्तेजित अवस्था को अधिक स्थायित्व प्रदान करता है, जिसके कारण π^* का ऊर्जा स्तर कम हो जाता है । (चित्र 1.6) । इस प्रकार $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के लिए निम्नतर ऊर्जा की आवश्यकता होती है।



चित्र 1.6 ध्रुवीय विलायक के कारण बैथोक्रोमिक विस्थापन

जब $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण होता है, तब अबन्धी इलेक्ट्रॉन की ध्रुवीय विलायक के साथ अन्तःक्रिया अधिक होती है और उसकी, ऊर्जा निम्नतर स्तर की हो जाती है। (चित्र 1.7) इस कारणवश और π^* की ऊर्जा स्तर में अन्तर (ϵ) बढ़ जाता है। अतः इस संक्रमण के लिए अधिक ऊर्जा (निम्नतर तरंग दैर्घ्य) की आवश्यकता है और ध्रुवीय विलायक में इन्फ्रारेड के R-बैंड वर्णोत्कर्ष प्रतिस्थापन दर्शाते हैं।



चित्र 1.7 ध्रुवीय विलायक के कारण हिप्सोक्रोमिक विस्थापन

द्विआबन्ध के कारण प्राप्त बैंड पर विलायक की प्रकृति का कोई प्रभाव नहीं होता क्योंकि द्विबन्ध अध्रुवीय होता है।

बोध प्रश्न 3 : निम्न में संक्रमण द्वारा कौन सा बैंड प्राप्त होगा।

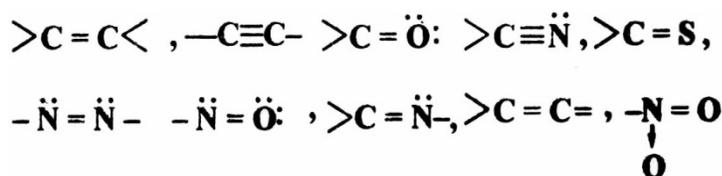
- (i) ब्यूटाडाइईन
- (ii) ऐसीटोफिनोन
- (iii) ऐसीटोन

1.3.6 वर्णमूलक और वर्णवर्धक की संकल्पना (Concept of Chromophore and Auxochrome)

(क) **वर्णमूलक (Chromophore):** वर्णमूलक वे असंतृप्त समूह होते हैं जिनके कारण यौगिक रंगीन होते हैं। इस प्रकार के समूह पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्र में अवशोषण दर्शाते हैं।

π -इलेक्ट्रॉन और n -इलेक्ट्रॉन शिथिलता से बन्धित होते हैं। इनकी ऊर्जा स्तरों में अन्तर कम होता है। अतः इन इलेक्ट्रॉनों के लिए पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्र के तरंग दैर्घ्यों की ऊर्जा ही उच्चतर ऊर्जा स्तर में उत्तेजित होने के लिए पर्याप्त होती है। इसी कारणवश ये यौगिक रंग प्रदर्शित करते हैं और इन क्रियात्मक समूहों को वर्णमूलक कहते हैं। यदि यौगिक के वर्णमूलक के एकान्तर क्रम में कोई दूसरा असंतृप्त या एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म वाला समूह उपस्थित होता है, तो इस संयुग्मन के कारण यौगिक का रंग और गहरा हो जाता है।

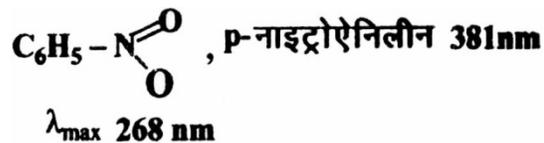
उदाहरणार्थ



जिन समूहों में केवल π -आबन्ध उपस्थित होता है, वे $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण प्रदर्शित करते हैं और जिन यौगिकों में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म वाले परमाणु उपस्थित होते हैं, वे $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के साथ $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण भी दर्शाते हैं।

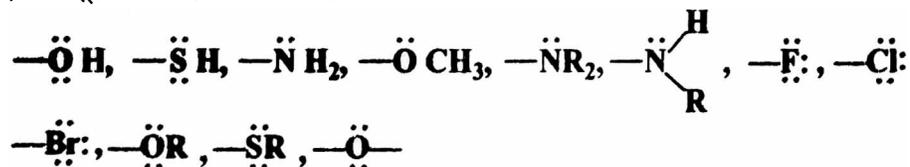
(ख) **वर्णवर्धक (Auxochrome)** वर्णमूलक के साथ मिलकर ये समूह अवशोषण बैंड की स्थिति और तीव्रता दोनों में परिवर्तन करते हैं। ये समूह संतृप्त होते हैं लेकिन इनके पास एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होने के कारण ये वर्णमूलक द्वारा अवशोषित तरंग दैर्घ्य और तीव्रता में वृद्धि के कारक होते हैं।

उदाहरणार्थ -



$\lambda_{\text{max}} 268 \text{ nm}$

इन समूह के उदाहरण निम्न हैं-



ये समूह केवल n - इलेक्ट्रॉन के संक्रमण दर्शाते हैं।

1.3.7 प्रतिस्थापियों का प्रभाव (Effect of Substituents)

प्रतिस्थापियों के कारण इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण द्वारा प्राप्त अवशोषण बैंड की स्थिति और तीव्रता प्रभावित होती है और इन प्रभावों को निम्न विशिष्ट पदों द्वारा व्यक्त किया जाता है।

(क) वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन (Bathochromic Shift)

किसी इलेक्ट्रॉन दाता प्रतिस्थापी जैसे OH , CH_3 , NH_2 , या विलायक के कारण अवशोषण बैंड दीर्घ तरंग दैर्घ्य विस्थापित हो जाती है। अतः λ_{max} के मान में वृद्धि होती है।

इस प्रकार के विस्थापन को वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन कहते हैं। अवशोषण बैंड के तरंग दैर्घ्य में वृद्धि के कारण प्रतिस्थापन दृश्य क्षेत्र के लाल रंग की ओर होने के कारण इसे लाल प्रतिस्थापन (Red Shift) भी कहते हैं।

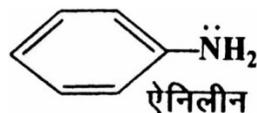
उदाहारणार्थ, C_6H_6 254nm $C_6H_5CH_3$ 261nm

संयुग्मन के कारण भी वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन प्रदर्शित होता है। जैसे,

$H_2C=CH_2$ 163nm $CH_2=CH-CH=CH_2$ 217 nm

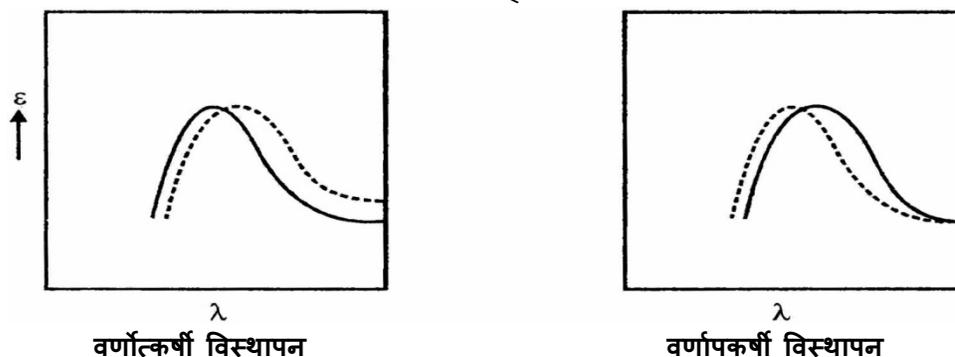
(ख) वर्णापकर्षी विस्थापन (Hypsochromic Shift)

किसी यौगिक में इलेक्ट्रॉन ग्राही समूह जैसे ऐसीटिल CH_3-CO- या विलायक की उपस्थिति के कारण उसके अवशोषण बैंड निम्न तरंग दैर्घ्य की ओर विस्थापन दर्शाते हैं। यह प्रतिस्थापन दृश्य क्षेत्र के नीले रंग की ओर होने के कारण नीला प्रतिस्थापन (Blue Shift) भी कहलाता है। यदि यौगिक के संयुग्मन के मध्य $-CH_2-$ समूह को लगाया जाए तो संयुग्मन नष्ट हो जाता है और इस कारणवश λ_{max} का मान निम्न तरंग दैर्घ्य की ओर प्रतिस्थापित हो जाता है। इस अवशोषण बैंड का प्रतिस्थापन विलायक और ताप पर भी निर्भर करता है।



230nm (उदासीन विलायक), 203nm (अम्लीय विलायक)

वर्णोत्कर्षी और वर्णापकर्षी प्रतिस्थापन को आलेख द्वारा निम्न चित्रों में दर्शाया गया है।



चित्र 1.8

इन चित्रों से स्पष्ट है कि ये दोनों प्रतिस्थापन अधिकतम अवशोषण की तरंग दैर्घ्य λ_{max} की स्थिति से सम्बन्धित हैं।

(ग) अतिवर्णक विस्थापन (Hyperchromic Shift)

यदि किसी प्रतिस्थापी या विलायक के कारण अधिकतम अवशोषण की तीव्रता (ϵ_{max}) में वृद्धि होती है, तो इसे अतिवर्णक विस्थापन कहते हैं। अतः इस विस्थापन में अधिकतम आण्विक अवशोषणांक ϵ_{max} के मान में वृद्धि होती है।

उदाहरणार्थ,



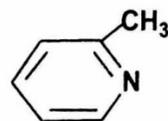
$\epsilon_{max} 7900$



$\epsilon_{max} 2750$



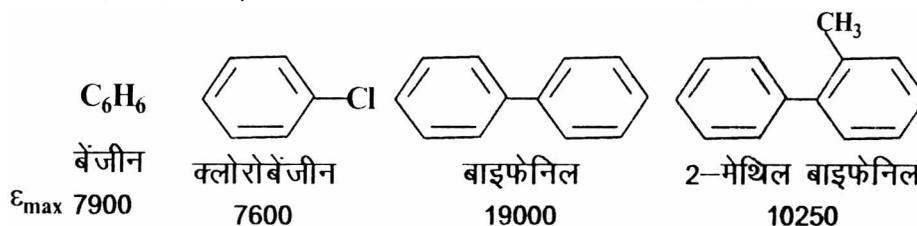
$\epsilon_{max} 8600$



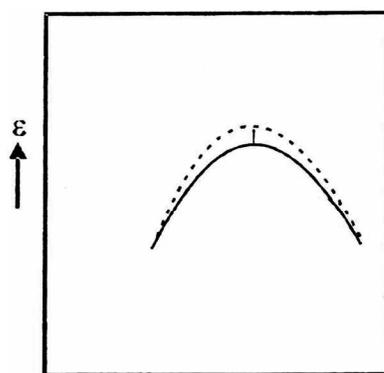
3560

(घ) अधोवर्णक विस्थापन (Hypochromic Shift)

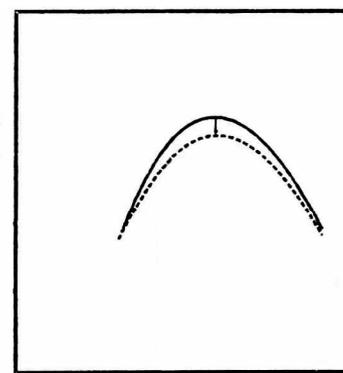
यदि किसी प्रतिस्थापी, विलायक या ताप के कारण अधिकतम आण्विक अवशोषणांक के मान में कमी होती है, तो इस विस्थापन को अधोवर्णक विस्थापन कहते हैं।



निम्न चित्रों से स्पष्ट है कि अतिवर्णक और अधोवर्णक विस्थापन अधिकतम अवशोषणांक ϵ_{max} के मान से संबंधित है।



अतिवर्णक विस्थापन



अधोवर्णक विस्थापन

बोध प्रश्न 4 : एनीलिन अम्लीय माध्यम में कौनसा विस्थापन दर्शाता है और क्यों।

1.3.8 संयुग्मित डाइईन के पराबैंगनी स्पेक्ट्रा (Ultraviolet spectra of conjugated diene)

यदि एक द्विआबन्ध के संयुग्मन में दूसरा द्विआबन्ध उपस्थित होता है, तो यौगिक वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन दर्शाता है। ऐथीन की अधिकतम अवशोषण की तरंग दैर्घ्य (λ_{max}) 163nm है। इस यौगिक में केवल एक द्विआबन्ध है, अतः यह एक विलगित निकाय है। जबकि सरलतम डाइईन 1,3-ब्यूटाडाइईन का पराबैंगनी स्पेक्ट्रम, λ_{max} 217nm पर दर्शाता है। इसी प्रकार, संयुग्मन में वृद्धि के कारण, 1,3,5-हेक्साट्राइईन में λ_{max} 254nm पर दर्शाता है।

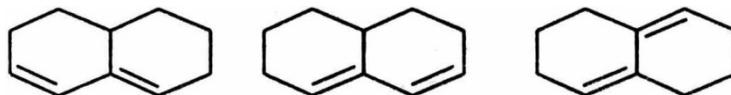
β -कैरोटीन और लाइकोपीन में ग्यारह संयुग्मित द्विआबन्ध होते हैं और इनकी λ_{\max} के मान क्रमशः 452nm और 474nm हैं। ये गाजर, टमाटर आदि को लाल रंग प्रदान करते हैं। ऐरोमैटिक यौगिकों में संयुग्मन के कारण निम्न प्रेक्षण है -

यौगिक	वलय	λ_{\max}	रंग
बेंजीन	1	203nm	रंगहीन
नैफथलीन	2	286nm	सफेद
एन्थ्रासीन	3	375nm	पीला

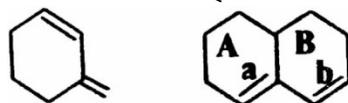
अतः वलय की संख्या में वृद्धि के साथ भी वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन देखा जाता है। यदि λ_{\max} का मान 380nm से अधिक होता है तो यौगिक रंगीन होता है और मान में वृद्धि के साथ रंग की तीव्रता भी बढ़ती है।

वुडवर्ड फ्रीजर नियम: संयुग्मित डाइइनों में वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन के उपरान्त अधिकतम अवशोषण की तरंग दैर्ध्य के मान के आंकलन के लिए वुडवर्ड और फीजर ने 1,3-ब्यूटाडाइइन को संदर्भ यौगिक मानते हुए आनुभाविक नियम प्रतिपादित किए।

- 1,3-ब्यूटाडाइइन के λ_{\max} के मान (217nm) को प्रतिस्थापित अचक्रीय डाइइनों के लिए मूलमान (base value) लिया जाता है।
- चक्रीय डाइइन, जिसमें दोनों द्विआबन्ध एक ही वलय में स्थित हों, तो उसे समवलयाकार डाइइन कहते हैं और उसके लिए मूलमान 253nm है।
- यदि चक्रीय डाइइन के द्विआबन्ध दो भिन्न वलय में स्थित हों, तो उसे समवलयाकार डाइइन कहते हैं। इस प्रकार के डाइइन के लिए मूल मान 214nm है। निम्न सभी संरचनाएँ विषमवलयाकार डाइइनों का उदाहरण हैं।



यौगिक में यदि एक द्विआबन्ध एक वलय में उपस्थित हो, दूसरा द्विआबन्ध वलय के बाहर हो तो इस प्रकार के द्विआबन्ध को ब्राह्यचक्रीय द्विआबन्ध कहते हैं।



वलय अवशेष को गिनने के लिए डाइइन निकाय की उन खुली संयोजकता को गिनते हैं जो वलय बनाने के काम आ रही हों।

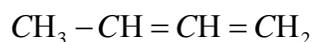


दो वलय अवशेष तीन वलय अवशेष

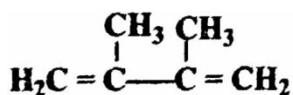
जब किसी यौगिक के लिए λ_{\max} का आंकलन करते हैं, तो उसके प्रकार के अध्ययन से अचक्रीय, समवलयाकार या विषमवलयाकार का मूल मान देते हैं। उसके पश्चात् निम्नानुसार λ_{\max} के मान में योग करते हैं-

प्रतिस्थापी	λ_{\max} का योग (nm)
1. ऐल्किल प्रतिस्थापी	+5
2. वलय अवशेष	+5
3. बाह्यचक्रीय द्विआबन्ध	+5
4. संयुग्मन बढ़ाने वाला द्विआबन्ध	+30
5. वर्णवर्धक $-\text{OCOCH}_3$	0
$-\text{OR}$	+6
$-\text{SR}$	+30
$-\text{Cl}, -\text{Br}$	+5
$-\text{NR}_2$	+60

उदाहरण-1



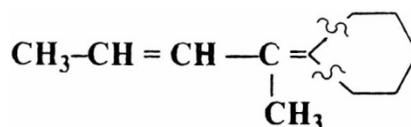
- | | | |
|--------------------------|---|-------|
| 1. मूल मान | = | 217nm |
| 2. एक ऐल्किल प्रतिस्थापी | = | +5nm |
| कुल मान | = | 222nm |



उदाहरण-2

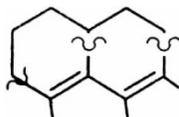
- | | | |
|----------------------------------|---|--------|
| (i) मूल मान | = | 217nm |
| (ii) दो ऐल्किल प्रतिस्थापी (2x5) | = | 10nm |
| कुल मान | = | 227 nm |

उदाहरण-3



- | | | |
|----------------------------------|---|-------|
| (i) मूल मान | = | 217nm |
| (ii) दो ऐल्किल प्रतिस्थापी (2x5) | = | 10nm |
| (iii) दो वलय अवशेष (2x5) | = | 10nm |
| (iv) बाह्यचक्रीय द्विआबन्ध | = | 5nm |
| कुल मान | = | 242nm |

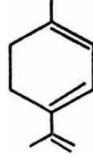
उदाहरण-4



- | | | |
|-------------------------------|---|-------|
| (i) मूल मान | = | 214nm |
| (ii) ऐल्किल प्रतिस्थापी (3x5) | = | 15nm |
| (iii) वलय अवशेष (3x5) | = | 15nm |

(iv) बाह्यचक्रीय द्विआबन्ध	=	5nm
∴ कुल मान	=	249nm

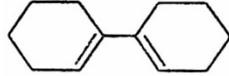
उदाहरण-5



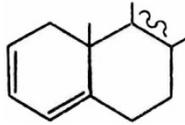
(i) मूल मान	=	253nm
(ii) संयुग्मन बढ़ाने वाला द्विआबन्ध	=	30nm
(iii) ऐल्किल प्रतिस्थापी (2x5)	=	10nm
(iv) वलय अवशेष (2x5)	=	10nm
∴ कुल मान	=	330nm

बोध प्रश्न 5 : निम्न के लिए λ_{max} की गणना कीजिए

(i)



(ii)



वुडवर्ड फीजर नियम : ईनोंन या α, β -असंतृप्त कार्बनिक यौगिकों के पराबैंगनी स्पेक्ट्रम को नियमानुसार आकलित करते हैं ।

1. विवृत श्रृंखला या छः सदस्यीय वलयाकार α, β -असंतृप्त कीटोनों के लिए मूल मान 215nm लिया जाता है ।
2. α, β -असंतृप्त ऐल्डिहाइडों के लिए मूल मान 210nm है ।
3. पाँच सदस्यीय वलय के साथ α, β -असंतृप्त कार्बोनिल समूह जुड़ा होने पर मूल मान 202nm लिया जाता है ।

विभिन्न प्रकार के प्रतिस्थापियों के लिए निम्नानुसार योग करते हैं

1. द्विआबन्ध में विस्तार = +30nm
2. प्रत्येक ऐल्किल समूह या वलय अवशेष की स्थिति के अनुसार-

$$\alpha = +10\text{nm}$$

$$\beta = +12\text{nm}$$

$$\gamma/\delta \text{ या उच्चतर स्थिति} = +18\text{nm}$$

3. वर्णवर्धक के लिए भी प्रतिस्थापन की स्थिति के अनुसार-

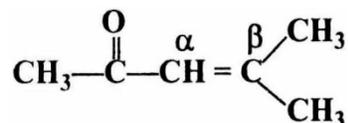
वर्णवर्धक	α	β	γ
-OH	+35	+30	-

-OCOCH ₃	+6	+6	+6
-OCH ₃	+35	+30	+17
-SR	--	+85	--
-Cl	+15	+12	-
-Br	+25	+30	-

4. ब्राह्यचक्रीय द्विआबन्ध = +5nm
 5. एक ही वलय में दो संयुग्मित द्विआबन्ध = +39nm
 6. कार्बोनिल समूह के ध्रुवीय होने के कारण लिए गए विलायक के कारण भी संशोधन निम्नानुसार करते हैं |

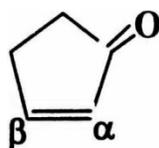
विलायक	संशोधन (nm)
एथेनॉल / मेथेनॉल	0
डाइऑक्सेन	+5
क्लोरोफॉर्म	+1
ईथर	+7
जल	8
हेक्सेन/ साइक्लोहेक्सेन	+11

उदाहरण-1



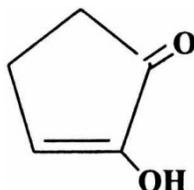
- (i) मूल मान = 215nm
 (ii) β-प्रतिस्थापी (2x12) = 24nm
 ∴ कुल मान = 239nm

उदाहरण-2



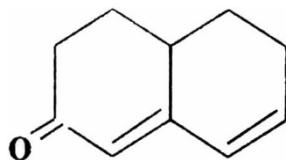
- (i) मूल मान = 202nm
 (ii) β-प्रतिस्थापी = 12nm
 ∴ कुल मान = 214nm

उदाहरण-3



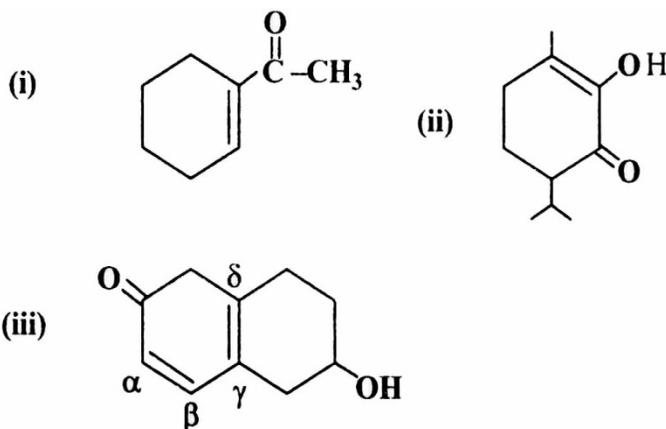
(i) मूल मान	=	202nm
(ii) β -वलय अवशेष	=	12nm
(iii) α -स्थिति पर OH	=	35nm
\therefore कुल मान	=	249nm

उदाहरण-4



(i) मूल मान	=	215nm
(ii) β -वलय अवशेष	=	12nm
(iii) α -वलय अवशेष	=	18nm
(iv) ब्राह्मचक्रिय द्विआबन्ध	=	5nm
(v) द्विआबन्ध में विस्तार	=	30nm
\therefore कुल मान	=	280nm

बोध प्रश्न 6: निम्न के लिए λ_{\max} की गणना कीजिए



1.4 सारांश

- प्रकाश दोहरी प्रकृति अर्थात कण और तरंग दोनों की प्रकृति प्रदर्शित करता है ।
- 10-380nm तक के तरंग दैर्घ्य की विकिरण पराबैंगनी किरण है तथा 380-780nm तक के तरंग दैर्घ्य की विकिरण दृश्य प्रकाश है ।
- 10-200nm क्षेत्र की दूरस्थ पराबैंगनी और 200-380nm को निकट पराबैंगनी क्षेत्र कहते हैं।
- पारगमित प्रकाश के विश्लेषण को स्पेक्ट्रमिती कहते हैं ।
- लैम्बर्ट के नियमानुसार जब एकवर्णी प्रकाश किरण किसी समांगी अवशोषी माध्यम पर आपतित होती है, तो माध्यम की मोटाई बढ़ने के साथ किरण की तीव्रता में कमी आती है।

- बीयर के नियमानुसार विकिरण किसी अवशोषी माध्यम के समांगी विलयन पर आपतित होती है, तो अवशोषणांक विलयन की मोलर सान्द्रता के समानुपाती होता है ।
- अवशोषणांक और तरंग दैर्घ्य के मध्य आलेख का विश्लेषण स्पेक्ट्रमिकी में किया जाता है।
- यदि किन्हीं दो यौगिकों के अणुओं के किसी भाग में संरचनात्मक समानता है, तो पराबैंगनी स्पेक्ट्रा में एक ही ϵ_{\max} और λ_{\max} प्राप्त होते हैं ।
- UV और दृश्य क्षेत्र के विद्युतचुम्बकीय विकिरण को अवशोषित करने पर इलेक्ट्रॉनीय संक्रमण होते हैं । यह $\rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ व $n \rightarrow \pi^*$ प्रकार के होते हैं ।
- जब यौगिक में एक से अधिक विलगित द्विआबन्ध होते हैं, तब अवशोषण की तीव्रता, द्विआबन्ध की संख्या के समानुपाती होती है ।
- $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के कारण K- बैंड व $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के कारण R-बैंड बनता है ।
- ध्रुवीय विलायक के कारण K-बैंड वर्णोत्कर्षी विस्थापन व R-बैंड वर्णोत्कर्षी विस्थापन दर्शाता है।
- वर्णमूलक के कारण यौगिक रंगीन होते हैं । वर्णवर्धक वर्णमूलक के साथ मिलकर बैंड की स्थिति और तीव्रता में परिवर्तन करते हैं ।
- इलेक्ट्रॉनदाता प्रतिस्थापी के कारण वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन होता है । इसे लाल प्रतिस्थापन भी कहते हैं ।
- इलेक्ट्रॉनग्राही समूह के कारण वर्णोत्कर्षी प्रतिस्थापन होता है जिसे नीला प्रतिस्थापन भी कहते हैं।
- जब प्रतिस्थापी या विलायक के कारण अवशोषण तीव्रता में वृद्धि होती है, तो इसे अतिवर्णक विस्थापन कहते हैं जबकि अवशोषण तीव्रता में कमी होती है, तो इसे अधोवर्णक विस्थापन कहते हैं।
- सरलतम डाईईन, 1,3-ब्यूटाडाईईन λ_{\max} 217nm पर अवशोषण दर्शाता है ।
- विषमवलयाकार डाईईन का मूल मान 214nm तथा समवलयाकार डाईईन के लिए मूल मान 253nm है ।
- वुडवर्ड-फीजर नियमानुसार विवृत श्रृंखला या छः सदस्यीय वलयकार α, β -असंतृप्त कीटोनों का मूल मान 215nm, α, β - असंतृप्त ऐन्डिहाइडों के लिए मूल मान 210nm, पांच सदस्यीय वलय के साथ α, β असंतृप्त कार्बोनिल समूह जुड़ा होने पर मूल मान 202nm होता है ।

1.5 शब्दावली

दोहरी प्रकृति	:	Dual nature
तरंग दैर्घ्य	:	wavelength, λ , श्रृंग के आरम्भ से गर्त के अन्त तक की दूरी ।
आवृत्ति	:	Frequency, ν , एक सैकण्ड में एक बिन्दु से गुजरने वाली तरंग दैर्घ्यों की संख्या
अवशोषण स्पेक्ट्रा	:	Absorption spectra, ऊर्जा अवशोषण से प्राप्त स्पेक्ट्रा
दूरस्थ पराबैंगनी क्षेत्र	:	Far ultraviolet region, 10-200nm तक क्षेत्र

निकट पराबैंगनी क्षेत्र	:	Near Ultraviolet region, 200-380nm तक क्षेत्र
स्पेक्ट्रमिती	:	Spectroscopy, पारगमित प्रकाश का विश्लेषण
आण्विक कक्षक	:	Molecular Orbitals, पारगमित कक्षकों के अतिव्यापन से बनता है।
आबन्धी कक्षक	:	Bonding Orbital, कम ऊर्जा वाले आण्विक कक्षक
प्रतिआबन्धी कक्षक	:	Antibonding Orbital, अधिक उर्जा वाले आण्विक कक्षक
मूल अवस्था	:	Ground State, अणु निम्नतर ऊर्जा स्तर पर हो तो वह अवस्था।
वर्णमूलक	:	Chromophore, वे असंतृप्त समूह जिनके कारण यौगिक रंगीन होते हैं।
वर्णवर्धक	:	Auxochrome, ये समूह वर्णमूलक के साथ मिलकर अवशोषण बैंड की स्थिति व तीव्रता में परिवर्तन करते हैं।
वर्णोत्कर्षी विस्थापन	:	Bathochromic Shift, दीर्घ तरंग दैर्ध्य की ओर विस्थापन
वर्णापकर्षी विस्थापन	:	Hypsochromic Shift, निम्न तरंग दैर्ध्य की ओर विस्थापन
संयुग्मित डाइईन	:	Conjugated diene, एकान्तर द्विआबन्ध

1.6 संदर्भ ग्रन्थ

1. सिल्वरस्टीन : स्पेक्ट्रोस्कोपिक आइडेन्टिफिकेशन ऑर्गेनिक कम्पाण्ड्स
2. वाई.आर.शर्मा : एलिमेन्टरी ऑर्गेनिक स्पेक्ट्रोस्कोपी
3. जगमोहन : ऑर्गेनिक स्पेक्ट्रोस्कोपी

1.7 बोध प्रश्नों का उत्तर

1. $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$ $n \rightarrow k^*$
 $\lambda_{\max} = 187 \text{ nm}$ $n \rightarrow \pi^*$
2. (i) $n \rightarrow \pi^*$
(ii) $\pi \rightarrow \pi^*$
(iii) $n \rightarrow \pi^*$
3. (i) K-बैंड
(ii) R-बैंड
(iii) R-बैंड।
4. नीला विस्थापन होता है क्योंकि संयुग्मन नष्ट हो जाता है।
5. (i) (a) मूल मान = 214nm
(b) चार वलय अवशेष (4x5) = 20nm
कुल = 234nm
(ii) (a) मूलमान = 253nm

- (b) 3 वलय अवशेष = 15nm
 (c) 1 ब्राह्मचक्रिय द्विआबन्ध = 5nm
 कुल = 273nm

6. (i) (a) मूलमान = 215nm
 (b) α -वलय अवशेष = 10nm
 (c) β -वलय अवशेष = 12nm
 कुल = 237nm
- (ii) (a) मूलमान = 215nm
 (b) β -प्रतिस्थापी (2x12) = 24nm
 (c) α -स्थिति पर OH = 35nm
 कुल = 274nm
- (iii) (a) मूलमान = 215nm
 (b) γ -वलय अवशेष = 18nm
 (c) δ -वलय अवशेष = 36nm (2x18)
 (d) समवलयाकार डाइईन = 39nm
 (e) द्विआबन्ध में विस्तार = 30nm
 कुल = 338nm

1.8 अभ्यासार्थ प्रश्न

- संयुग्मित डाइईनों के लिए वुडवर्ड-फीजर नियम को समझाइए। इस नियम का अनुप्रयोग उदाहरण द्वारा समझाइये।
- निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए-
 - अधोवर्णक और अतिवर्णक विस्थापन
 - वर्णोत्कर्षी और वर्णापकर्षी विस्थापन
- विभिन्न प्रकार के इलेक्ट्रॉनीय संक्रमण को विस्तार से समझाइए।
 - बियर-लैम्बर्ट नियम की व्याख्या कीजिए।
- K- बैंड व R-बैंड पर विलायक के प्रभाव की व्याख्या कीजिए।
- निम्न पदों की व्याख्या कीजिए।
 - वर्णमूलक
 - वर्णवर्धक
 - अवशोषण स्पेक्ट्रम
 - मोलर विलोपन गुणांक

इकाई की रूपरेखा

- 2.1 उद्देश्य
- 2.2 प्रस्तावना
- 2.3 आण्विक कंपन
 - 2.3.1 तनन कंपन
 - 2.3.2 बंकन या विरूपण कंपन
 - 2.3.3 स्वातंत्र्य की कोटि
- 2.4 हुक का नियम
- 2.5 वरण नियम
- 2.6 अवरक्त स्पैक्ट्रम का मापन
- 2.7 अवरक्त स्पेक्ट्रम के प्रमुख क्षेत्र
- 2.8 अवरक्त बैण्डों की तीव्रता एवं स्थिति
- 2.9 विभिन्न क्रियात्मक समूहों के अभिलाक्षणिक अवशोषण एवं सामान्य कार्बनिक यौगिकों के अवरक्त स्पैक्ट्रम का निर्वचन
 - 2.9.1 ऐल्केन
 - 2.9.2 ऐल्कीन
 - 2.9.3 ऐल्काइन
 - 2.9.4 ऐल्कोहॉल
 - 2.9.5 ईथर
 - 2.9.6 ऐल्डिहाइड एवं कीटोन
 - 2.9.7 कार्बोक्सिलिक अम्ल
 - 2.9.8 ऐस्टर
 - 2.9.9 ऐमाइड
 - 2.9.10 ऐमीन
- 2.10 सारांश
- 2.11 शब्दावली
- 2.12 संदर्भ ग्रन्थ
- 2.13 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 2.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

2.1 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन द्वारा आपको अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी द्वारा कार्बनिक यौगिकों की संरचना के अध्ययन के विषय में अधिक जानकारी प्राप्त होगी तथा कुछ अन्य बिन्दुओं, उदाहरणार्थ, आण्विक कंपन, स्वातंत्र्य कोटि, अवरक्त स्पैक्ट्रम का मापन, अवरक्त बैण्डों की

स्थिति व तीव्रता तथा विभिन्न क्रियात्मक समूहों के अभिलाक्षणिक अवशोषण आदि के बारे में विस्तार से जानकारी प्राप्त होगी ।

2.2 प्रस्तावना (Introduction)

अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी द्वारा यौगिकों की संरचना के बारे में काफी जानकारी प्राप्त होती है । इस स्पेक्ट्रमिकी से प्राप्त स्पेक्ट्रम में बहुत सारे अवशोषण बैंड होते हैं जिनके द्वारा कार्बनिक यौगिक की संरचना के बारे में महत्वपूर्ण जानकारी प्राप्त होती है । विद्युत्चुम्बकीय स्पेक्ट्रम का 0.8 μm से 200 μm का क्षेत्र, अवरक्त (IR) क्षेत्र कहलाता है और इस क्षेत्र के अध्ययन को अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी कहते हैं ।

0.8 μm से 2.5 μm तक के क्षेत्र को निकट अवरक्त क्षेत्र और 15 μm से 200 μm तक के क्षेत्र को सुदूर अवरक्त क्षेत्र कहते हैं ।

तरंग दैर्घ्य	0.8	2.5	15	200 μm
	निकट अवरक्त		अवरक्त क्षेत्र	सुदूर अवरक्त क्षेत्र
तरंग संख्या	12500	4000	667	50 cm^{-1}

अवरक्त विकिरणों के अवशोषण को तरंग दैर्घ्य (λ) या तरंग संख्या (ν^-) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है । अवरक्त विकिरणों की ऊर्जा तरंग संख्या के समानुपाती होती है ।

$$E = h\nu$$

$$\text{या } E = hc/\lambda$$

$$\text{तरंग संख्या} = 1/\text{तरंग दैर्घ्य (cm)}$$

$$1 \mu\text{m} = 10^3 \text{nm} = 10^{-4} \text{cm}$$

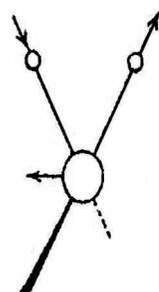
$$\text{निकट अवरक्त क्षेत्र} = 12500 \text{ से } 4000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{अवरक्त क्षेत्र} = 4000 \text{ से } 667 \text{ cm}^{-1}$$

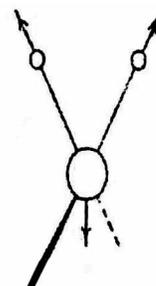
$$\text{सुदूर अवरक्त क्षेत्र} = 667 \text{ से } 50 \text{ cm}^{-1}$$

2.3 आण्विक कंपन (Molecular Vibration) :

बहुपरमाण्विक अणु में परमाणु स्थिर न रहकर कंपन करते हैं (चित्र 2.1) । फलस्वरूप, उनकी बन्ध लम्बाई एवं बन्ध कोण में परिवर्तन होता है जिससे विभिन्न कम्पन स्तरों का निर्माण होता है । जब अणु से अवरक्त विकिरण गुजरती है तब इन कम्पन स्तरों में संक्रमण होता है और उर्जा का अवशोषण होता है ।

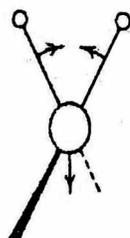


Asymmetrical stretching
(ν_{as} , CH₂)

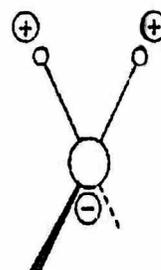


Symmetrical stretching
(ν_s , CH₂)

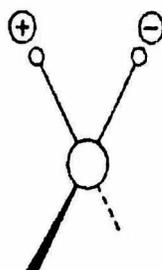
STRETCHING VIBRATIONS



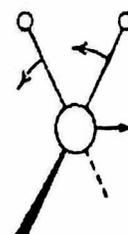
In-plane bending
or scissoring
(δ , CH₂)



Out-of-plane bending
or wagging
(ω CH₂)



Out-of-plane bending
or twisting
(τ CH₂)

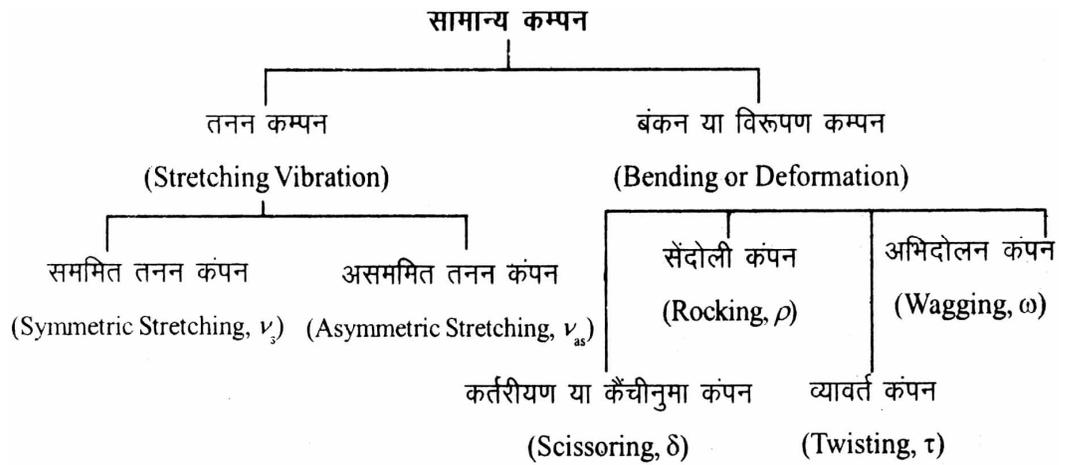


In-plane bending
or rocking
(ρ CH₂)

BENDING VIBRATIONS

चित्र 2.1 CH₂ समूह के कम्पन

आण्विक कम्पनों का वर्गीकरण निम्न है -



2.3.1 तनन कम्पन (Stretching Vibration)

जब दो बन्धित परमाणु तल के साथ एक निश्चित बिन्दु पर कम्पन करते हैं लेकिन इन परमाणुओं के तल परिवर्तित नहीं होती है, इस कम्पन को तनन कम्पन कहते हैं। तनन कम्पन को पुनः दो प्रकारों में वर्गीकृत किया जाता है।

(क) सममित तनन कम्पन (Symmetric Stretching, ν_s)

(ख) असममित तनन कम्पन (Asymmetric Stretching, ν_{as})

(क) **सममित तनन कम्पन** - इस कम्पन में अणु में एक निश्चित परमाणु के संदर्भ में अन्य परमाणुओं का कम्पन समान दिशा में होता है।

(ख) **असममित तनन कम्पन** - इस कम्पन में एक परमाणु केन्द्रीय परमाणु के समीप आता है जबकि दूसरा इससे दूर चला जाता है।

2.3.2 बंकन या विरूपण कम्पन (Bending Vibration) :

जब बन्धित परमाणु अथवा उनके समूह में कम्पन होने के कारण बन्ध कोण में परिवर्तन होता है अथवा उनके तल में अन्तर आ जाता है, उसे बंकन या विरूपण कम्पन कहते हैं। विरूपण कम्पन के लिए आवश्यक ऊर्जा तनन कम्पन से कम होती है। विरूपण कम्पन कई प्रकार के होते हैं, उनमें से कुछ एक ही तल में होते हैं और कुछ में वह तल के ऊपर या नीचे होते रहते हैं।

(क) **कर्तरीयण या कैँचीनुमा कम्पन (Scissoring Vibration, δ)** : जब कम्पन कैँचीनुमा गति करते हैं तथा परमाणुओं के बन्ध उसी तल में रहते हैं, उन्हें कैँचीनुमा कम्पन कहते हैं।

(ख) **सँदोली कम्पन (Rocking Vibration ρ)** : जब कम्पन बन्ध कोण को स्थिर रखते हुए तल में बाँयी या दाँयी ओर होता है उसे सँदोली कम्पन कहते हैं।

(ग) **व्यावर्त कम्पन (Twisting Vibration, τ)** : इस कम्पन में एक परमाणु अणु के तल के ऊपर कम्पन करता है तो दूसरा परमाणु उसी समय अणु के तल के नीचे की ओर कम्पन करता है। अतः परमाणु तल के ऊपर या नीचे होते रहते हैं।

(घ) **अभिदोलन कंपन (Wagging Vibration, ω)** : जब परमाणु एक साथ अणु के तल के ऊपर या नीचे की ओर कंपन करते हैं उन्हें अभिदोलन कम्पन कहते हैं ।

2.3.3 स्वातंत्र्य कोटि (Degree of Freedom) :

अवरक्त विकिरणों के अवशोषण द्वारा अणुओं में निम्न ऊर्जा स्तर से प्रथम उत्तेजित अवस्था में संक्रमण होता है जिससे तीव्र बैंड, जिसे मौलिक बैंड (Fundamental Band) कहते हैं, का निर्माण होता है । जब IR विकिरणों के अवशोषण से निम्न ऊर्जा स्तर से द्वितीय उत्तेजित अवस्था में संक्रमण होता है तो दुर्बल बैंड जिसे अधिस्वरक(Overtone) कहते हैं, का निर्माण होता है और यह अणु में स्वातंत्र्य कोटि से संबंधित होते हैं । किसी परमाणु की स्वातंत्र्य कोटि का मान तीन कार्तीय कक्षाओं (X,Y,Z) के अनुसार तीन होता है । अतः n परमाणु युक्त अणु में स्वातंत्र्य की कुल कोटि 3n होती है। अणु घूर्णीय (Rotational), कंपनीय (Vibrational) और स्थानान्तरणीय (Translational) स्वातंत्र्य कोटियों से बनता है ।

मूल कम्पनों की संख्या :

1. रेखीण अणु : यदि n परमाणु हों तो,
 कुल स्वातंत्र्य की कोटि = 3
 Translational स्वातंत्र्य की कोटि = 3
 Rotational स्वातंत्र्य की कोटि = 2
 Vibrational स्वातंत्र्य की कोटि = 3n-5
 उदाहरणार्थ - CO₂, CS₂, N₂O आदि ।
2. अरेखीण अणु : यदि n परमाणु हों तो,
 कुल स्वातंत्र्य की कोटि = 3
 Translational स्वातंत्र्य की कोटि = 3
 Rotational स्वातंत्र्य की कोटि = 3
 Vibrational स्वातंत्र्य की कोटि = 3n-6
 उदाहरणार्थ - H₂O, H₂S, SO₂ आदि ।

अवशोषण बैंडों की संख्या बढ़ने के मुख्य कारण -

अणुओं में अवशोषण बैंडों के बढ़ने के तीन मुख्य कारण निम्न हैं -

1. **अधिस्वरक या हार्मोनिक (Overtone or Harmonics)**: जब IR विकिरणों के अवशोषण से संक्रमण निम्न ऊर्जा स्तर (ν_0) पर होता है तो दुर्बल अवशोषण बैंड प्राप्त होता है जिसे अधिस्वरक कहते हैं । उदाहरणार्थ - कार्बोनिल समूह का ऐस्टर अणु में 1750 cm⁻¹ तरंग संख्या पर प्रबल अवशोषण बैंड आता है जबकि 3500 cm⁻¹ तरंग संख्या पर कमजोर अवशोषण बैंड आता है जिसे अधिस्वरक कहते हैं ।
2. **संयुक्त स्वर (Combination Tones)**: दो आवृत्तियों के परस्पर योग या व्याकलन से दो नई आवृत्तियाँ अर्थात् दो अतिरिक्त अवशोषण बैंड अवरक्त स्पैक्ट्रम में दिखाई देते हैं,

जिन्हें संयुक्त स्वर कहते हैं। उदाहरणार्थ - अवशोषण बैंड x तथा y आपस में योग कर x+y तरंग संख्या पर एक बैंड और इनके परस्पर व्याकलन से x-y तरंग संख्या पर दूसरा बैंड आता है।

3. फर्मी अनुनाद (Fermi Resonance): जब अणु में मौलिक कम्पन अधिस्वरक या संयुक्त स्वर से संयोग कर नया अवशोषण बैंड पैदा करता है उसे फर्मी अनुनाद कहते हैं।
अवरक्त स्पैक्ट्रम में अवशोषण बैंडों की संख्या कम होने के मुख्य कारण -

1. सभी कम्पन अवरक्त क्षेत्र ($650-4000 \text{ cm}^{-1}$) में नहीं आते।
2. कुछ बैंडों की तीव्रता बहुत दुर्बल होती है अतः वह स्पैक्ट्रम में दिखाई नहीं देते।
3. सभी कम्पन अणु में द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन नहीं कर पाते हैं।
4. कभी-कभी दो अवशोषण बैंडों की आवृत्ति समान होने के कारण वे आपस में सम्मिलित हो जाते हैं।

2.4 हुक का नियम (Hook's Law):

इस नियमानुसार कंपन की आवृत्ति बन्ध के बल नियंताक (Force Constant) के वर्गमूल के सीधे समानुपाती होती है।

$$v = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{या } v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}}$$

$$\text{या } v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \therefore \mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

$$\text{या } v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

जब $\bar{\nu}$ = तरंग संख्या

v = आवृत्ति

k = बल नियंताक (डाइन/सेमी)

m_1 व m_2 = बन्धित परमाणु का द्रव्यमान

μ = समानीत द्रव्यमान (Reduced Mass)

c = प्रकाश की गति

अतः समीकरण से स्पष्ट है कि यदि k का मान स्थिर रखा जाए तो बन्ध के दोनों परमाणुओं के भारी होने पर उनकी कंपन आवृत्ति कम होगी। उदाहरणार्थ -C-H = 2800-3100 cm^{-1} तथा C-D = 2200 cm^{-1}

यदि k का मान अधिक हो और m_1 और m_2 का मान समान हो तो कंपन आवृत्ति का मान भी अधिक होगा ।

उदाहरण: $C = C2100cm^{-1}, C = C1650m^{-1}$

बोध प्रश्न 1: C-H बन्ध के तनन कंपन की तरंग संख्या में गणना कीजिए जबकि कार्बन का द्रव्यमान $20 \times 10^{-24}g$, हाइड्रोजन का द्रव्यमान $1.6 \times 10^{-24}g$, C-H बन्ध का बल नियतांक $5.0 \times 10^{10}gs^{-2}$ और प्रकाश का वेग $3.0 \times 10^8 ms^{-1}$ है ।

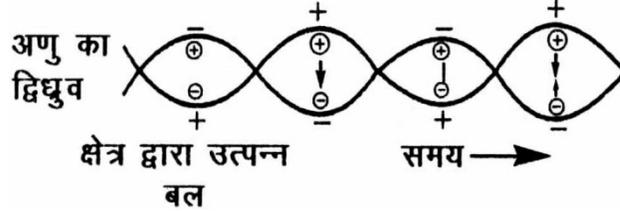
2.5 वरण नियम (Selection Rule) :

अणु में कंपन के दौरान द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन के कारण अवरक्त स्पैक्ट्रम मिलता है । अतः समनाभिकीय द्विपरमाण्विक अणु उदाहरणार्थ, H_2 , O_2 , N_2 आदि

$$\frac{d\mu}{dq} \neq 0$$

IR स्पैक्ट्रा नहीं दर्शाते जबकि विषमनाभिकीय द्विपरमाण्विक अणु जैसे HCl, HBr आदि स्पैक्ट्रा दर्शाते हैं । इसी प्रकार त्रिपरमाण्विक अणु जैसे H_2O, SO_2 आदि जो कि अरेखीय होते हैं, उनमें कंपन द्वारा द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन होता है अतः सभी कंपन IR सक्रिय होते हैं । जबकि CO_2, CS_2 आदि अणु जो कि रेखीय हैं, उनमें द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन नहीं होता । अतः इनके कंपन IR अक्रिय हैं । अतः अधिक ध्रुवीय बन्ध विद्युत चुम्बकीय विकिरण के साथ प्रभावपूर्ण पारस्परिक क्रिया करेगा और IR स्पैक्ट्रा में उतना ही प्रबल तथा तीव्र अवशोषण बैण्ड देगा ।

अवरक्त विकिरण के वैद्युत वैक्टर के दोलन में अवरक्त प्रकाश का अवशोषण होता है । अणु के दोलन की पारस्परिक क्रिया द्वारा अवशोषण शीर्ष का विस्थापन होता है ।



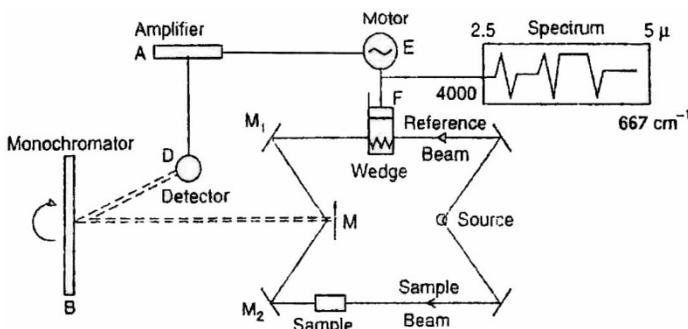
(द्विध्रुव तथा विद्युत चुम्बकीय विकिरण के मध्य पारस्परिक क्रिया)

अतः सममित केन्द्र युक्त अणु, जिनमें विद्युत सममितीय कंपन होते हैं, अवरक्त स्पेक्ट्रम में अक्रिय परन्तु रमन स्पेक्ट्रम में सक्रिय होते हैं, जबकि वे कम्पन जो केन्द्रीय सममित नहीं होते, रमन स्पेक्ट्रम में अक्रिय परन्तु अवरक्त स्पेक्ट्रम में सक्रिय होते हैं । यह दोनों स्पेक्ट्रमिकी एक-दूसरे की पूरक है ।

2.6 अवरक्त स्पैक्ट्रम का मापन (Measurement of Infrared Spectrum) :

अवरक्त स्पेक्ट्रोमीटर को पाँच मुख्य भागों में वर्गीकृत किया गया है -

- (i) **स्रोत (Source)** : अवरक्त प्रकाश के स्रोत के रूप में मुख्यतः नर्स्ट ग्लोअर या ग्लोबार का प्रयोग किया जाता है। नर्स्ट ग्लोअर जर्कोनियम, इटरीयम और थोरियम के ऑक्साइडों के मिश्रण की छड़ से बनता है जिसे 1500°C पर गरम करने पर अवरक्त विकिरण उत्पन्न होती है।
- (ii) **दर्पण (Mirror)** : स्रोत से आने वाली विकिरण को नमूने और संदर्भ पदार्थ में से गुजारने के लिए प्रयुक्त होता है। ऑप्टिकल प्रिज्म या ग्रेटिंग का प्रयोग एकवर्णी प्रकाश को प्राप्त करने के लिए किया जाता है।
- (iii) **सेल (Cell)** : सोडियम क्लोराइड अथवा अन्य ऐल्कली हैलाइडों का प्रयोग सेल बनाने में किया जाता है। सोडियम क्लोराइड जलआकर्षी होता है। अतः इसका नमी के साथ संघनन रोकने के लिए उपयुक्त ताप पर प्रयोग किया जाता है।
- (iv) **ऐटीन्यूटर (Attenuator)** : यह संदर्भ विकिरण के अन्दर तथा बाहर गति करता है जिससे दोनों विकिरणों की तीव्रता समान रहती है। जब नमूने द्वारा निर्धारित तरंग दैर्ध्य का प्रकाश अवशोषित होता है तब दोनों विकिरणों की तीव्रता में अन्तर के कारण धारा (current) उत्पन्न होता है। यह ऐटीन्यूटर पेन से जुड़ा होता है और यह ही नमूने द्वारा अवशोषित मात्रा का मापन करता है।
- (v) **डिटेक्टर (Detector)** : यह विकिरण की तीव्रता का मापन करता है। थर्मोकपल (Thermocouple) को अवरक्त विकिरण के लिए डिटेक्टर के रूप में प्रयोग किया जाता है।



चित्र 2.2 अवरक्त स्पेक्ट्रोमीटर

स्पेक्ट्रोमीटर में अवरक्त विकिरण के मार्ग में पदार्थ का नमूना रखा जाता है। ठोस का मापन KBr प्लेट अथवा नूजोल मुल के साथ मिलाकर किया जाता है। जबकि द्रव अथवा गैसीय पदार्थ का सेल में लेकर मापन करते हैं। 1-2 मिग्रा नमूने को 100-200 मिग्रा KBr साथ पीसने के पश्चात दबाकर 10 मिमी व्यास तथा 1-2 मिमी मोटाई की परत बनाते हैं। नमूने को अवरक्त विकिरण लैम्प में पीसा जाता है ताकि नमी न आ पाये। KBr सम्पूर्ण अवरक्त क्षेत्र $4000-667\text{ cm}^{-1}$ में अवशोषित नहीं करता जिसके कारण सम्पूर्ण स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है।

स्रोत से प्राप्त प्रकाश दो प्रकाश किरण (Beam) में विभक्त होता है। एक प्रकाश किरण नमूने से तथा एक संदर्भ में से गुजारी जाती है, जिन्हें क्रमशः नमूना प्रकाश किरण तथा

संदर्भ प्रकाश किरण कहते हैं। जब प्रकाश किरण नमूने में से गुजरती है तो निश्चित आवृत्ति के अवशोषण के कारण इसकी तीव्रता कम हो जाती है। अतः दोनों प्रकाश किरणों की तीव्रता में अन्तर आ जाता है।

दोनों प्रकाश किरण दर्पण M_1 और M_2 की सहायता से चोपर (M) पर गिरती हैं। चोपर दोनों प्रकाश किरणों को एकवर्णी ग्रेटिंग (B) पर डालता है जहाँ से थर्मोपाइल पर अलग-अलग आवृत्ति भेजी जाती है जो कि अवरक्त ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित करता है। यहाँ ऐम्प्लीफायर (A) की मदद से एफाइड किया जाता है। दोनों प्रकाश किरणों की तीव्रता में अन्तर के कारण विद्युत धारा थर्मोपाइल से ऐम्प्लीफायर की ओर प्रवाहित होती है। एफ्लीफायर मोटर से जुड़ा होता है जो कि ऑप्टिकल वेज (Optical Wedge) की गति कराता है। ऑप्टिकल वेज पेन रिकार्डर से जुड़ा होता है जो कि अवशोषण बैंड को चार्ट पर बनाता है।

यदि I_0 संदर्भ प्रकाश किरण की तीव्रता तथा I नमूने प्रकाश किरण की तीव्रता हो तो निश्चित आवृत्ति पर नमूने द्वारा अवशोषण की गणना निम्न प्रकार से की जाती है -

$$A = \log(I_0/I)$$

$$\text{पारगम्यता } T = I / I_0$$

$$A = \log(I_0/T)$$

किसी पदार्थ का अवरक्त स्पैक्ट्रम पारगम्यता प्रतिशत अथवा अवशोषण तीव्रता तथा तरंग संख्या या तरंग दैर्घ्य के मध्य आलेख के रूप में प्राप्त होता है।

2.7 अवरक्त स्पेक्ट्रम के प्रमुख क्षेत्र (Main regions of IR spectrum) :

किसी कार्बनिक यौगिक के अवरक्त स्पैक्ट्रम क्षेत्र को मुख्यतः दो भागों में वर्गीकृत किया जाता है।

(1) क्रियात्मक समूह आवृत्ति क्षेत्र (Functional group frequency region) :

यह क्षेत्र $4000-1400\text{cm}^{-1}$ तक होता है तथा इस क्षेत्र में विभिन्न क्रियात्मक समूहों जैसे CHO, OH, -C=O, COOH आदि के तनन अवशोषण बैंड प्राप्त होते हैं।

(2) अंगुलिछाप क्षेत्र (Finger Print Region) :

यह क्षेत्र $1400-667\text{cm}^{-1}$ तक होता है। कुछ अणु जिनमें समान क्रियात्मक समूह होते हैं, वह 1500cm^{-1} क्षेत्र के ऊपर समान अवशोषण दर्शाते हैं लेकिन उनका स्पेक्ट्रा $1400\text{cm}^{-1}-667\text{cm}^{-1}$ के मध्य अलग होता है। अतः यह क्षेत्र अतिविशिष्ट होता है जिस प्रकार मनुष्य का अंगुलिछाप चित्र अतिविशिष्ट होता है इसी कारण इसे अंगुलिछाप क्षेत्र कहते हैं। इस क्षेत्र में बंकन या विरूपण से उत्पन्न अवशोषण बैंड तथा C-C, C-O, C-N बन्धों के तनन कम्पन अवशोषण बैंड पाये जाते हैं। बंकन कम्पनों की संख्या तनन कम्पनों की संख्या से किसी भी अणु में अधिक होती है फलस्वरूप इस क्षेत्र में अवशोषण बैंडों एवं स्कन्धों (Shoulders) की संख्या अत्यधिक होती है।

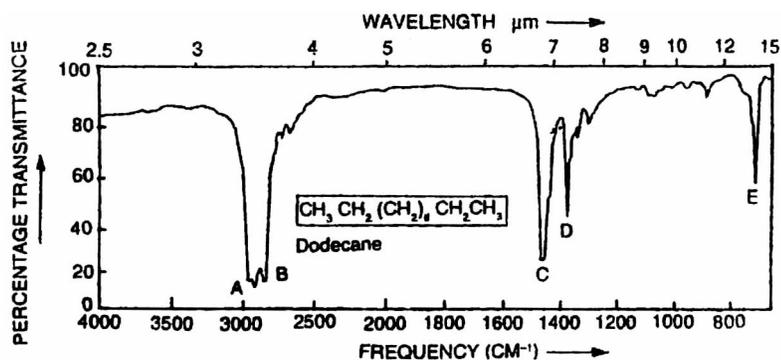
2.8 अवरक्त बैण्डों की तीव्रता एवं स्थिति (Intensity and position of IR bands)

क्रियात्मक समूह	स्थिति (vcm^{-1})	तीव्रता (s= प्रबल, w= दुर्बल, m= माध्यम, v= परिवर्तित)
1. $C-H(\text{str})$	2962-2853	M,s
$=C-H(\text{str})$	3095-3010	m
$\equiv C-H(\text{str})$	3300	s
ऐरोमैटिक $C-H(\text{str})$	3030	v
2. $(CH_3)_2C$ -में $C-CH_2(\text{str})$	1370-1365	s
3. ऐरोमैटिक $C=C$	1600	v
	1580	v
	1500	m
	1450	m
$R-C\equiv CH$ में $C\equiv C$	2140-2100	m
$R-C\equiv CR$ में $C\equiv C$	2260-2190	v,w
4. $C=O(\text{str})$		
अचक्रीय संतृप्त यौगिक में	1725-1705	s
ऐरिल कीटोन में	1700-1680	s
डाइऐरिल कीटोन में	1670-1660	s
एल्डिहाइड (संतृप्त एवं ऐलिफैटिक) में	1740-1720	s
α,β असंतृप्त ऐलिफैटिक एल्डिहाइड	1705-1680	s
ऐरिल एल्डिहाइड में	1715-1695	s
कार्बोक्सिलिक अम्ल (संतृप्त एवं ऐलिफैटिक)	1725-1700	s
α,β असंतृप्त ऐलिफैटिक अम्ल	1715-1690	s
ऐरिल अम्ल में	1700-1680	s
ऐमाइड में		
1° ठोस एवं सान्द्र विलयन में	1650	s
1° तनु विलयन में	1690	s
5. $C-O(\text{str})$		
1° ऐल्कोहॉल में	1124-1087	s
2° ऐल्कोहॉल में	1205-1124	s
3° ऐल्कोहॉल में	1260-1180	s
फिनॉल	1042	s
6. $C-N(\text{str})$		

ऐरोमैटिक एमीन में	1200-1020	w
ऐरोमैटिक प्राथमिक एमीन में	1410	w
ऐरोमैटिक द्वितीयक एमीन में	1340-1250	s
	1350-1280	s
ऐरोमैटिक तृतीयक एमीन में	1360-1310	s
नाइट्रोऐरीन में	1570-1500	s
नाइट्रोऐल्केन में	1370-1300	s
	1570-1550	s
	1380-1370	s
7. $C-X$ (<i>str</i>)		
क्लोरो यौगिकों में	800-600	s
ब्रोमो यौगिकों में	600-500	s
8. $O-H$ (<i>str</i>)		
$O-H$ बिना हाइड्रोजन बन्ध	3650-3590	v
अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्धित	3200-2500	w
$O-H$		
9. $O-H$ (<i>def</i>)		
$1^0, 2^0, 3^0$ ऐल्कोहॉल और फिनाॅल में	1410-1260	s
10. $N-H$ (<i>str</i>)		
1^0 मुक्त ऐमीन एवं 1^0 मुक्त ऐमाइड में	3500	m
2^0 मुक्त ऐमीन	3400	m
11. $S-H$ (<i>str</i>)		
थायोल में	2600-2550	w

2.9 विभिन्न क्रियात्मक समूहों के अभिलाक्षणिक अवशोषण एवं सामान्य कार्बनिक यौगिकों के अवरक्त स्पैक्ट्रम का निर्वचन (Characteristic absorption of Various functional groups and Interpretation of IR spectra of simple organic compounds)

2.9.1 ऐल्केन (Alkanes) : ऐल्केनों को C-H तनन और बंकन अवशोषणों द्वारा निर्धारित किया जाता है। सामान्यतः यह 3000 cm^{-1} के नीचे दो C-H तनन अवशोषण बैंड प्रदर्शित करते हैं, जिनमें से एक सममित तथा दूसरा असममित कंपन आवृत्ति का होता है। C-C तनित अवशोषण बैंड परिवर्ती आवृत्ति होने के साथ काफी कमजोर होता है।

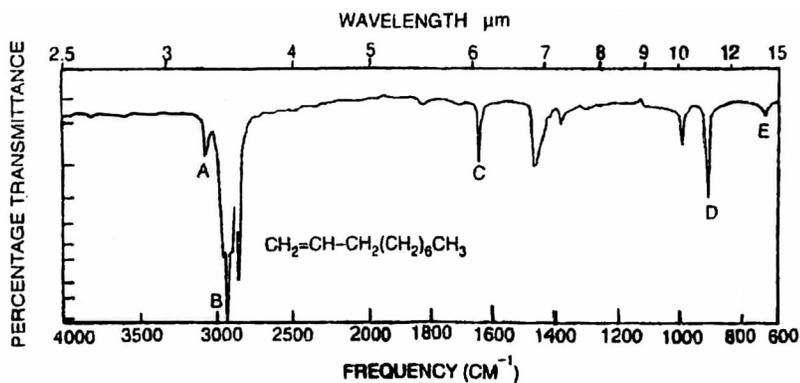


चित्र 2.3 : n- डोडेकेन का अवरक्त स्पैक्ट्रम

कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषणों की स्थिति :

- A=2962 cm^{-1} ; C-H str
- B=2872 cm^{-1} ; CH_3 में C-H def
- C=1465 cm^{-1} ; C-H def
- D= 1450 cm^{-1} ; CH_2 में C-H def
- E= 772 cm^{-1} ; CH_2 (Rocking)

2.9.2 ऐल्कीन (Alkene) : ऐल्कीन C-H अवशोषण बैंड 3100-3000 cm^{-1} क्षेत्र में दर्शाते हैं। इनमें ऐल्केनों की तुलना में 3 गुण अधिक प्रबल होने के कारण तनन कंपनों के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। C=C तनन कंपन अपेक्षाकृत कम तीव्रता वाले एवं 1645-1670 cm^{-1} क्षेत्र में अवशोषित करते हैं। इनके C-H बंकन कम्पन 650-1000 cm^{-1} के मध्य बैंड दर्शाते हैं।

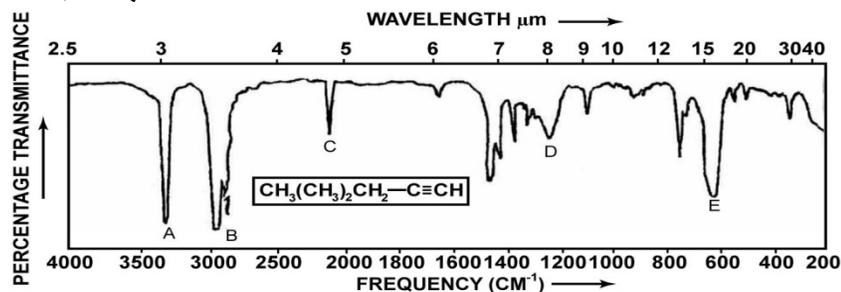


चित्र 2.4 : 1-डेसीन का अवरक्त स्पैक्ट्रम

कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषणों की स्थिति :

- A= 3049 cm^{-1} ; C-Hstr
- B= 2960-2850 cm^{-1} ; CH_3CH_2 में C-Hstr
- C= 1645 cm^{-1} ; C=C str
- D=986 cm^{-1} ; C-H def
- E=720 cm^{-1} ; CH_2 (Rocking)

2.9.3 ऐल्काइन (Alkyne) : अन्तस्थ (Terminal) ऐल्काइन के C-H तनन कंपन तथा C-H बंकन कंपन के प्रबल अवशोषण बैंड $3300-3320\text{ cm}^{-1}$ तथा $600-700\text{ cm}^{-1}$ के क्षेत्र में प्राप्त होता है। $C\equiv C$ तनन कम्पन $2100-2140\text{ cm}^{-1}$ के मध्य तीव्र बैंड दर्शाते हैं।

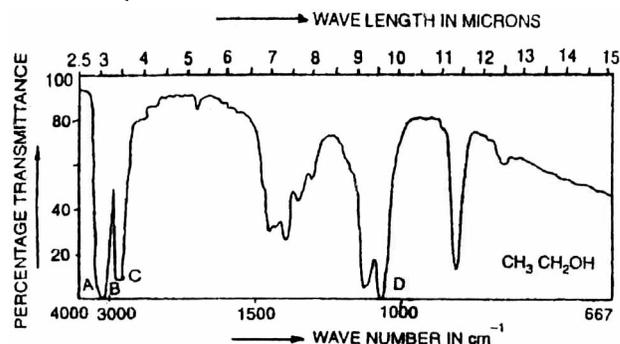


चित्र 2.5 : 1-हेक्साइन का अवरक्त स्पैक्ट्रम

कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषणों की स्थिति :

- A= 3268 cm^{-1} ; $\equiv\text{C-H}$ str
- B= $2940-2860\text{ cm}^{-1}$; CH_3, CH_2 में C-H str
- C= 2110 cm^{-1} ; C-C str
- D= 1247 cm^{-1} ; C-H def (अधिस्वरक)
- E= 630 cm^{-1} ; =C-H def (मौलिक)

2.9.4 ऐल्कोहॉल (Alcohol) : ऐल्कोहॉलों में O-H अवशोषण बैंड C-O तनन कंपन अवशोषण बैंड अभिलाक्षणिक होते हैं। ऐल्कोहॉलों में हाइड्रोजन बन्धन का गुणधर्म होता है। स्वतंत्र या मुक्त OH समूह $3700-3500\text{ cm}^{-1}$ के मध्य अवशोषण प्रदर्शित करता है। हाइड्रोजन बन्धित OH समूह $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ के क्षेत्र में अवशोषण दर्शाता है। C-O तनन कम्पन के कारण तीव्र बैंड प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के लिए 1050 cm^{-1} , द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के लिए 1100 cm^{-1} एवं तृतीयक ऐल्कोहॉलों के लिए 1150 cm^{-1} पर दर्शाते हैं। ऐल्कोहॉलों का स्पेक्ट्रा वाष्प अवस्था में अच्छा तरह मापित किया जाता है। चित्र 2.6 व 2.7 में वाष्पीय व द्रव अवस्था में एथेनॉल का स्पेक्ट्रम दर्शाया गया है। चित्र 2.8 में द्वितीयक ऐल्कोहॉल प्रोपेन-2-ऑल का स्पेक्ट्रम दर्शाया गया है।



चित्र 2.6 : एथेनॉल की वाष्प अवस्था में अवरक्त स्पैक्ट्रम

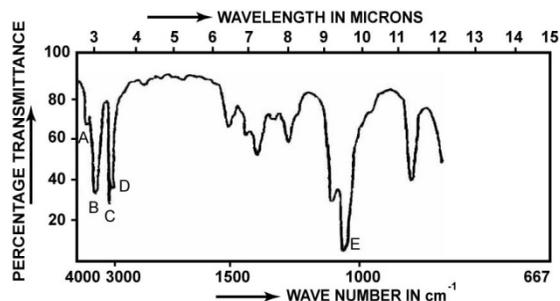
कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषणों की स्थिति :

A= 3300cm^{-1} ; O-H str

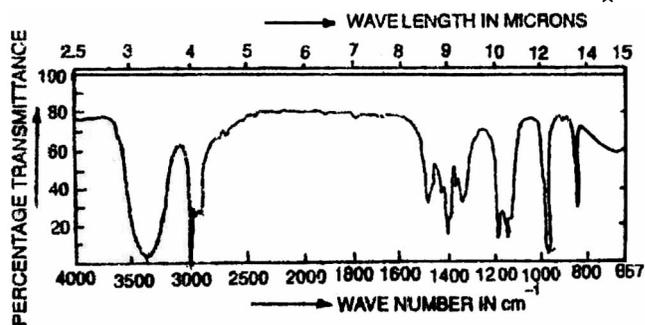
B= 2996 cm^{-1} ; C-H str

C= 2924 cm^{-1} ; C-H str

D= 1050cm^{-1} ; C-O str



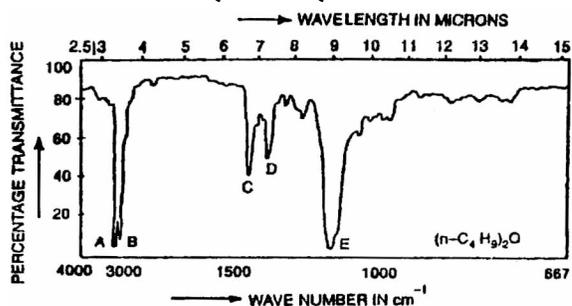
चित्र 2.7 : एथेनॉल का द्रव अवस्था में अवरक्त स्पैक्ट्रम



चित्र 2.8 : प्रोपेन-2- ऑल का अवरक्त स्पैक्ट्रम

बोध प्रश्न 2 : 1- प्रोपेनॉल व 2 प्रोपेनॉल को विरूपण कंपन द्वारा कैसे विभेद करेंगे।

2.9.5 ईथर (Ether) : ईथर C-O-C असममित तनन कंपन के कारण $1150-1050\text{cm}^{-1}$ क्षेत्र में एक अभिलाक्षणिक बैंड देता है । जबकि C-O-C सममित तनन कंपन बैंड कमजोर होते हैं । ईथर में शाखित श्रृंखला होने पर C-O-C तनन कंपन अवशोषण बैंड एक से अधिक में विभक्त हो जाता है ।



चित्र 2.9 : n- ब्यूटिल ईथर का अवरक्त स्पैक्ट्रम

कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषणों की स्थिति :

A= 2960 cm^{-1} ; C-H str

B= 2880 cm^{-1} ; C-H str

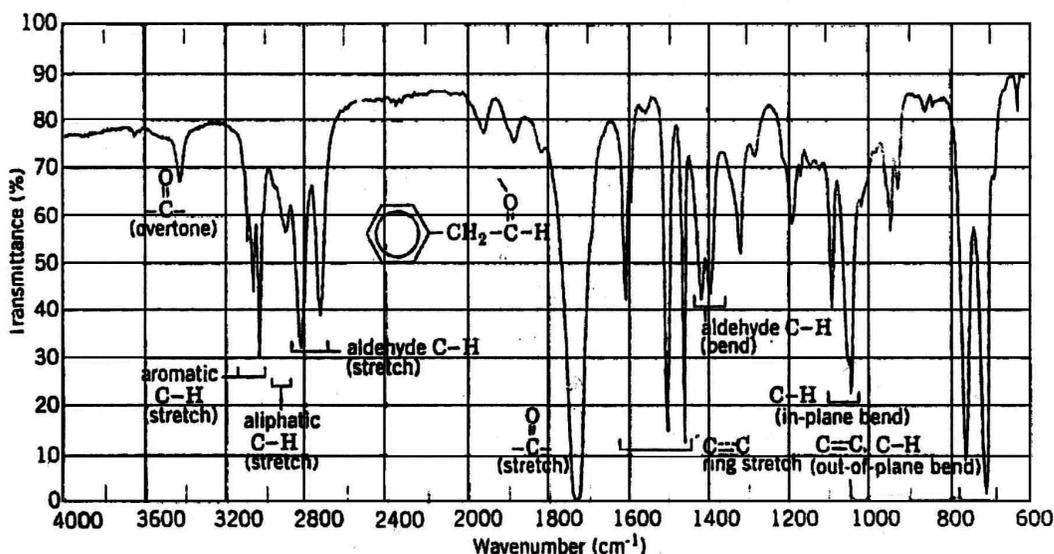
C= 1462 cm^{-1} ; CH_3 व CH_2 में C-H def

D= 1372 cm^{-1} ; CH_3 में C-H def

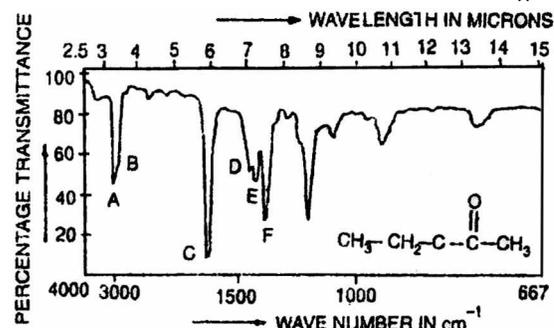
E= 1124 cm^{-1} ; C-O में C-O str

2.9.6 ऐल्डिहाइड एवं कीटोन (Aldehyde and ketone) :

कार्बोनिल समूह ध्रुवीय होता है और बन्ध तनन के कारण द्विध्रुव आघूर्ण और अधिक हो जाता है फलस्वरूप कार्बोनिल बैंड काफी प्रबल तथा तीव्र आता है। कीटोन +I प्रभाव के कारण ऐल्डिहाइड से अधिक तरंग संख्या पर अवशोषण करते हैं। ऐल्डिहाइड में दो दुर्बल C-H अवशोषण बैंड एक 2820 cm^{-1} और, दूसरा 2720 cm^{-1} के पास दर्शाता है जो कि कीटोनों में अनुपस्थित होता है। चक्रीय कीटोनों में ν C=O अवशोषण वलय की आकृति घटने के साथ बढ़ता है। ऐरोमैटिक कीटोन एवं α, β -असंतृप्त कीटोन में संयुग्मन के कारण C=O तनन कंपन का अवशोषण बैंड निम्नतर तरंग संख्या की ओर विस्थापित हो जाता है।



चित्र 2.10 : फेनिल एथेनैल का अवरक्त स्पैक्ट्रम



चित्र 2.11 : ऐथिल मेथिल कीटोन का अवरक्त स्पेक्ट्रम

कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषणों की रिथति :

A= 3002 cm^{-1} ; C-H str

B= 2940 cm^{-1} ; C-H str

C = 1715 cm^{-1} ; C=O str

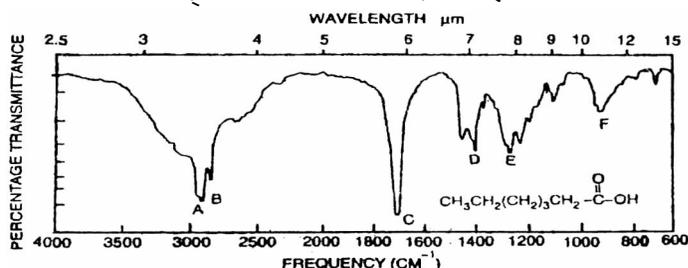
D = 1450 cm^{-1} ; CH_3/CH_2 में C-H def

E = 1406 cm^{-1} ; CH_3 में C-H def

बोध प्रश्न : 3-पेंटेनोन एवं ऐसिटिलेल्डहाइड में ν C=O किस तरंग संख्या पर अवशोषण करता है |

2.9.7 कार्बोक्सिलिक अम्ल (Carboxylic acid) :

कार्बोक्सिलिक समूह का अवरक्त स्पेक्ट्रोमिति द्वारा आसानी से पता लगाया जा सकता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल, द्रव या ठोस अवस्था या सान्द्र विलयन में हाइड्रोजन बन्धन के कारण द्विलक के रूप में रहते हैं जिसके फलस्वरूप O-H समूह का अवशोषण बैंड निम्नतर तरंग संख्या की तरफ खिसक जाता है। O-H समूह का तनन अवशोषण कंपन 3300-2500 cm^{-1} क्षेत्र में प्रबल बैंड देता है। कार्बोक्सिलिक समूह का $>\text{C}=\text{O}$ समूह 1725-1705 cm^{-1} के क्षेत्र में प्रबल अवशोषण बैंड के द्वारा अपनी स्थिति दर्शाता है।



चित्र 2.12 : हेप्टेनोइक अम्ल का अवरक्त स्पेक्ट्रम

कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषणों की स्थिति :

A = 3300-2500 cm^{-1} ; Broad O-H str

B = 2950-2850 cm^{-1} ; C-H str

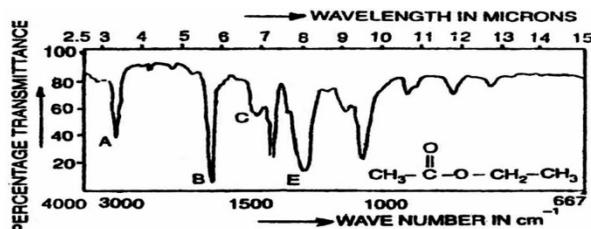
C = 1715 cm^{-1} ; C=O str

D = 1408 cm^{-1} ; C-O-H in plane

E = 1280 cm^{-1} ; C-O str

F = 930 cm^{-1} ; O-H def

2.9.8 ऐस्टर (Ester) : ऐलिफैटिक ऐस्टर का $>\text{C}=\text{O}$ अवशोषण बैंड 1750-1735 cm^{-1} पर दर्शाता है। लेकिन बेन्जोएट ऐस्टर $>\text{C}=\text{O}$ तनन कंपन का अवशोषण बैंड 1715 cm^{-1} पर दर्शाता है।



2.13 : ऐथिल ऐसीटेट का अवरक्त स्पैक्ट्रम

कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषण बैंडों की स्थिति :

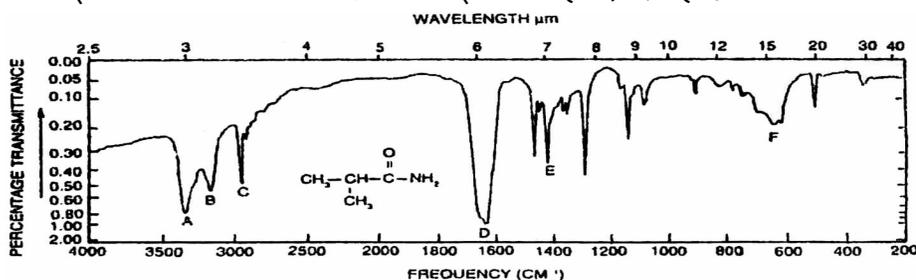
A= 3002 cm^{-1} ; C-H₃ /CH₂ में C-H str

B= 1742 cm^{-1} ; C=O str

C व D= 1450 व 1370 cm^{-1} ; C-H def

E= 1240 cm^{-1} ; C-O str

2.9.9 ऐमाइड (Amides) : प्राथमिक ऐमाइड तनु विलयन में दो बैंड 3400 cm^{-1} और 3500 cm^{-1} पर दर्शाते हैं । दोनों बैंडों का निर्माण सममित और असममित तनन के कारण प्रदर्शित होता है । द्वितीयक ऐमाइड केवल एक बैंड देता है जबकि तृतीयक ऐमाइड $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में कोई बैंड नहीं दर्शाता है ।



2.14 : 2-मेथिल प्रोपेनमाइड का अवरक्त स्पेक्ट्रम

कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषण बैंडों की स्थिति :

A= 3350 cm^{-1} ; N-H str

B= 3170 cm^{-1} ; N-H सममित str

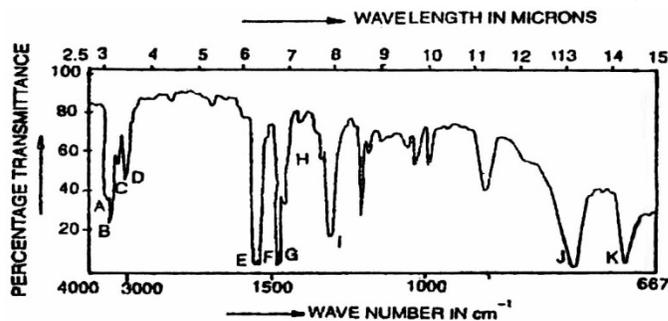
C= 2960 cm^{-1} ; C-H str

D= 1640 cm^{-1} ; C=O str

E= 1425 cm^{-1} ; C-N str

F= $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$; N-H def

2.9.10 ऐमीन (Amines) : ऐमीन $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में अवशोषण दर्शाते हैं । प्राथमिक ऐमीन दो दुर्बल अवशोषण बैंड सममित व असममित तनन कंपन के फलस्वरूप दर्शाते हैं । द्वितीयक ऐमीन $3350\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में एक दुर्बल बैंड दर्शाता है जबकि तृतीयक ऐमीन इस क्षेत्र में कोई बैंड प्रदर्शित नहीं करते हैं । हाइड्रोजन बन्धन के कारण ये सभी बैंड निम्नतर तरंग संख्या की ओर खिसक जाता है ।



चित्र 2.15 : एनीलिन का अवरक्त स्पेक्ट्रम

कुछ अभिलाक्षणिक अवशोषण बैंडों की स्थिति :

A व B= 3450 व 3390 cm^{-1} ; N-H str

C= 3226 cm^{-1} ; N-H str

D= 3030 cm^{-1} ; =C-H str

E,F व G = 1620,1602,1499 cm^{-1} ; C=C str

H व I= 1306,1275 cm^{-1} ; C-N str

J व K =754,696 cm^{-1} ; एकल प्रतिस्थापीय बेन्जीन

बोध प्रश्न 4 : ऐथिल ऐमीन एवं डाइमेथिल ऐमीन को अवरक्त स्पेक्ट्रम द्वारा कैसे पहचानेंगे |

2.10 सारांश (Summary) :

- विद्युतचुम्बीय स्पेक्ट्रम का 0.8 μm से 200 μm तक का क्षेत्र, अवरक्त क्षेत्र कहलाता है।
- अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी द्वारा कार्बनिक यौगिकों की संरचना के बारे में काफी जानकारी प्राप्त होती है ।
- अणुओं में कंपन द्वारा विभिन्न कम्पन स्तरों का निर्माण होता है जिनमें अवरक्त विकिरण गुजरने से संक्रमण होता है और ऊर्जा का अवशोषण होता है ।
- आविष्क कंपन तनन एवं विरूपण कंपन दो प्रकार के होते हैं ।
- रेखीय अणु के लिए स्वातंत्र्य की कोटि $3n-5$ तथा अरेखीय के लिए $3n-6$ होती है ।
- अवशोषण बैंडों की संख्या बढ़ने का कारण अधिस्वरक, संयुक्त स्वर और फर्मी अनुनाद का होना है ।
- हुक के नियमानुसार कंपन की आवृत्ति बन्ध के बल नियतांक के वर्गमूल के सीधे समानुपाती होती है ।
- वरण नियम के अनुसार वे कंपन IR सक्रिय होते हैं जो अणु के द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन करते हैं ।
- अवरक्त स्पैक्ट्रम के मापन के लिए डबल बीम स्पेक्ट्रोफोटोमीटर का उपयोग किया जाता है।
- अवरक्त स्पैक्ट्रम के दो प्रमुख क्षेत्र हैं - क्रियात्मक समूह आवृत्ति क्षेत्र व अंगुलिछाप क्षेत्र ।
- अंगुलिछाप क्षेत्र $1400-667 \text{ cm}^{-1}$ तक होता है ।
- ऐल्केन में C-H, ऐल्कीन का C-H और एल्काइन का C-H अवशोषण बैंड क्रमशः 3000 cm^{-1} $3100-3000 \text{ cm}^{-1}$ तथा $3300-3320 \text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में दर्शाता है ।
- ऐल्कोहॉल में मुक्त OH समूह $3700-3500 \text{ cm}^{-1}$ के मध्य अवशोषण दर्शाता है । जबकि H-बन्धित OH समूह $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$ के मध्य अवशोषण दर्शाता है ।
- ऐल्डिहाइड 2820 cm^{-1} और 2720 cm^{-1} पर दो दुर्बल अवशोषण बैंड दर्शाता है ।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल में O-H समूह का तनन अवशोषण कंपन $3000-2500 \text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में दर्शाता है।
- प्राथमिक ऐमीन $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में दो, द्वितीयक ऐमीन $3350-3310 \text{ cm}^{-1}$ क्षेत्र में एक जबकि तृतीयक ऐमीन इस क्षेत्र में कोई अवशोषण बैंड नहीं दर्शाता है ।

2.11 शब्दावली (Glossary) :

तनन कंपन : Stretching Vibration जब दो बन्धित परमाणु तल के साथ निश्चित बिन्दु पर कंपन करते हैं, परन्तु तल में परिवर्तन नहीं होता ।

बंकन कंपन : Bending Vibration जब बन्धित परमाणुओं अथवा उनके समूह में कंपन के कारण उने तल में अन्तर आता है ।

अधिस्वरक : Overtone निम्न ऊर्जा स्तर से द्वितीयक ऊर्जा स्तर में संक्रमण से प्राप्त दुर्बल अवशोषण बैंड ।

संयुक्त स्वर : Combination tone दो आवृत्तियों के परस्पर योग या व्याकलन से प्राप्त नई आवृत्तियाँ ।

फर्मी अनुनाद : Fermi Resonance मौलिक कम्पन तथा अधिस्वरक या संयुक्त स्वर के संयोग से प्राप्त नये अवशोषण बैंड ।

थर्मोकपल : Thermocouple यह विकिरण की तीव्रता नापता है ।

अंगुलिछाप क्षेत्र : Fingerprint Region अवरक्त क्षेत्र का 1400-667 cm^{-1} तक का क्षेत्र ।

क्रियात्मक समूह क्षेत्र : Functional Group Region अवरक्त क्षेत्र में 4000-1400 cm^{-1} तक का क्षेत्र ।

समानित द्रव्यमान : Reduced Mass m_1m_2 / m_1+m_2

2.12 संदर्भ ग्रन्थ

1. जगमोहन, ऑर्गेनिक स्पेक्ट्रोस्कोपी
 2. सिल्वरस्टीन स्पेक्ट्रोस्कोपिक आइडेन्टिफिकेशन ऑफ ऑर्गेनिक कम्पाउण्ड्स
 3. वाई.आर शर्मा. ऐलिमेन्टरी ऑर्गेनिक स्पेक्ट्रोस्कोपी
-

2.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

1. 3100 cm^{-1}
 2. 1-प्रोपेनॉल 1050 cm^{-1} , 2-प्रोपेनॉल 1100 cm^{-1}
 3. ऐसीटैल्डिहाइड 1745 cm^{-1}
ऐसीटोन 1715 cm^{-1}
 4. एथिल ऐमीन : दो अवशोषण बैंड, 3500-3300 cm^{-1} क्षेत्र में देता है ।
डाइमेथिल ऐमीन : एक दुर्बल अवशोषण बैंड, 3350-3310 cm^{-1}
-

2.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

1. IR स्पेक्ट्रोमिति के आधार पर निम्न में कैसे विभेद करेंगे?
 - (i) ऐल्केनैल और ऐल्केनोन
 - (ii) ऐल्केनॉल और ऐल्काँक्सी ऐल्केन
 - (iii) इथेनेमाइड और ऐथेन ऐमीन
 - (iv) बेन्जेल्डिहाइड और ऐसीटोफिनोन
2. निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए ।
 - (i) कम्पनों की विधा
 - (ii) वरण नियम
 - (iii) अधिस्वरक
 - (iv) द्विध्रुव आघूर्ण एवं IR अवशोषण

3. निम्न की व्याख्या कीजिए ।
 - (i) अवशोषण का तरंग दैर्घ्य हाइड्रोजन बन्धन से बढ़ता है ।
 - (ii) अवशोषण का तरंग दैर्घ्य- प्रभाव के कारण बढ़ता है ।
4. (i) अंगुलिछाप क्षेत्र पर टिप्पणी लिखिए ।
 - (ii) कार्बनिक यौगिकों के अवरक्त स्पैक्ट्रम मापन विधि की व्याख्या कीजिए ।

इकाई की रूपरेखा

- 3.0 उद्देश्य
- 3.1 प्रस्तावना
- 3.2 वर्गीकरण
- 3.3 नामकरण
- 3.4 विरचन की विधियाँ
- 3.5 भौतिक गुणधर्म
- 3.6 हाइड्रोजन बन्ध
- 3.7 अम्लीय गुण
- 3.8 रासायनिक गुणधर्म
 - 3.8.1 RO-H बन्ध विखण्डन
 - 3.8.2 R-OH बन्ध विखण्डन
 - 3.8.3 निर्जलीकरण
 - 3.8.4 ऑक्सीकरण
 - 3.8.5 विहाइड्रोजनीकरण
 - 3.8.6 द्वितयीकरण
- 3.9 प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल में विभेद
- 3.10 सारांश
- 3.11 शब्दावली
- 3.12 संदर्भ ग्रन्थ
- 3.13 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 3.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

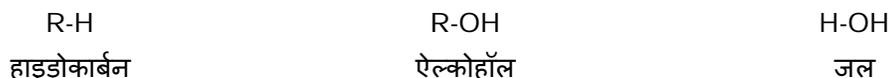
3.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको ऐल्कोहॉल के निम्न पहलुओं की जानकारी प्राप्त हो जाएगी -

- वर्गीकरण एवं नामकरण
- सामान्य विरचन की विधियाँ
- हाइड्रोजन बन्ध
- अम्लीय गुण
- रासायनिक अभिक्रियाएँ
- प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल में विभेद

3.1 प्रस्तावना (Introduction)

जब हाइड्रोकार्बन के एक हाइड्रोजन परमाणु को हाइड्रॉक्सिल समूह (-OH) से प्रतिस्थापित कर दिया जाता है, तब ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं। अतः ऐल्कोहॉल को संगत हाइड्रोकार्बन के व्युत्पन्न के रूप में समझा जा सकता है। विकल्पतः इन्हें जल के ऐल्किल व्युत्पन्न के रूप में भी समझा जा सकता है।



(हाइड्रोकार्बन के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न)

अथवा

(जल के ऐल्किल व्युत्पन्न)

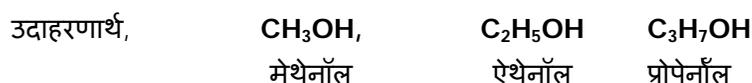
हाइड्रॉक्सिल समूह जिस कार्बन से बन्धित होता है उसकी संरचनात्मक विविधता के कारण कई प्रकार के ऐल्कोहॉल होते हैं। ऐल्किल के अतिरिक्त यह कार्बन ऐल्कीनिल, ऐल्काइनिल, चक्रीय या ऐरिल हो सकता है। संरचनात्मक विविधता के कारण OH क्रियात्मक समूह के रासायनिक गुणों में भी भिन्नता पायी जाती है। जिन यौगिकों में हाइड्रॉक्सिल समूह किसी ऐरोमेटिक वलय से सीधा जुड़ा होता है, उन्हें फीनॉल कहते हैं और उनके गुणों में भिन्नता स्पष्ट रूप से देखी जा सकती है।

3.2 वर्गीकरण (Classification)

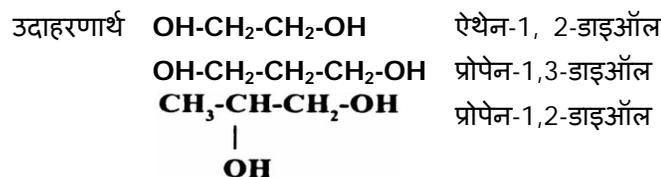
ऐल्कोहॉल के वर्गीकरण के निम्न दो आधार हैं -

(क) **हाइड्रॉक्सिल समूहों की संख्या** : ऐल्कोहॉल के एक अणु में उपस्थित -OH समूह की संख्या के आधार पर निम्न चार श्रेणियों में वर्गीकृत किया गया है-

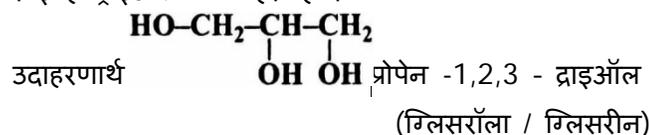
(i) **मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल** : इनमें एक हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होता है। इन्हें ऐल्केनॉल के नाम से भी जाना जाता है।



(ii) **डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल** : इनमें दो हाइड्रॉक्सिल समूह दो भिन्न कार्बन पर उपस्थित होते हैं। इन्हें डाइऑल भी कहते हैं।



(iii) **ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल** : इनमें तीन हाइड्रॉक्सिल समूह भिन्न-भिन्न पर उपस्थित होते हैं। इन्हें ट्राइऑल भी कहते हैं।



(iv) **पॉलीहाइड्रिक ऐल्कोहॉल** : इनमें तीन से अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह भिन्न कार्बन पर उपस्थित होते हैं ।



उदाहरणार्थ

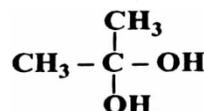
सोर्बिटॉल

एक ही कार्बन परमाणु दो या दो से अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होने पर वह यौगिक हो जाता है और जल के अणु का निष्कासन कर स्थायी यौगिक में परिवर्तित हो जाता है ।



अतः ऐल्कोहॉल के अणु के किसी भी कार्बन परमाणु पर एक ही हाइड्रॉक्सिल समूह आबन्धित हो सकता है ।

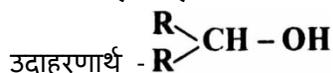
बोध प्रश्न 1 : क्या निम्न ऐल्कोहॉल सम्भव है? कारण बताओ



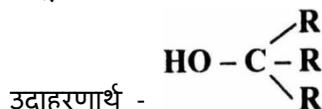
(ख) **कार्बन परमाणु की प्रकृति पर** : जिस कार्बन परमाणु पर हाइड्रॉक्सिल समूह स्थित होता है, उसकी प्रकृति के आधार पर ऐल्कोहॉल को निम्न तीन श्रेणियों में वर्गीकृत किया गया है-

(i) **प्राथमिक (Primary, 1^o) ऐल्कोहॉल** : इनमें प्राथमिक (p या 1^o) कार्बन पर हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होता है । अतः इस प्रकार के ऐल्कोहॉल में -CH₂OH समूह होता है ।
उदाहरणार्थ - RCH₂OH

(ii) **द्वितीयक (Secondary, 2^o) ऐल्कोहॉल** : इनमें हाइड्रॉक्सिल समूह द्वितीयक कार्बन (s या 2^o) पर उपस्थित होता है । अतः इस प्रकार के ऐल्कोहॉल में द्विसंयोजी -CH-OH समूह उपस्थित होता है ।



(iii) **तृतीयक (Tertiary, 3^o) ऐल्कोहॉल** : इनमें तृतीयक कार्बन परमाणु पर हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होता है । अतः इनमें त्रिसंयोजी C-OH समूह होता है ।

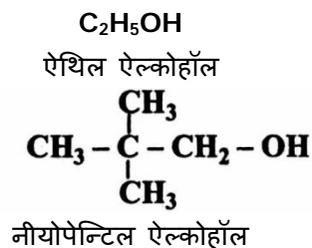
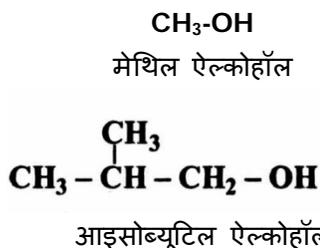


3.4 नामकरण (Nomenclature)

ऐल्कोहॉल के नामकरण के लिए निम्न तीन पद्धतियाँ प्रचलित हैं । -

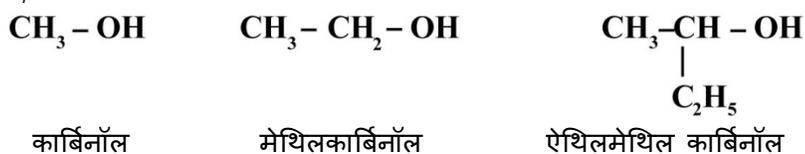
(क) **रूढ़ या साधारण (Trivial or Common) नाम पद्धति** : सरल ऐल्कोहॉलों के नामकरण के लिए यह पद्धति उपयोगी है । ऐल्किल समूह का साधारण नाम लिखने के बाद 'ऐल्कोहॉल' अनुलग्नित किया जाता है ।

उदाहरणार्थ -



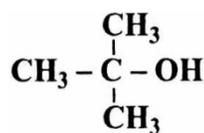
(ख) **व्युत्पन्न या कार्बिनॉल (Derived or Carbinol) पद्धति** : इस पद्धति के अनुसार सरलतम ऐल्कोहॉल, CH_3OH को कार्बिनॉल एवं अन्य सभी ऐल्कोहॉलों को इसके व्युत्पन्न मानकर नामित किया जाता है। जिस कार्बन परमाणु पर हाइड्रॉक्सिल समूह बन्धित होता है, उसके सभी प्रतिस्थापियों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार पूर्वलग्नित किया जाता है।

उदाहरणार्थ,

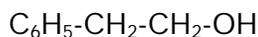


(ग) **IUPAC पद्धति** : यह नामकरण की सर्वाधिक क्रमबद्ध एवं उपयोगी पद्धति है। ऐल्केन के अनुलग्न से 'e' को हटाकर 'ol'(ऑल) से प्रतिस्थापित किया जाता है। अतः इनके सामान्य (General) नाम ऐल्केनॉल, ऐल्कीनॉल, ऐल्काइनॉल आदि प्रयुक्त किए जाते हैं। प्रमुख नियम निम्न है -

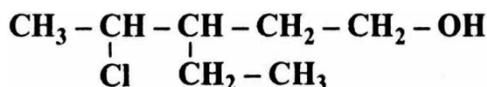
- (i) सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला जिसमें -OH समूह स्थित होता है, का चयन करके उस हाइड्रोकार्बन का व्युत्पन्न माना जाता है। शेष समूहों को प्रतिस्थापी मानकर पूर्वलग्नित करते हैं।
- (ii) श्रृंखला का नामांकन उस छोर से किया जाता है जिससे OH प्रतिस्थापित कार्बन को न्यूनतम अंक मिले।
- (iii) सभी प्रतिस्थापितों को अनुलग्नित करते समय अंग्रेजी की वर्णमाला के क्रम में किया जाता है और उसके पहले जिस कार्बन पर वह स्थित है, उसका अंक लिखकर '-' (hyphen) लगाया जाता है।



2 - मेथिल - 2 - प्रोपेनॉल

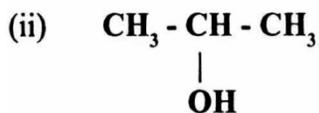


2 - फेनिल ऐथेनॉल



4 - क्लोरो - 3 - एथिल - 1 - पेन्टेनॉल

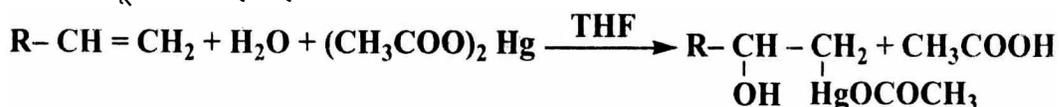
बोध प्रश्न 2 : निम्न के रूढ़, व्युत्पन्न और IUPAC नाम लिखें ।



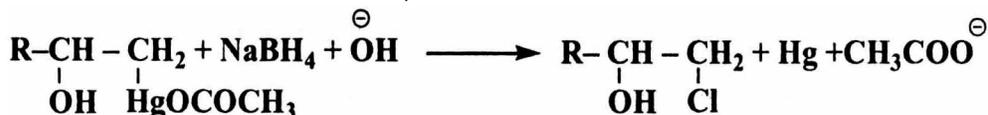
3.4 विरचन की विधियों (Methods of Preparation)

(1) ऐल्कीनों के ऑक्सीमर्क्युरीकरण - विमर्क्युरीकरण (Oxymercuration-demercuration):

ऐल्कीन की मर्क्युरिक ऐसीटेट एवं जल के साथ अभिक्रिया टेट्राहाइड्रो फ्यूरेन (THF) में करवाने पर हाइड्रॉक्सीऐल्किल मर्क्युरिक यौगिक बनता है । इस अभिक्रिया को ऑक्सीमर्क्युरीकरण कहते हैं।



इस योगोत्पाद का सोडियम बोरोहाइड्राइड के साथ अपचयन करवाने पर ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है । इस अभिक्रिया को विमर्क्युरीकरण कहते हैं ।

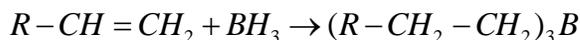


इस अभिक्रिया में ऐल्कीन के द्विआबन्ध पर जल के एक अणु का मार्कोनिकॉफ के नियमानुसार योग होता है ।

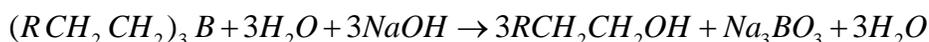
बोध प्रश्न 3 : 2- मेथिल-1- ब्यूटीन के ऑक्सीमर्क्युरीकरण और विमर्क्युरीकरण उत्पाद लिखें ।

(2) ऐल्कीनों का हाइड्रोबोरीकरण (Hydroboration of alkenes)

ऐल्कीन के द्विआबन्ध पर बोरेन (BH_3) की योगात्मक अभिक्रिया होती है । यह अभिक्रिया मार्कोनिकॉफ नियम का पालन करती है । बोरोन इलेक्ट्रोफाइल और हाइड्रोजन, हाइड्राइड (H^-) के रूप में न्यूक्लियोफाइल की तरह जुड़कर ऑर्गेनोबोरेन बनाते हैं ।



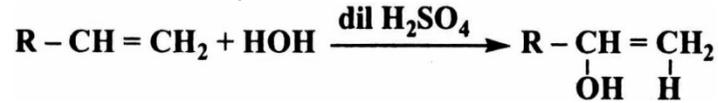
जब इस ट्राइऐल्किलबोरेन की अभिक्रिया क्षारीय हाइड्रोजन परॉक्साइड से करवायी जाती है, तब कार्बन-बोरोन बन्ध का ऑक्सीकरण हो जाता है और ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है ।



बोरेन (BH_3) अस्थायी होने के कारण डाइबोरेन (B_2H_6) के रूप में स्थायित्व प्राप्त करता है ।

(3) ऐल्कीन का जलयोजन (Hydration of alkenes)

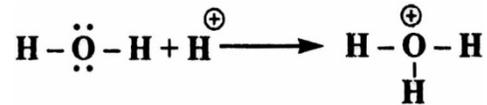
अम्ल की उपस्थिति में ऐल्कीन के द्विआबन्ध पर जल के एक अणु का योग मार्कोनिकॉफ के नियम के अनुसार होता है। इस प्रकार संगत ऐल्कोहॉल की प्राप्ति होती है।



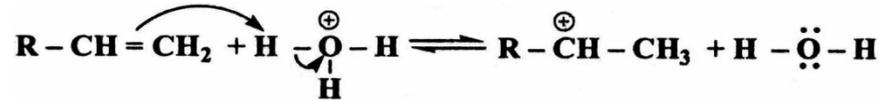
इस अभिक्रिया द्वारा द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनते हैं। केवल ऐथीन से अभिक्रिया कराने पर प्राथमिक ऐल्कोहॉल, ऐथेनॉल, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ बनता है।

क्रियाविधि : अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न है -

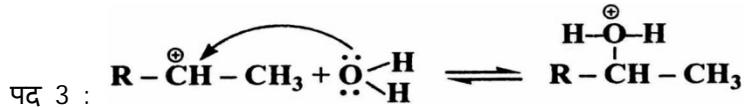
पद 1 : अम्लीय माध्यम में जल का प्रोटॉनीकरण होने से इलेक्ट्रोफाइल $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ का निर्माण होता है



पद 2 : इस पद में ऐल्कीन के π -इलेक्ट्रॉन का $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ के साथ योग होकर कार्बोकैटायन बनता है।

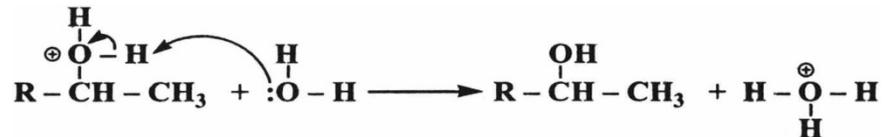


यह पद सबसे मंद गति का होने के कारण अभिक्रिया का गति निर्धारक पद (Rate-determining) होता है।

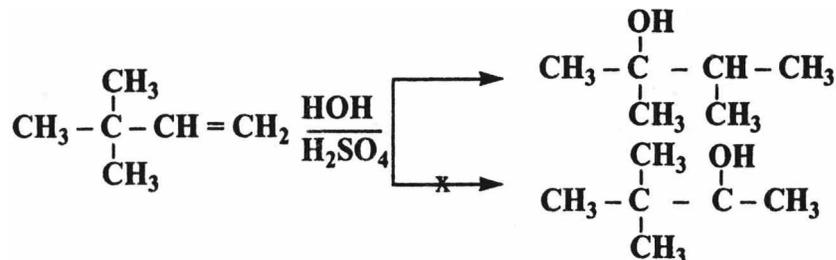


कार्बोकैटायन पर जल का योजन ऑक्सीजन के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा होने (अर्थात् न्युक्लियोफाइल की तरह काम करने के) के उपरान्त प्राप्त आवेशित ऐल्किल ऑक्सोनियम आयन एक प्रोटीन को निष्कासित कर अन्तिम पद में उदासीन ऐल्कोहॉल के अणु में परिवर्तित हो जाता है।

पद 4 :



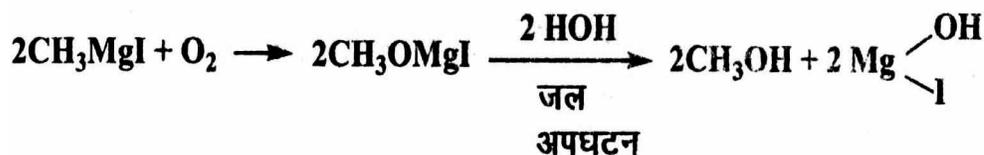
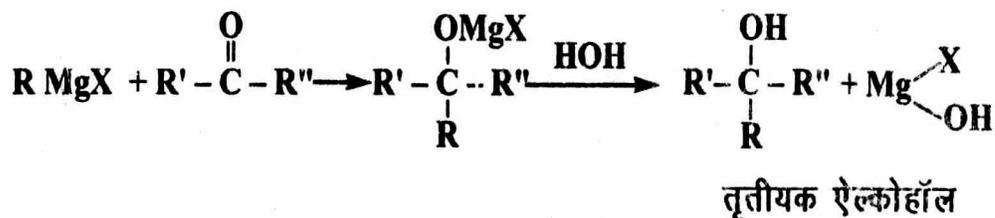
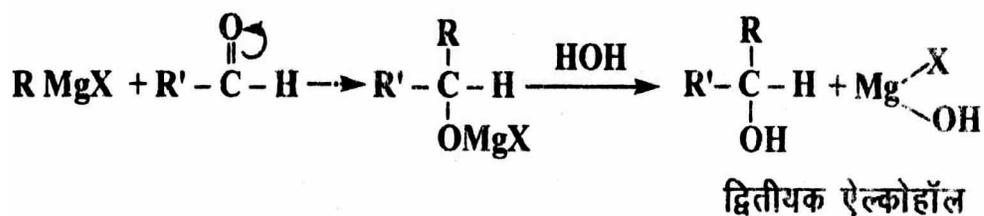
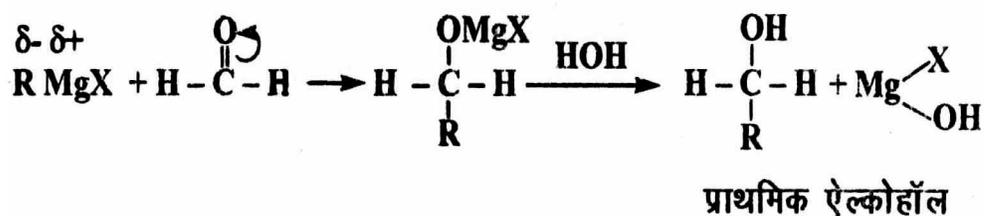
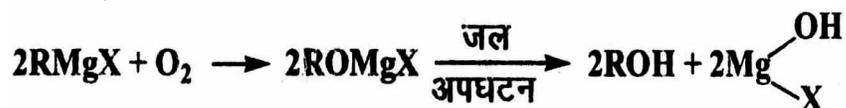
यदि कार्बोकैटायन के पुनर्विन्यास द्वारा अधिक स्थायी कार्बोकैटायन का निर्माण सम्भव हो, तो इस प्रक्रम (Process) द्वारा अपेक्षित उत्पाद के स्थान पर अधिक स्थायी उत्पाद बनता है। उदाहरणार्थ,



बोध प्रश्न 4 : 3,3-डाईमेथिल-1- ब्यूटीन के जल योजन से 2,3-डाईमेथिल-2-ब्यूटेनॉल बनने की क्रियाविधि लिखिए ।

(4) ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा (From Grignard Reagents) :

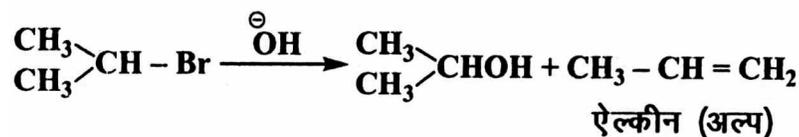
इस अभिकर्मक की ऑक्सीजन अथवा कार्बोनिल यौगिकों के साथ अभिक्रिया द्वारा सभी प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल बनाये जा सकते हैं ।



बोध प्रश्न 5 : ग्रीन्यार अभिकर्मक से ऐथेनॉल कैसे प्राप्त करेंगे ?

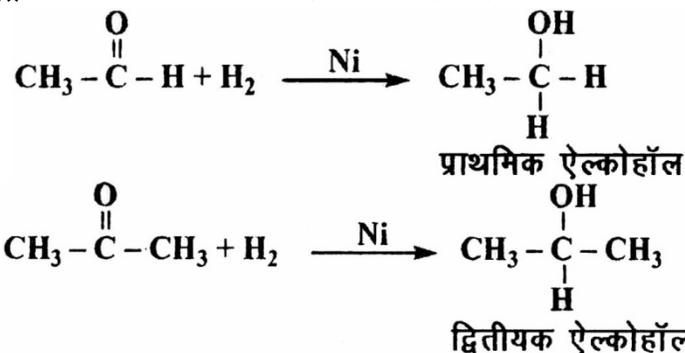
(5) ऐल्किल हैलाइडों का जल-अपघन (Hydrolysis of Alkyl halides) :

क्षार के जलीय विलयन या नम सिल्वर ऑक्साइड की अभिक्रिया ऐल्किल हैलाइड से करवाने पर ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं । द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया से सह-उत्पाद ऐल्कीन प्राप्त होता है ।



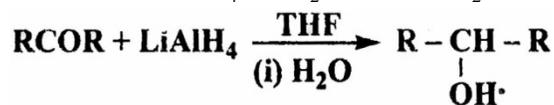
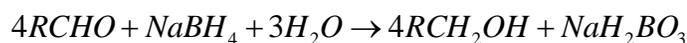
(6) ऐल्केनैल और ऐल्केनॉन का अपचयन (Reduction of alkanals and alkanones) : ऐल्डीहाइड के अपचयन से प्राथमिक और कीटोन के अपचयन से द्वितीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं। जिन विभिन्न अपचायकों का प्रयोग किया जा सकता है, वे हैं -

(i) उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण : Ni, Pt या Pd की उपस्थिति में कार्बोनिल यौगिकों की क्रिया आण्विक हाइड्रोजन से करवाने पर ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।

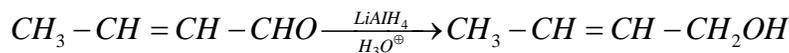


(ii) लिथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड (LiAlH₄) या सोडियम बोरोहाइड्राइड (NaBH₄):

लिथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड का प्रयोग शुष्क डाइएथिल ईथर अथवा टेट्राहाइड्रोफ्यूरन में किया जाता है क्योंकि ऐल्कोहॉल और जल के साथ इसकी प्रचण्ड (Violent) अभिक्रिया होती है।



धातु हाइड्राइड विशिष्ट (Specific) अपचायक होते हैं। यदि अणु में असंतृप्ता भी है, जैसे C=C या C≡C या NO₂ आदि, इन समूहों का अपचयन नहीं होता है। उदाहरणार्थ -

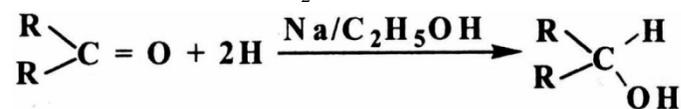
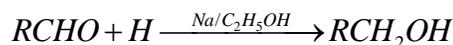


2- ब्यूटीनैल

ब्यूट-2-ईन-1-ऑल

(iii) धातु-विलायक निकाय (Metal-Solvent System) :

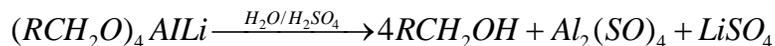
सोडियम धातु का ऐथेनॉल निकाय लेकर कार्बोनिल यौगिकों का अपचयन कराने पर ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।



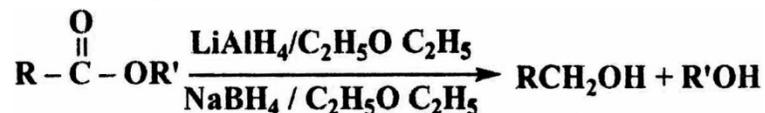
(7) कार्बोक्सिल अम्ल एवं ऐस्टरों का अपचयन (Reduction of carboxylic acids and esters)

लिथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के प्रयोग से कार्बोक्सिल अम्लों का अपचयन सीधे ही संगत प्राथमिक ऐल्कोहॉल में हो जाता है। ईथर को विलायक के रूप में काम में लिया जाता है।

प्रथम पद में धातु ऐल्कोक्साइड का निर्माण होता है। लिथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के चार हाइड्राइड आयन H^\ominus क्रमिक पदों में प्रतिस्थापित होते हैं। इस प्रकार बने ऐल्कोक्साइड अम्लीय माध्यम में आसानी से जल अपघटित होकर ऐल्कोहॉल बनाते हैं।



लिथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड तीव्र अपचायक है। ऐस्टरों के अपचयन के लिए तीव्र अपचायक की आवश्यकता नहीं होती है। इनका अपचयन सोडियम बोराहाइड्राइड $NaBH_4$ के साथ भी किया जाता है।



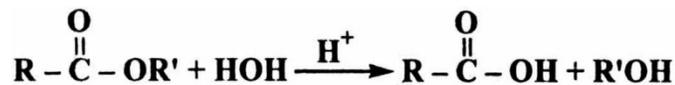
इस अभिक्रिया द्वारा दो तरह के ऐल्कोहॉल बनते हैं -

C-O बन्ध के विखण्डन से प्राप्त ऐल्कोक्साइड एवं ऐसिल आयनों का अपचयन होने के कारण ऐल्कोहॉल का मिश्रण प्राप्त होता है। ऐस्टरों के अपचयन के लिए निम्न निकायों का भी उपयोग किया जा सकता है -

- (i) धात्विक सोडियम ऐथेनॉल की उपस्थिति में Na/C_2H_5OH
- (ii) धात्विक रूथेनियम Ru
- (iii) उच्च दाब व ताप पर धात्विक ताँबा Cu
- (iv) कॉपर क्रोमाइट $CuCr_2O_4$

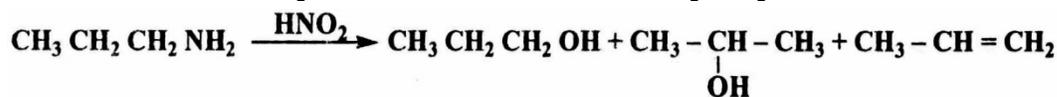
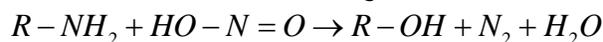
(8) ऐस्टर के जल-अपघटन (Hydrolysis of esters) :

अकार्बनिक अम्लों के साथ गरम करने पर ऐस्टर का जल-अपघटन हो जाता है और ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।



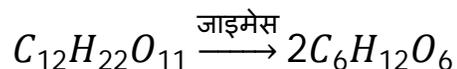
(9) प्राथमिक ऐमीनों द्वारा (From Primary Amines) :

नाइट्रस अम्ल (HNO_2) की अभिक्रिया प्राथमिक ऐमीनों से कराने पर प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉलों का मिश्रण प्राप्त होता है। कुछ मात्रा में ऐल्कीन भी प्राप्त होते हैं।

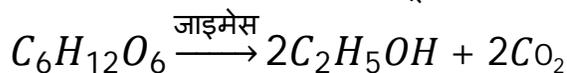
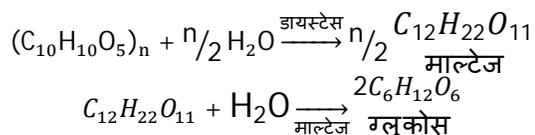


उपयुक्त अभिक्रिया की निम्न क्रियाविधि है -

इन सरल शर्कराओं पर यीस्ट में उपस्थित दूसरा एन्जाइम जाइमेस(Zymase) कार्य करता है और अन्त में ऐथेनॉल प्राप्त होता है ।



मौलेसेज के स्थान पर स्टार्च को एन्जाइम डायस्टेस, माल्टेस और जाइमेस (diastase,maltase,zymase) द्वारा किण्वन से भी ऐल्कोहॉल प्राप्त कर सकते हैं । डायस्टेस की प्राप्ति के लिए अंकुरित जौ की स्टार्च के मैश (Mash) के साथ मिलाने पर माल्टोस एक जटिल शर्करा प्राप्त होती है । यीस्ट के एन्जाइम मास्टेस की इस पर क्रिया से यह सरल शर्करा ग्लूकोज में परिवर्तित होती है । जब यीस्ट में उपस्थित जाइमेस की क्रिया द्वारा ऐथेनॉल प्राप्त होता है। इस प्रकार प्राप्त अशोधित ऐथेनॉल का



शोधन प्रभाजी आसवन (Fractional distillation) द्वारा किया जाता है | इस प्रकार से प्राप्त 95 % शुद्धता वाले ऐथेनॉल को परिशोधित स्पिरिट (Rectified spirit) कहते हैं | 100% शुद्धता वाले ऐथेनॉल परिशुद्ध ऐल्कोहॉल (Absolute Alcohol) प्राप्त करने के लिए ऐल्कोहॉल को बेन्जीन मिलाकर स्थिरक्वाथी आसवन (Azeotropic alcohol) करते हैं । इस प्रकार प्राप्त अंश (Fraction) में बेन्जीन, ऐथेनॉल व जल का स्थिरक्वाथी मिश्रण (azeotropic mixture), द्वितीय अंश में ऐथेनॉल व जल और अन्तिम अंश में शुद्ध ऐथेनॉल प्राप्त होता है ।

3.5 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

निम्नतर (Lower) ऐल्कोहॉल (C₁-C₂) रंगहीन, वाष्पशील, खट्टे स्वाद एवं विशिष्ट गंध वाले द्रव होते हैं । जिन ऐल्कोहॉल में कार्बन की संख्या 12 या इससे अधिक होती है, वे उच्चतम ऐल्कोहॉल कहलाते हैं और यह गंधहीन, स्वादहीन चिकने ठोस होते हैं। अणुभार के बढ़ने से ही ऐल्कोहॉलों की गंध एवं स्वाद की तीक्ष्णता कम होती है |इसके साथ ही जल में घुलनशीलता में भी कमी आती है ।

ऐल्कोहॉल के क्वथनांक एवं गलनांक संगत ऐल्केनों से अधिक पाये जाते हैं । क्वथनांक एवं गलनांक में नियमित वृद्धि कार्बन संख्या के बढ़ने पर पायी जाती है, जैसा निम्न सारणी से स्पष्ट है।

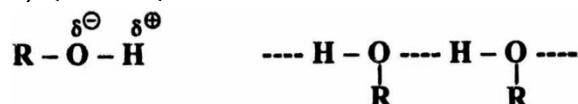
नाम	सूत्र	गलनांक (°C)	क्वथनांक (°C)
मेथेनॉल	CH ₃ OH	-98	64.5
ऐथेनॉल	C ₂ H ₅ OH	-115	78
1- प्रोपेनॉल	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-125	97
2- प्रोपेनॉल	CH ₃ -CH-CH ₃	-89	82
1- ब्यूटेनॉल	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-90	118

सारणी से यह भी स्पष्ट है कि शाखन (Branching) होने पर इन गुणधर्मों में कमी होती है।

गलनांक, क्वथनांक, जल में घुलनशीलता आदि के इस क्रमोत्तर वृद्धि/कमी को हाइड्रोजन बन्ध द्वारा समझाया जा सकता है।

3.6 हाइड्रोजन बन्ध (Hydrogen Bond) :

जब किसी तीव्र ऋणविद्युती परमाणु जैसे ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, फ्लोरीन आदि पर हाइड्रोजन उपस्थित होता है, तब इस बन्ध में ध्रुवण हो जाता है और हाइड्रोजन पर आंशिक धनावेश आ जाता है। जब ध्रुवीय अणु दूसरे अणु के पास आता है तब वह उस के साथ संगुणित (Associated) हो जाता है।

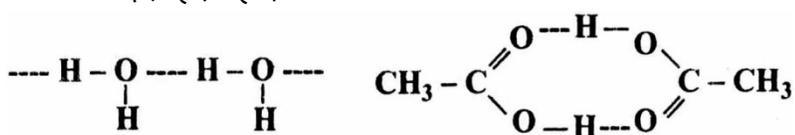


एक अणु के विद्युत्ऋणी परमाणु और दूसरे अणु के हाइड्रोजन के मध्य इस प्रकार के स्थिरवैद्युत आकर्षण (Electrostatic attraction) को हाइड्रोजन बन्ध (Hydrogen Bond) कहते हैं और इसे बिन्दुकित रेखा से दर्शाते हैं। ये दुर्बल प्रकृति के होते हैं और इनका बन्ध सामर्थ्य (Bond Strength) 5 कि.कै./मोल होता है। इसका मान सामान्य सहसंयोजक बन्ध (C-O = 59.0 कि.कै./मोल, O-H 110.0 कि.कै./मोल) से कम एवं वान्डरवाल बल (Vander Waals Force= 1.0 कि.कै./मोल) से अधिक होता है।

हाइड्रोजन बन्ध दो प्रकार के होते हैं -

(i) अन्तरअणुक हाइड्रोजन बन्ध (Intermolecular Hydrogen Bond)

यह जल, ऐल्कोहॉल, कार्बोक्सिलिक अम्ल आदि में पाये जाते हैं। इस प्रकार के बन्ध में दो अणुओं की भागीदारी होती है।

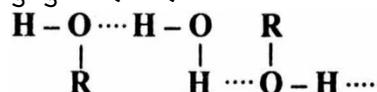


जल

एसिटिक अम्ल

अन्तरअणुक हाइड्रोजन बन्ध के कारण क्वथनांक, गलनांक के मान में वृद्धि होती है। इसकी उपस्थिति के कारण अणुओं के संगुणन होता है और इस अतिरिक्त बल को तोड़ने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

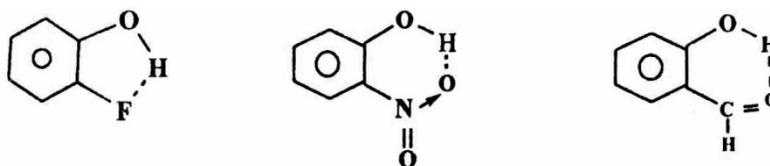
इन्हीं बन्धों के कारण जल में ऐल्कोहॉल घुलनशील होते हैं। जल और ऐल्कोहॉल दोनों के ही अणु ध्रुवीय होते हैं।



अतः इनमें अन्तरअणुक हाइड्रोजन बन्ध का निर्माण आसानी से हो जाता है । उच्चतम ऐल्कोहॉलों में हाइड्रोकार्बन का अंश अधिक होता है जो अधुवीय होने के कारण धुवीय विलायक जल के साथ हाइड्रोजन बन्ध नहीं बनाता है । शाखित ऐल्कोहॉलों में बड़ा हाइड्रोकार्बन अंश त्रिविमी बाधा उत्पन्न करता है और इसी कारण इस तरह के ऐल्कोहॉलों का गलनांक, क्वथनांक कम होने के साथ ही जल में घुलनशील भी कम होती है ।

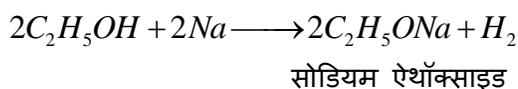
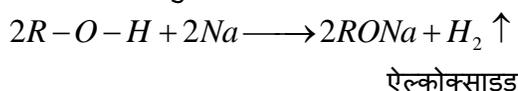
(ii) अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध (Intramolecular Hydrogen Bond)

जब एक ही अणु के विद्युत्कृणी परमाणु और हाइड्रोजन के मध्य संगुणन होता है तो इस प्रकार के बन्ध को अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध कहते हैं । इसके निर्माण के कारण अणु में वलय संरचना बन जाती है । जिसके कारण यौगिक के भौतिक स्थिरांको जैसे गलनांक व क्वथनांक के मान में कमी आ जाती है ।



3.7 अम्लीय गुण (Acidic Nature)

ऐल्कोहॉल दुर्बल अम्लीय प्रकृति दर्शाते हैं । हाइड्रोजन के विद्युत्कृणी ऑक्सीजन से जुड़े होने के कारण O-H बन्ध के इलेक्ट्रॉन को ऑक्सीजन आकर्षित करता है । अतः इस बन्ध से हाइड्रोजन के प्रोटीन के रूप में निष्कासित होने की प्रवृत्ति होती है । जब किसी ऐल्कोहॉल की क्रिया विद्युत्धनी धातु, जैसे सोडियम अथवा पोटेशियम से कराते हैं तो निम्न अभिक्रिया होती है और हाइड्रोजन मुक्त होती है ।



विभिन्न प्रकार के ऐल्कोहॉलों की अम्लीयता का क्रम निम्न है -

प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

तृतीयक ऐल्कोहॉल सर्वाधिक दुर्बल अम्ल होते हैं क्योंकि जिस कार्बन पर हाइड्रॉक्सिल समूह आबन्धित होता है उस कार्बन पर तीन ऐल्किल समूह जुड़े होते हैं । अतः तीन समूहों के धनात्मक प्रेरणिक प्रभाव (+I effect) के कारण O-H बन्ध से ऑक्सीजन की इलेक्ट्रॉन खींचने की प्रकृति कम हो जाती है । दूसरे शब्दों में, तृतीयक ऐल्कोहॉल में प्रोटॉन को निष्कासित करने की प्रवृत्ति सबसे कम होती है ।

3.8 रासायनिक गुणधर्म

ऐल्कोहॉलों की अन्य अभिक्रियाएं दो प्रकार के बन्ध विखण्डन द्वारा होती है -

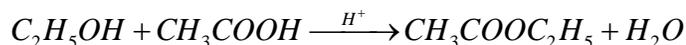
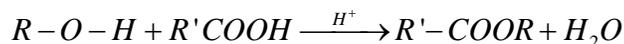
1. RO-H बन्ध विखण्डन
2. R-OH बन्ध विखण्डन

3. निर्जलीकरण
4. ऑक्सीकरण
5. विहाइड्रोजनीकरण

3.8.1 RO-H बन्ध विखण्डन :

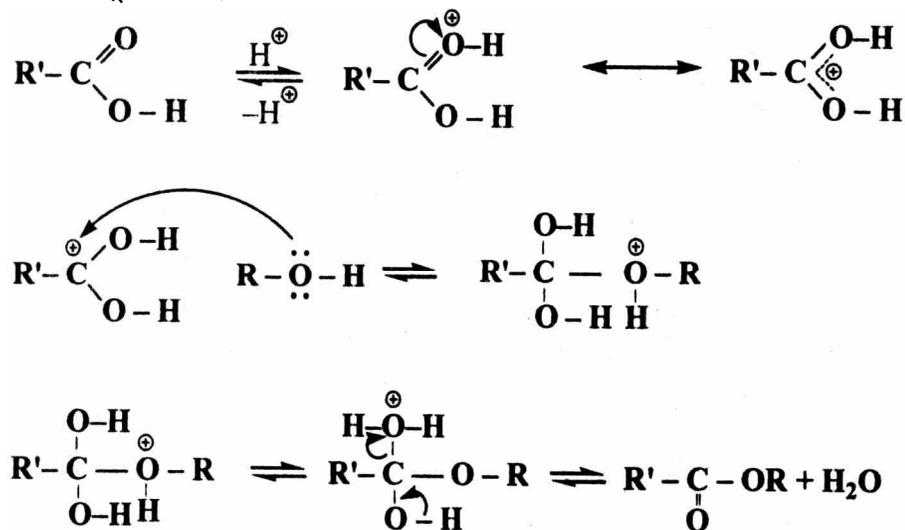
इसके अन्तर्गत आने वाली अम्लीय प्रकृति के विषय में खण्ड 3.7 में बताया गया है ।

(क) **ऐस्टरीकरण (Esterification)** : जब कार्बनिक अम्लों की अभिक्रिया खनिज अम्ल की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल से करवाते हैं तब ऐस्टर प्राप्त होते हैं । इस अभिक्रिया को फिशर ऐस्टरीकरण कहते हैं ।



इस अभिक्रिया की क्रियाशीलता का क्रम भी ऐल्कोहॉलों की अम्लीय प्रकृति के समान होता है ।

क्रियाविधि : अम्लीय माध्यम में कार्बोक्सिलिक अम्ल से कार्बोकैटायन बनता है, जिस पर ऐल्कोहॉल न्यूक्लियोफाइल की तरह कार्य करता है । क्रियाविधि को निम्न प्रकार दर्शाते हैं-

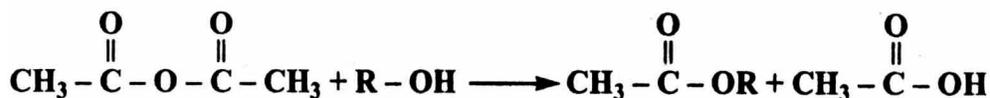


क्रियाविधि से स्पष्ट है कि ऐल्कोहॉल के O-H बन्ध के विखण्डन के फलस्वरूप ऐस्टर उत्पाद प्राप्त होता है । इस क्रियाविधि की पुष्टि ट्रेसर प्रयोगों द्वारा की गई है । ऐल्कोहॉल में ऑक्सीजन का समस्थानिक लेकर निम्न क्रिया का अध्ययन किया गया ।

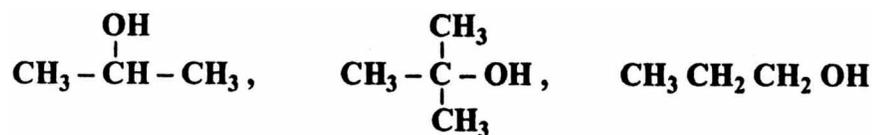


ऐस्टर में ^{18}O की उपस्थिति से ज्ञात होता है कि ऐल्कोक्सिल समूह ऐल्कोहॉल के ^{18}O -H बन्ध के विखण्डन के कारण है ।

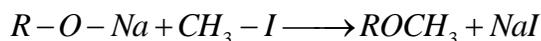
ऐल्कोहॉल की ऐसिड क्लोराइड और ऐसिड ऐन्हाइड्राइड से क्रिया कराने पर ऐस्टर प्राप्त होता है ।



बोध प्रश्न 6 : निम्न के एस्टरीकरण की दर का क्रम लिखें



(ख) ईथर का बनना (Formation of ether) : ऐल्कोहॉल के सोडियम लवण को ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया कराने पर ईथर का निर्माण होता है। इसे ईथर विलियमसन संश्लेषण कहते हैं।

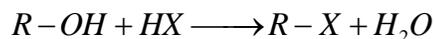


(ग) सल्फोनेट का बनना (Formation of Sulfonates) : ऐल्किल सल्फोनिल क्लोराइडों से ऐल्कोहॉल की क्रिया क्षारीय माध्यम में कराने पर ऐल्किल सल्फोनेट बनते हैं।

3.8.2 R-OH बन्ध का विखण्डन :

ऐल्किल हैलाइडों का बनना (Formation of alkyl halides)

ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया हाइड्रोजन हैलाइड (HX) के साथ कराने पर ऐल्किल हैलाइड प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा प्राप्त होते हैं।



क्रियाशीलता का क्रम :

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक ऐल्कोहॉल

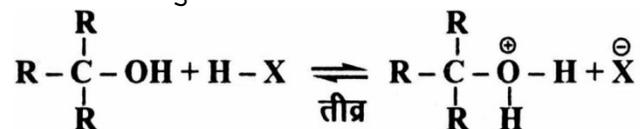
HI > HBr > HCl

तृतीयक ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया सान्द्र HCl के साथ आसानी से हो जाती है, जबकि प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया HCl से कराने के लिए उत्प्रेरक ZnCl_2 (लुइस अम्ल) का उपयोग करते हैं।

ब्रोमाइड (Br^-) और आयोडाइड (I^-) आयनों की तुलना में क्लोराइड (Cl^-) आयन दुर्बल न्यूक्लियोफाइल है। इसी कारणवश हाइड्रोजन क्लोराइड की अभिक्रिया प्राथमिक और द्वितीयक ऐल्कोहॉल से सीधे नहीं होती है, इसके लुइस अम्ल निर्जलीय ZnCl_2 की उपस्थिति आवश्यक होती है। सान्द्र HCl और निर्जलीय ZnCl_2 के मिश्रण को ल्यूकास अभिकर्मक कहते हैं।

क्रियाविधि : इस अभिक्रिया की क्रियाविधि S_N^1 या S_N^2 विधि से होती है । यह निर्भर करता है कि ऐल्कोहॉल की प्रकृति पर-प्राथमिक ऐल्कोहॉल S_N^2 और द्वितीयक व तृतीयक ऐल्कोहॉल S_N^1 विधि से अभिक्रिया करते हैं ।

S_N^1 क्रियाविधि : एकअणुक क्रियाविधि



प्रोटोनीकृत ऐल्कोहॉल



कार्बोकैटायन



इस क्रियाविधि में मध्यवर्ती कार्बोकैटायन बनता है । द्वितीयक व तृतीयक ऐल्कोहॉल से प्राप्त कार्बोकैटायन अधिक स्थायी होते हैं । अतः इनका निर्माण आसानी से हो जाता है । अभिक्रिया की गति ऐल्कोहॉल की सान्द्रता पर निर्भर करती है ।

S_N^2 क्रियाविधि : द्विअणुक क्रियाविधि



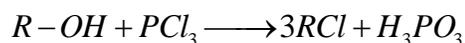
प्रोटोनीकृत ऐल्कोहॉल

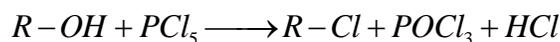


संक्रमण अवस्था

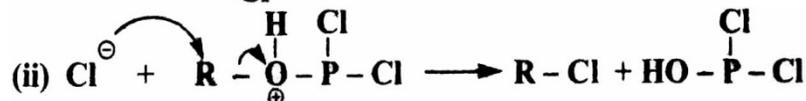
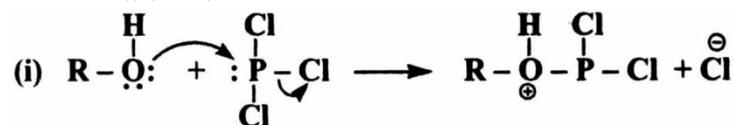
संक्रमण अवस्था में जब एक ओर से जल का एक अणु निकलने लगता है, तब दूसरी ओर से हैलाइड आयन कार्बन से बन्ध बनाने लगता है । अतः इस अभिक्रिया की गति दोनों ही अभिकारकों की सान्द्रता पर निर्भर करती है । इसकी कोटि और अणुसंख्यता दोनों ही दो होती है।

ऐल्कोहॉल और फॉस्फोरस हैलाइड की अभिक्रिया द्वारा भी ऐल्किल हैलाइड प्राप्त कर सकते हैं ।



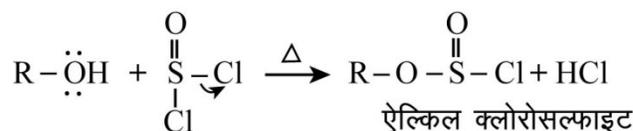


फॉस्फोरस ट्राइहालाइड के साथ अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न है -



ऐल्कोहॉल न्यूक्लियोफाइल की तरह व्यवहार करता है और PCl_3 के एक क्लोरीन की हाइड्रॉक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है। इन पदों की पुनरावृत्ति से तीनों क्लोराइडों समूहों का क्रमिक प्रतिस्थापन होता है और इस प्रकार तीन मोल ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होते हैं।

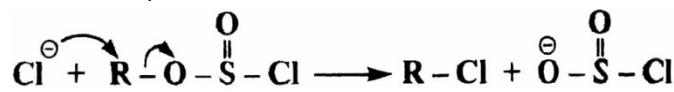
ऐल्कोहॉल की थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया कराने पर भी ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होते हैं।



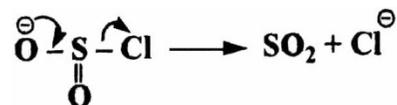
ट्राइऐल्किल ऐमीन की उपस्थिति में अभिक्रिया के वेग में वृद्धि होती है।



यह क्लोराइड आयन ऐल्किल क्लोरोसल्फाइड से S_N^2 क्रियाविधि द्वारा $-SO_2Cl$ समूह का निष्कासन करता है



अन्तिम पद में $-SO_2Cl$ का वियोजन SO_2 और Cl^- में हो जाता है।



3.8.3 निर्जलीकरण (Dehydration)

इस अभिक्रिया की क्रियान्विति के लिए β - कार्बन परमाणु पर हाइड्रोजन की उपस्थिति आवश्यक है। उच्च ताप एवं निर्जलीकारकों, जैसे सान्द्र H_2SO_4, H_3PO_4, P_2O_5 या Al_2O_3 की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल विलोपन अभिक्रिया (Elimination Reaction) द्वारा ऐल्कीन बनाते हैं।

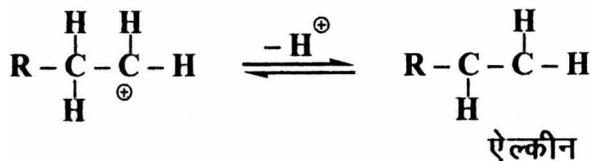
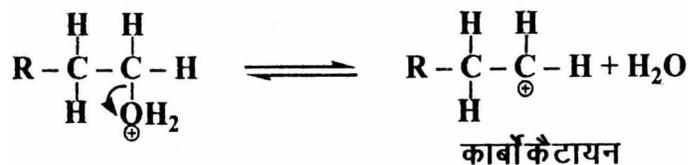
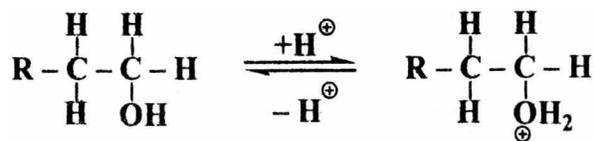


ऐल्कोहॉलों की क्रियाशीलता का क्रम निम्न है :

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

इस क्रम को क्रियाविधि द्वारा समझा जा सकता है।

क्रियाविधि :



जहाँ पर प्राथमिक या द्वितीयक कार्बोकैटायन पुनर्विन्यासित होकर तृतीयक कार्बोकैटायन बना सकते हैं, उन अभिक्रियाओं में अपेक्षित ऐल्कीन के स्थान पर अधिक स्थायी उत्पाद या उत्पाद के रूप में ऐल्कीनों का मिश्रण प्राप्त होता है।



2- ब्यूटीन

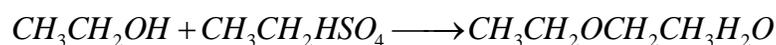
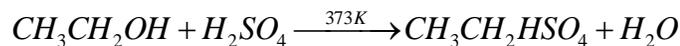
1- ब्यूटीन

मुख्य उत्पादन

अल्प उत्पादन

बोध प्रश्न 7 : 1- ब्यूटेनॉल के सांद्र H_2SO_4 के साथ निर्जलीकरण कराने पर मुख्य उत्पाद 2-ब्यूटीन क्यों बनता है ?

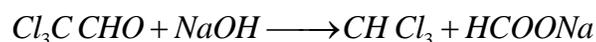
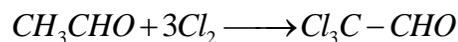
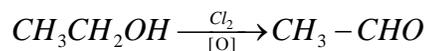
प्राथमिक ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण से ईथर भी प्राप्त किए जा सकते हैं। इसके लिए उच्च ताप पर अभिक्रिया नहीं कराते हैं और ऐल्कोहॉल आधिक्य में लेते हैं।



(स) हैलोफॉर्म अभिक्रिया (Haloform reaction) :

जिन ऐल्कोहॉलों में $\text{CH}_3\text{-CH-OH}$ समूह उपस्थित होता है, वे हैलोजन और क्षार के जलीय विलयन के साथ अभिक्रिया करके हैलाफॉर्म बनाते हैं।

क्रिया निम्न पदों में होती है -



3.8.4 ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ (Oxidation Reaction) :

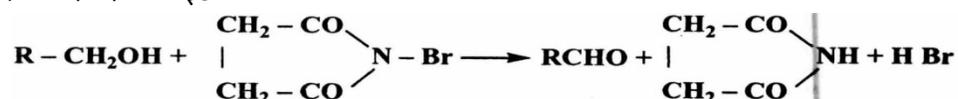
ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से क्या उत्पाद बनेगा, यह ऐल्कोहॉल की प्रकृति पर निर्भर करता है।

- (क) प्राथमिक ऐल्कोहॉल सोडियम या पोटेशियम डाइक्रोमेट और सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में ऑक्सीकृत होकर ऐल्डीहाइड और उनके ऑक्सीकरण से कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं। सभी में कार्बन परमाणुओं की संख्या समान रहती है।

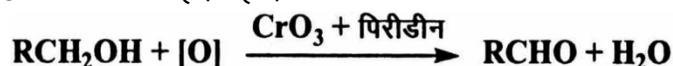


यदि ऑक्सीकरण के पश्चात् ऐल्डीहाइड पर ही अभिक्रिया को रोकना हो, तो निम्न ऑक्सीकारक प्रयुक्त करते हैं।

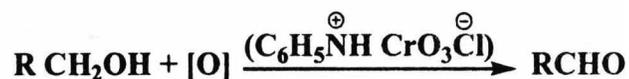
- (i) N- ब्रोमो सक्सीनीमाइड



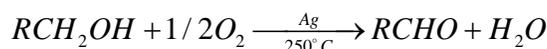
- (ii) सैरेट-कॉलिन अभिकर्मक (Sarett Collin's Reagent) : यह क्रौमियम ट्राइऑक्साइड और पिरीडीन का मिश्रण होता है।



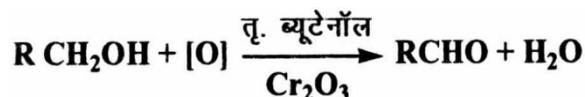
- (iii) पिरीडीनियम क्लोरोक्रोमेट : $(C_6H_5NH^+ CrO_3^- Cl^-)$



- (iv) लाल तप्त सिल्वर ($250^\circ C$) से ऐल्कोहॉल वाष्प एवं वायु के मिश्रण को प्रवाहित करने पर ऐल्डीहाइड बनते हैं।



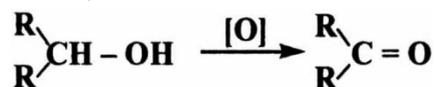
- (v) तृतीयक ब्यूटेनॉल और क्रोमियम ट्राइऑक्साइड : इस मिश्रण से तृतीयक ब्यूटिल क्रोमेट बनता है, जिससे प्राथमिक ऐल्कोहॉल से ऐल्डीहाइड बनाते हैं।



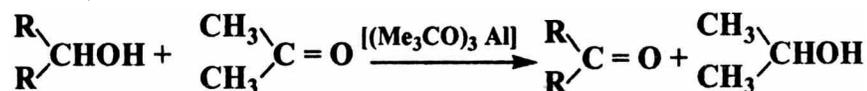
- (ख) द्वितीयक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण द्वारा समान संख्या वाले कीटोन प्राप्त होते हैं। कीटोन का ऑक्सीकरण कठिन होता है। द्वितीयक ऐल्कोहॉल से कीटोन प्राप्त करने के लिए निम्न ऑक्सीकारक प्रयुक्त होते हैं।

- (i) N- ब्रोमोसक्सनीमाइड (NBS)

- (ii) सोडियम डाइक्रोमेट और सान्द्र H_2SO_4

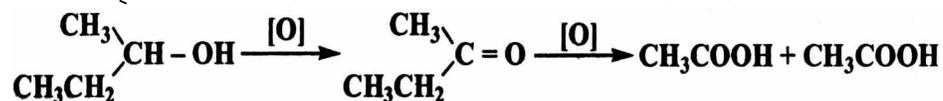


- (iii) ऐसीटोन के आधिक्य में ऐलुमिनियम तृतीयक ब्यूटॉक्साइड, $[(Me_3CO)_3Al]$ द्वारा द्वितीयक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण को ओपेनॉअर आक्सीकरण (Oppenauer Oxidation) कहते हैं।



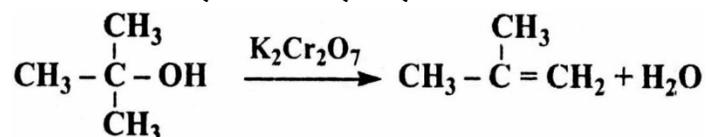
(iv) जोन्स अभिकर्मक (Jones Reagent) : जलीय ऐसीटोन में क्रोमियम ट्राइऑक्साइड

प्रबल ऑक्सीकारक जैसे $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ और सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में कीटोन को लम्बे समय तक गरम करने पर कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण प्राप्त होता है। इन अम्लों में कार्बन की संख्या द्वितीयक ऐल्कोहॉल में कार्बन की संख्या से कम होती है।



अम्लों के मिश्रण का बनना पोपॉफ (Poppof) के नियम के अनुसार होता है। कीटोन का कार्बोनिल समूह छोटे ऐल्किल समूह के साथ जुड़ा रहता है और बड़े ऐल्किल समूह के $-\text{CH}_2$ का $-\text{COOH}$ में ऑक्सीकरण हो जाता है।

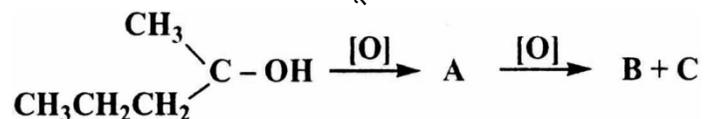
(ग) तृतीयक ऐल्कोहॉल का अम्लीय माध्यम में ऑक्सीकरण की अपेक्षा निर्जलीकरण होता है और ऐल्कीन उत्पाद बनते हैं। इन ऐल्कीनों के ऑक्सीकरण से प्राप्त उत्पादों में कार्बन परमाणुओं की संख्या प्रारम्भिक ऐल्कोहॉल से कम होती है।



ऐल्कीनों के ऑक्सीकरण से प्राप्त उत्पादों में कार्बन परमाणुओं की संख्या प्रारम्भिक ऐल्कोहॉल से कम होती है।

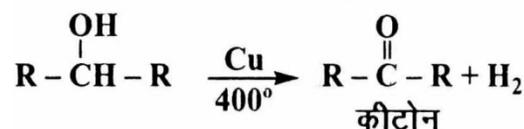
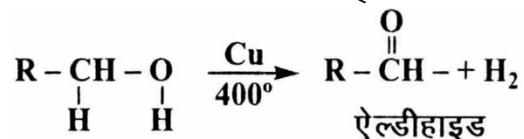
बोध प्रश्न 8 : ऐथेनॉल की N-ब्रोमो सक्सिनिमाइड के साथ क्रिया कराने पर क्या उत्पाद मिलेगा ? इस क्रिया को क्या कहते हैं ?

बोध प्रश्न 9 : निम्न अभिक्रिया को पूर्ण करें

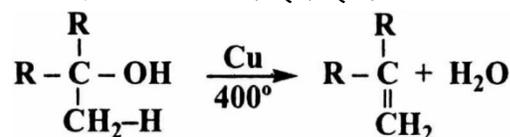


3.8.5 विहाइड्रोजनीकरण (Dehydrogenation) :

वाष्प अवस्था में प्राथमिक और द्वितीयक ऐल्कोहॉल, उत्प्रेरक ताँबे की उपस्थिति में, हाइड्रोजन का निष्कासन करते हैं। इस क्रिया को विहाइड्रोजनीकरण कहते हैं। इसके द्वारा क्रमशः ऐल्डीहाइड और कीटोन भिन्न अभिक्रिया द्वारा प्राप्त होते हैं।

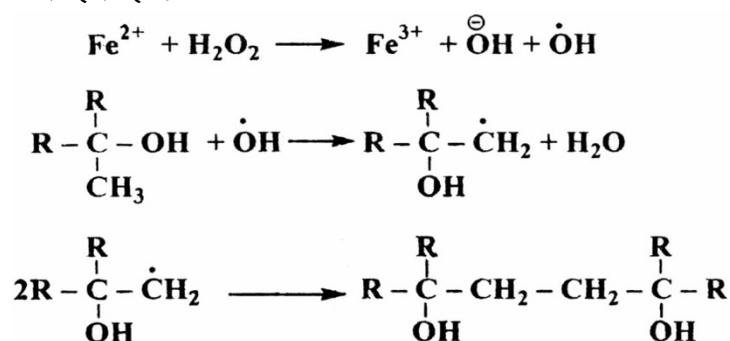


तृतीयक ऐल्कोहॉल में α -H की उपस्थिति नहीं होने के कारण के स्थान पर निर्जलीकरण होने के कारण ऐल्कीन प्राप्त होते हैं।



3.8.6 द्वितयीकरण (Dimerisation) :

हाइड्रोजन परॉक्साइड (H_2O_2) और फेरस सल्फेट (FeSO_4) (फेन्टन अभिकर्मक (Fenton's Reagent), की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल का मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा ऑक्सीकरण होता है और इसके दो मोल परस्पर जुड़कर द्वितयीकरण की क्रिया दर्शाते हैं। इस प्रकार डाइऑल प्राप्त होते हैं।



3.9 प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल का विभेद (Distinction between primary, secondary and tertiary alcohol)

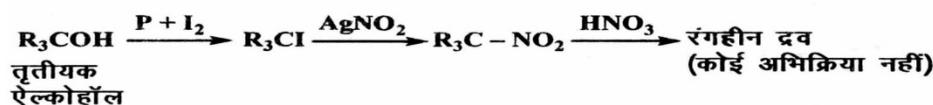
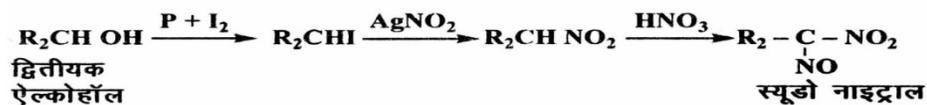
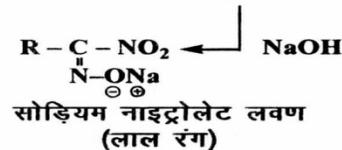
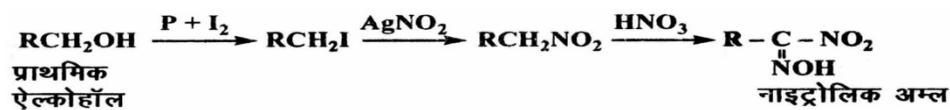
ऐल्कोहॉलों में भेद करने के लिए निम्न परीक्षण किए जाते हैं।

(i) **ऑक्सीकरण** : तीनों प्रकार के ऐल्कोहॉल भिन्न-भिन्न प्रकार के उत्पाद बनाते हैं, जिन्हें आसानी से रासायनिक क्रियाओं द्वारा पहचाना जा सकता है। इस क्रिया के विषय में विस्तार से खण्ड 3.8.4 में बताया गया है।

(ii) **विहाइड्रोजनीकरण** : इस क्रिया द्वारा प्राप्त भिन्न उत्पादों के में विस्तार से खण्ड 3.8.5 में बताया गया है।

(iii) **विक्टर मेयर परीक्षण (Victor meyer's Test)** : इस परीक्षण में ऐल्कोहॉल की क्रिया सर्वप्रथम लाल फॉस्फोरस और आयोडीन से कराने पर क्रमानुसार क्रमशः प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक आयोडोऐल्केन बनते हैं, जिन्हें सिल्वर नाइट्रेट की क्रिया द्वारा उनके नाइट्रोऐल्केन में परिवर्तित करते हैं। इनकी नाइट्रस अम्ल (HNO_2) से क्रिया द्वारा प्राप्त उत्पादों का सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH) से अभिक्रिया पर विभिन्न रंगों के उत्पाद प्राप्त होते हैं। इसलिए इस परीक्षण का उपयोग प्रयोगशाला में किया जाता है।

इस परीक्षण को निम्न अभिक्रियाओं द्वारा समझा जा सकता है -



(iv) **ल्यूकास परीक्षण (Lucas Test)** : इस अभिकर्मक (निर्जल ZnCl_2 और सान्द्र HCl का मिश्रण) से किया कराने पर ऐल्कोहॉलों के क्रमशः क्लोराइड बनते हैं जिनकी इस अभिकर्मक में विलेयता, ऐल्कोहॉलों की क्रियाशीलता के अनुसार, भिन्न-भिन्न होती है। अतः सर्वाधिक क्रियाशीलता के कारण तृतीयक ऐल्कोहॉल तुरन्त ही अवक्षेप बनाते हैं, द्वितीयक ऐल्कोहॉल कमरे के ताप पर पाँच मिनट बाद आविलता देते हैं किन्तु प्राथमिक ऐल्कोहॉल गर्म करने पर श्वते आविलता देते हैं।

(v) **ऐस्टरीकरण** : प्राथमिक ऐल्कोहॉलों की ऐस्टरीकरण के लिए क्रियाशीलता सर्वाधिक होने के कारण कार्बोक्सिलिक अम्ल व खनिज अम्ल से क्रिया द्वारा इनके ऐस्टर आसानी से बन जाते हैं जबकि तृतीयक ऐल्कोहॉलों के ऐस्टर अत्यधिक कठिनाई से बनते हैं। इस क्रिया के विषय में खण्ड 3.8.1 में बताया गया है।

3.10 सारांश (Summary) :

- ऐल्कोहॉलों के वर्गीकरण के दो आधार हैं - OH क्रियात्मक समूह की संख्या और उस कार्बन का प्रकार जिस पर OH स्थित हो।
- नामकरण के लिए IUPAC पद्धति सर्वाधिक प्रचलित और विशिष्ट है।
- विचरण के लिए ऐल्कीन की विभिन्न अभिक्रियाओं, जैसे ऑक्सीनक्यूरीकरण और विमक्यूरीकरण, हाइड्रोबोरीकरण और जलयोजन; ग्रिन्यार अभिकर्मक द्वारा ऐल्किल हैलाइडों के जल अपघटन द्वारा एवं ऐल्केनैल, ऐल्केनॉन, ऐस्टर व अम्लों के अपचयन का प्रयोग किया जाता है। औद्योगिक उत्पाद के लिए किण्वन की क्रिया प्रयुक्त होती है।
- ऐल्कोहॉलों में हाइड्रोजन बन्ध पाए जाते हैं जिसका कारण हाइड्रोजन का ऋणविद्युती ऑक्सीजन से बन्धित होना होता है। इस कारणवश O-H बन्ध में ध्रुवण हो जाता है और दोनों, अन्तराअणुक और अन्तरअणुक प्रकार के हाइड्रोजन बन्ध पाए जाते हैं।

- हाइड्रोजन बन्ध की उपस्थिति के कारण ही भौतिक गुणधर्म जैसे गलनांक, क्वथनांक, विलेयता आदि को समझाया जा सकता है ।
- O-H बन्ध में ध्रुवण ही वह कारण है जिसके आधार पर ऐलकेहॉलों की दुर्बल अम्लीय प्रकृति को समझाया जा सकता है । प्राथमिक ऐल्कोहॉल, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉलों से अधिक अम्लीयता दर्शाते हैं ।
- ऐल्कोहॉलों की रासायनिक अभिक्रियाएँ प्रतिस्थापन, विलोपन, ऑक्सीकरण आदि हैं । इन क्रियाओं द्वारा कई प्रकार के यौगिक जैसे ऐस्टर, ईथर, ऐल्किल हैलाइड, ऐल्कीन ऐल्डिहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल आदि बनाए जा सकते हैं ।
- विभिन्न प्रकार के ऐल्कोहॉलों में भेद करने के लिए प्रयोगशाला में विक्टर मेयर परीक्षण और लूकास परीक्षण किए जाते हैं । इन परीक्षणों द्वारा भिन्न-भिन्न रंगों, अवक्षेपों या आविलता की प्राप्ति से ऐल्कोहॉलों के प्रकार के विषय में जानकारी मिलती है ।

3.11 शब्दावली (Glossary) :

प्राथमिक कार्बन : Primary Carbon वह कार्बन परमाणु जो एक कार्बन परमाणु से जुड़ा हो ।

द्वितीय कार्बन : Secondary Carbon वह कार्बन परमाणु जो दो अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़ा हो ।

तृतीय कार्बन : Tertiary Carbon वह कार्बन परमाणु जो तीन अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़ा हो ।

मार्कोनीकॉफ नियम : Markownikoff's Rule किसी असममित अभिकर्मक का असममित द्विआबन्ध पर योग इस प्रकार होता है कि अभिकर्मक का धन- विद्युत भाग द्विआबन्ध के उस कार्बन पर जुड़ता है जिस पर हाइड्रोजन प्रतिस्थापी अधिक होते हैं ।

फिशर ऐस्टरीकरण : Fischer esterification अम्लीय उत्प्रेरक (खनिज अम्ल) की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल और कार्बोक्सिलिक अम्ल की क्रिया द्वारा ऐस्टर का बनना ।

कार्बोकैटायन : Carbocation वह आयन जिसमें धनावेश कार्बन पर स्थित हो ।

द्वितय : Dimer वह यौगिक जो दो सर्वसम (identical) अणुओं के संयोग से बनता है ।

β-विलोपन : β elimination वह अभिक्रिया जहाँ द्विआबन्ध या त्रिआबन्ध का निर्माण करने के लिए उन परमाणुओं या समूहों का क्षय होता है, जो निकटवर्ती कार्बन पर स्थित हो ।

ईथर : Ether वह यौगिक जिसमें C-O-C इकाई हो ।

जल योजन : Hydration जल के तत्वों (H₂O) का बहु-आबन्ध पर योग ।

हाइड्रोजन बन्ध : Hydrogen Bond एक प्रकार का मन्द द्विध्रुव-द्विध्रुव आकर्षण बल जो किसी अणु के धन-विद्युती परमाणु के मध्य उपस्थित होता है ।

जल अपघटन : Hydrolysis जल से प्रेरित किसी बन्ध का विखण्डन ।

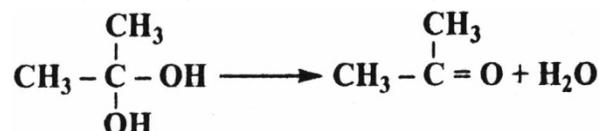
प्रेरणिक प्रभाव : Inductive Effect दो भिन्न-भिन्न विद्युतऋणता वाले परमाणु के मध्य बन्ध में उपस्थित स्थायी ध्रुवण ।

3.12 संदर्भ ग्रंथ (References) :

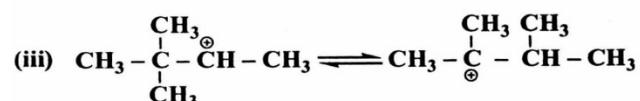
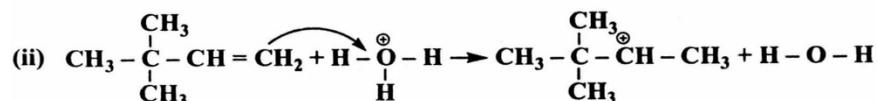
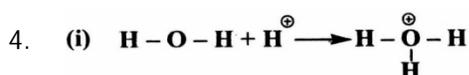
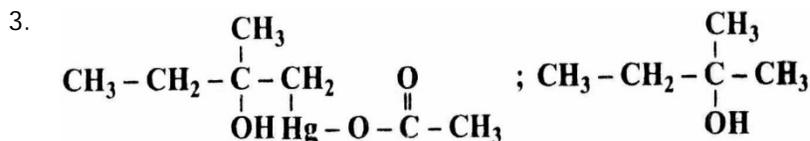
1. ऑर्गेनिके कैमिस्ट्री - मॉरिसन एण्ड बॉयड : प्रेंटिस हॉल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।
2. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री - फ्रांसिस ए. कैरी : टाटा मैकग्राहिल, नई दिल्ली ।
3. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री - पॉला युकानिस ब्रुइस : प्रेंटिस हॉल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

3.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

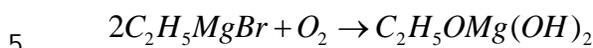
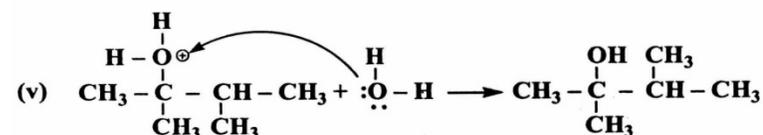
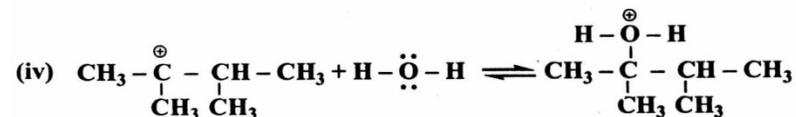
1. इस ऐल्कोहॉल में दो -OH समूह एक ही कार्बन पर उपस्थित होने के कारण, जल का निष्कासन हो जाता है । अभिक्रिया निम्न है -



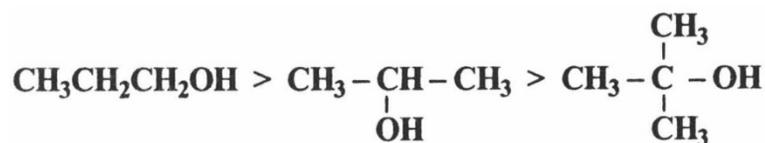
2.	रूढ़ नाम	व्युत्पन्न नाम	UPAC नाम
(i)	प्रोपिल ऐल्कोहॉल	ऐथिल कार्बिनाॅल	प्रोपेनाॅल
(ii)	आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल	डाइमेथिलकार्बिनाॅल	2- प्रोपेनाॅल



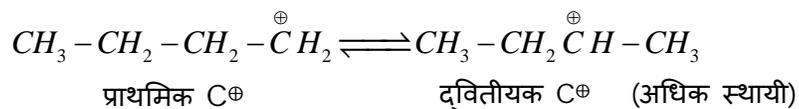
अधिक स्थायी 3° कार्बोकैटायन



6.



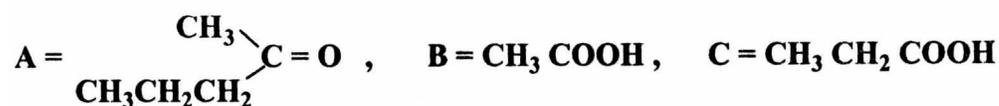
7. अभिक्रिया की क्रियाविधि से स्पष्ट है कि मध्यवर्ती द्वितीयक कार्बोकैटायन का स्थायित्व प्राथमिक कार्बोकैटायन से अधिक होता है। अतः यह पुनर्विन्यासित होकर 2-ब्यूटीन मुख्य उत्पाद बनता है।



8.



9.



3.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

- निम्न पर टिप्पणी लिखिए।
 - एल्कोहॉल की अम्लीय प्रवृत्ति
 - एल्कोहॉल में हाइड्रोजन बन्ध
 - एल्कोहॉल का निर्जलीकरण
 - एल्कोहॉल का ऐस्टरीकरण
- ऑक्सीमर्क्युरीकरण - विमर्क्युरीकरण से आप क्या समझते हैं ?
- विभिन्न ऑक्सीकारकों के साथ एल्कोहॉल के ऑक्सीकरण का अभिक्रिया सहित वर्णन करें।
- एल्कनैल और एल्केनॉन के अपचयन से एल्कोहॉल कैसे प्राप्त करेंगे? विस्तार से लिखिए।
- निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।
 - विक्टर मेयर परीक्षण
 - द्वितयीकरण
 - हैलोफॉर्म अभिक्रिया
 - एल्कीनों का हाइड्रोबोरीकरण

इकाई की रूपरेखा

- 4.0 उद्देश्य
 - 4.1 प्रस्तावना
 - 4.2 डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल
 - 4.2.1 नामकरण
 - 4.2.2 विरचन की विधियाँ
 - 4.2.3 विसिनल ग्लाइकॉल की रासायनिक अभिक्रियाएँ
 - 4.3 ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल
 - 4.3.1 नामकरण
 - 4.3.2 विरचन की विधियाँ
 - 4.3.3 भौतिक गुणधर्म
 - 4.3.4 रासायनिक अभिक्रियाएँ
 - 4.4 सारांश
 - 4.5 शब्दावली
 - 4.6 संदर्भ ग्रन्थ
 - 4.7 बोध प्रश्नों के उत्तर
 - 4.8 अभ्यासार्थ प्रश्न
-

4.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन से आपको डाइहाइड्रिक और ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों के विषय में निम्न बिन्दुओं पर जानकारी प्राप्त होगी । -

- नामकरण की प्रणाली
 - विरचन की सामान्य विधियाँ
 - रासायनिक अभिक्रियाएँ
-

4.1 प्रस्तावना (Introduction)

किसी यौगिक में दो हाइड्रॉक्सिल समूह होने पर उसे डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल (ग्लाइकॉल /डाइऑल) और तीन हाइड्रॉक्सिल समूह होने पर ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल (ट्राइऑल) कहते हैं । दोनों ही प्रकार के यौगिकों में हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होने के कारण ये ऐल्कोहॉलों की सामान्यतः सभी रासायनिक अभिक्रियाएँ देते हैं ।

4.2 डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल / ऐल्केनडाइऑल (Dihydric Alcohols/Alkanediols)

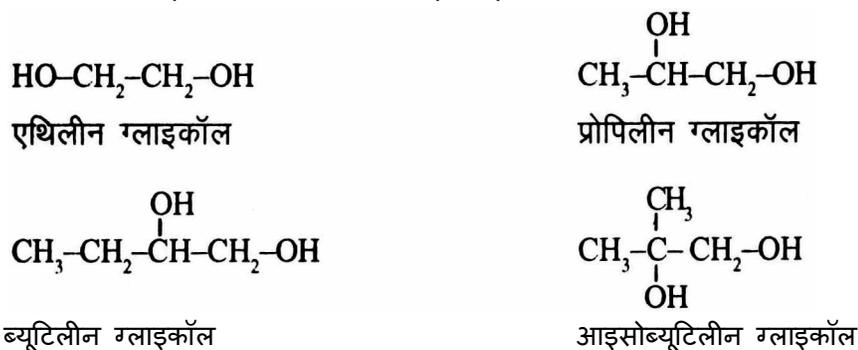
डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों के दोनो हाइड्रॉक्सिल समूहों की आपेक्षिक स्थितियों के आधार पर इन्हें 1,2- या α - ग्लाइकॉल, 1,3-या β -ग्लाइकॉल और 1,4-या γ -ग्लाइकॉल कहते हैं। α -ग्लाइकॉल को विसिनल ग्लाइकॉल भी कहते हैं। ये ऐल्केन के दो भिन्न भिन्न कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु के हाइड्रॉक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन से प्राप्त होते हैं।

4.2.1 नामकरण (Nomenclature)

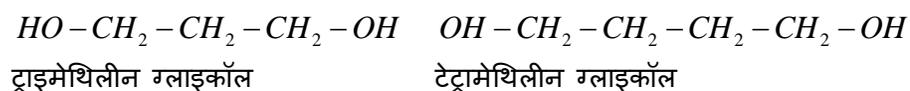
इन यौगिकों के नामकरण के लिए निम्न दो पद्धतियां प्रयुक्त होती हैं।

(क) सामान्य पद्धति (Common System)

जिस ऐल्कीन के हाइड्रॉक्सिलीकरण से 1,2-डाइऑल प्राप्त होते हैं, उसी ऐल्कीन के सामान्य नाम पर ऐल्कोहॉल का नाम आधारित होता है।

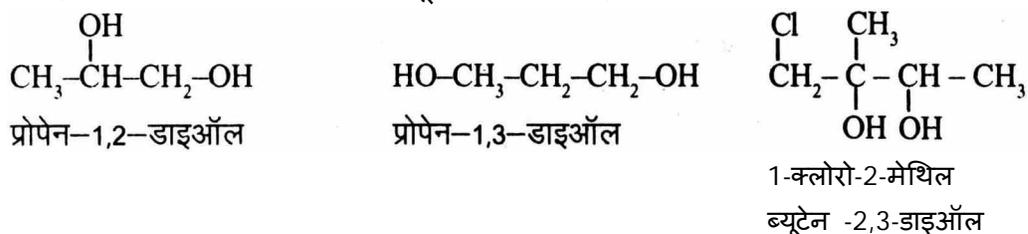


β -और γ - डाइऑल को पॉलीमैथिलीन $(-\text{CH}_2)_n$ ग्लाइकॉल नाम दिया जाता है।



(ख) UPAC पद्धति

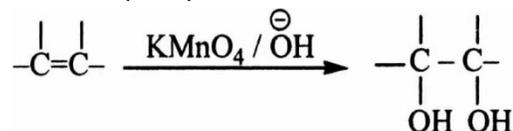
जिस ऐल्केन के हाइड्रॉक्सिलीकरण से डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं, उस हाइड्रॉकार्बन के नाम के साथ डाइऑल अनुलग्नित किया जाता है। हाइड्रॉक्सिल समूह की स्थिति को न्यूनतम अंक द्वारा प्रदर्शित कर डाइऑल के पहले पूर्वलग्नित किया जाता है। यौगिक में उपस्थित अन्य प्रतिस्थापियों वाले कार्बन परमाणु को न्यूनतम अंक द्वारा पूरे नाम के पहले अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में पूर्वलग्नित करते हैं।



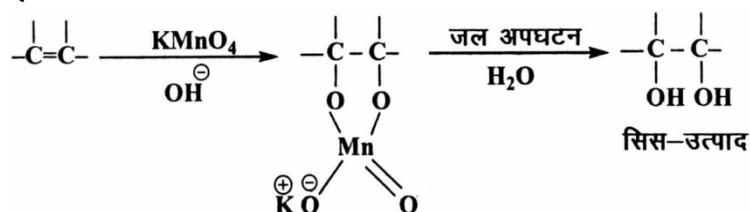
4.2.2 विरचन की विधियाँ (Methods of Preparation)

(क) ऐल्कीन का हाइड्रॉक्सिलीकरण (Hydroxylation of alkenes)

- (i) उदासीन या मन्द क्षारीय KMnO_4 विलयन (बेयर अभिकर्मक) की ऐल्कीन से क्रिया कराने पर विलयन का बैंगनी रंग उड़कर रंगहीन हो जाता है और 1,2-डाइऑल उत्पाद प्राप्त होता है।



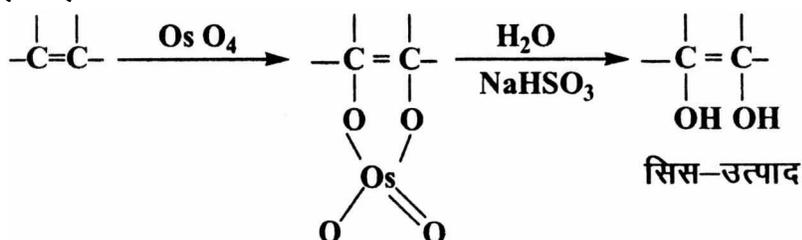
अभिक्रिया में चक्रीय मध्यवर्ती मैंगनेट ऐस्टर बनने के कारण जल अपघटन के उपरान्त सिस-डाइऑल बनते हैं।



सिस-उत्पाद

चक्रीय मैंगनेट ऐस्टर

- (ii) ऐल्कीन और ऑस्मियम टेट्राऑक्साइड (OsO_4) की क्रिया द्वारा भी सिस-1,2-डाइऑल प्राप्त होते हैं। इसमें भी चक्रीय मध्यवर्ती ऑस्मियम ऐस्टर की भागीदारी होती है।

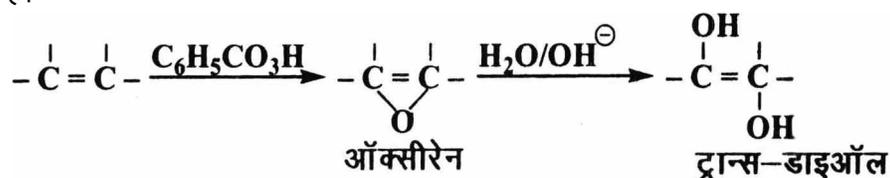


सिस-उत्पाद

चक्रीय ऑस्मियम ऐस्टर

यह अभिक्रिया त्रिविम विशिष्ट (Stereospecific) है।

- (iii) पर अम्लों (परबेन्जोइक अम्ल $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$, परफॉर्मिक अम्ल, HCO_3H) की अभिक्रिया ऐल्कीन से कराने पर ट्रांस-डाइऑल प्राप्त होते हैं। चक्रीय ऑक्सीरेन की भागीदारी होती है।

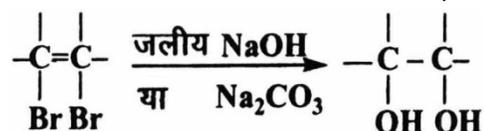


ऑक्सीरेन

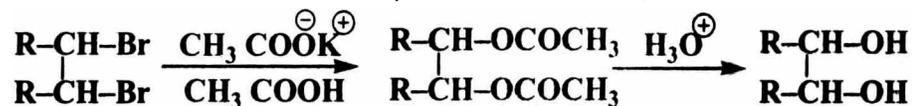
ट्रांस-डाइऑल

बोध प्रश्न 1 : सिस और ट्रांस-1,2-प्रोपेनडाइऑल प्राप्त करने के लिए किस ऐल्कीन का प्रयोग होगा ? पूर्ण अभिक्रिया लिखें।

(ख) 1,2-डाइहैलोएल्केन का जल-अपघटन जलीय NaOH या Na₂CO₃ के साथ 1,2-डाइहैलोएल्केन को उबालने पर जल-अपघटन के फलस्वरूप 1,2-डाइऑल प्राप्त होते हैं ।



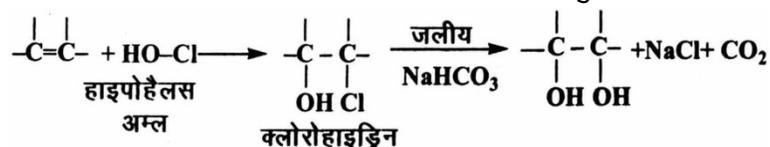
इस क्रिया में कुछ मात्रा में विनाइल हैलाइड सह-उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है । अतः डाइऑल उत्पाद की लब्धि में वृद्धि के लिए डाइ-हैलोएल्केन की क्रिया पोटेशियम ऐसीटेट व ग्लेशियल ऐसिटिक अम्ल से कराने पर डाइऐसीटेट बनाया जाता है ।



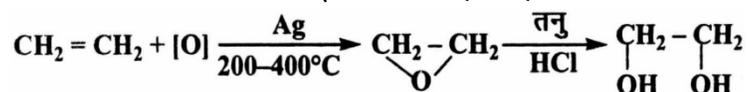
डाइऐसीटेट

इस डाइऐसीटेट का अम्लीय जल-अपघटन कराने पर डाइऑल बनता है ।

(ग) क्लोरोहाइड्रिन द्वारा-ऐथीन और हाइपोक्लोरोस अम्ल की क्रिया द्वारा क्लोरोहाइड्रिन प्राप्त होता है । जलीय सोडियम बाइकोर्बोनेट के साथ उबालने पर 1,2- डाइऑल प्राप्त होते हैं।



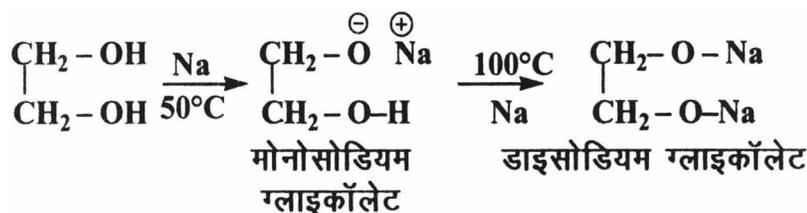
(घ) ऐथिलीन ऑक्साइड द्वारा- यह ऐथिलीन ग्लाइकॉल बनाने की औद्योगिक विधि है । इस विधि में ऐथिलीन (ऐथीन) और वायु के मिश्रण को उच्च दाब पर तप्त सिल्वर उत्प्रेरक से प्रवाहित किया जाता है । इससे प्राप्त ऐथिलीन ऑक्साइड का तनु HCl के साथ जल अपघटन कराने पर ऐथिलीन ग्लाइकॉल प्राप्त होता है ।



4.2.3 विसिनल ग्लाइकॉल की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of Vicinal glycols)

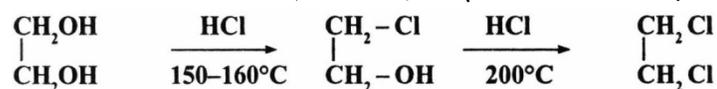
विसिनल ग्लाइकॉल का महत्वपूर्ण उदाहरण ऐथिलीन ग्लाइकॉल है । यह प्राथमिक ऐल्कोहॉल की सामान्यतया सभी रासायनिक अभिक्रियाएँ देता है । एक हाइड्रॉक्सिल समूह पर अभिक्रिया होने पर दूसरे -OH समूह की क्रियाशीलता प्रभावित होती है । यह निम्न अभिक्रियाओं से स्पष्ट है ।

(क) सोडियम के साथ क्रिया-कम ताप (50⁰C) पर एक हाइड्रॉक्सिल समूह के प्रतिस्थापन से मोनोसोडियम और ताप बढ़ाने पर (100⁰C) डाइसोडियम लवण प्राप्त होते हैं । दूसरी अभिक्रिया मन्द गति से होती है ।



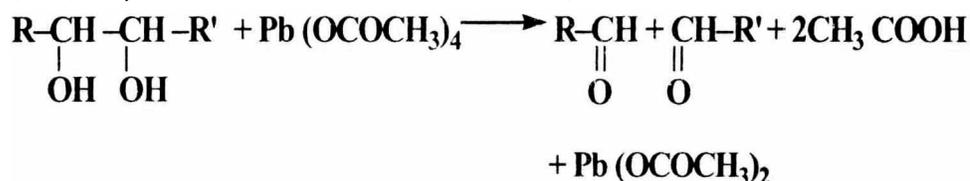
एक -OH समूह का ऋणविद्युती प्रेरणिक प्रभाव (-I effect) दूसरे -OH समूह की अम्लीय प्रकृति को बढ़ा देता है। अतः जब धातु से क्रिया कराते हैं, तब एक -OH समूह के अम्लीय हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन होकर मोनोसोडियम लवण बनता है। इस लवण का दूसरे -OH समूह की अम्लीयता पर प्रतिकूल प्रभाव पड़ता है। इस ऐल्कोक्साइड आयन का धनविद्युती प्रेरणिक प्रभाव (+I effect) होता है और दूसरे -OH समूह से हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन कठिन हो जाता है। इसी कारणवश दूसरी अभिक्रिया मन्द गति से होती है।

(ख) हाइड्रोजन हैलाइडों से क्रिया-यह अभिक्रिया भी दो चरणों में होती है। कम ताप पर 2-क्लोरोएथेनॉल और ताप बढ़ाने पर 1,2-डाइक्लोरोएथेन प्राप्त होते हैं।

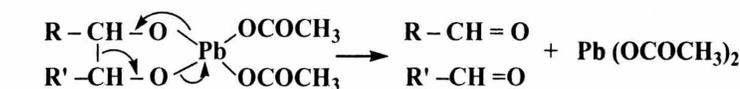
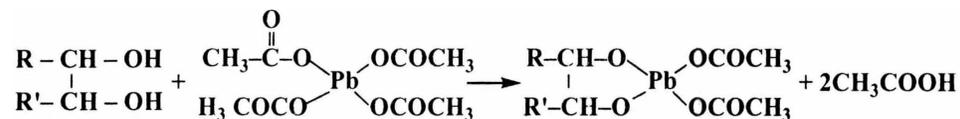


(ग) ऑक्सीकरण भिन्न-भिन्न ऑक्सीकारकों के साथ और अभिक्रिया की परिस्थिति पर निर्भर करता है कि क्या उत्पाद प्राप्त होगा। इस क्रिया द्वारा C-C बन्ध का विदलन (Cleavage) हो सकता है या यह बन्ध बिना किसी क्षति के सुरक्षित रहता है। यह निम्न अभिक्रियाओं से स्पष्ट है।

(i) C-C बन्ध विखण्डन के साथ ऑक्सीकरण-लैड टेट्राऐसीटेट या परआयोडिक अम्ल के साथ ऑक्सीकरण कराने पर ग्लाइकोल का विखण्डन हो जाता है और ऐल्डीहाइड उत्पाद प्राप्त होते हैं। इस क्रिया को ऑक्सीकारकीय विदलन कहते हैं।

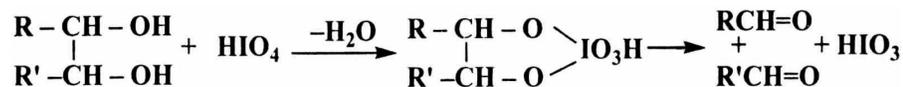


उपरोक्त अभिक्रिया से स्पष्ट है कि लैड टेट्राऐसीटेट से क्रिया के पश्चात यदि डाइऑल के प्रतिस्थापी R और R' एक ही समूह हैं तो दो मोल ऐल्डीहाइड के प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया की क्रिया विधि निम्न है -



पाँच सदस्यीय चक्रीय मध्यवर्ती

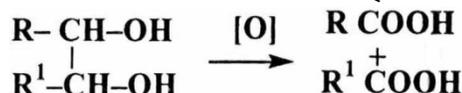
परआयोडिक अम्ल (HIO₄) के साथ अभिक्रिया निम्न प्रकार से होती है ।



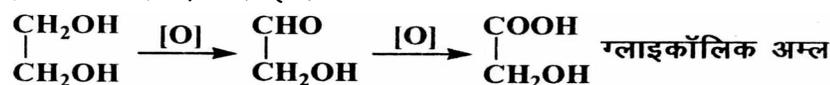
चक्रीय मध्यवर्ती

ये दोनों अभिक्रियाएँ किसी डाइऑल में -OH समूह की स्थिति बात करने में सहायक होती हैं क्योंकि क्रियाकारक डाइऑल के दो कार्बन जिन पर -OH उपस्थित होते हैं, उत्पाद के रूप में प्राप्त ऐल्डीहाइडों के कार्बोनिल कार्बन में परिवर्तित होते हैं ।

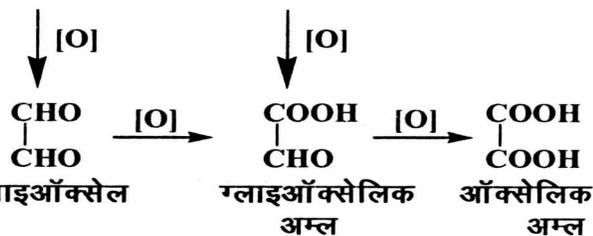
इन अभिकर्मकों के अतिरिक्त, अम्लीय / क्षारीय / उदासीन परमैंगनेट (KMnO₄) अथवा क्रोमिक (CrO₃/ CH₃COOH) अथवा अम्लीय पोटेशियम डाइक्रोमेट (K₂Cr₂O₇/H⁺) के साथ डाइऑल का ऑक्सीकरण कराने पर विखण्डन के पश्चात् अम्ल उत्पाद प्राप्त होते हैं ।



(ii) C-C बन्ध विखण्डन के बिना ऑक्सीकरण : दोनों -OH समूहों के चरणों में ऑक्सीकरण के कारण निम्न उत्पाद बनते हैं ।

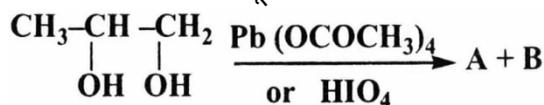


ग्लाइकॉलिक ऐल्डीहाइड

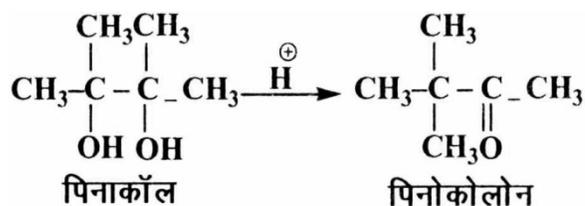


ये सभी उत्पाद सामान्य ऑक्सीकारकों, जैसे तनु HNO₃ क्षारीय KMnO₄ के साथ प्राप्त होते हैं ।

बोध प्रश्न 2 : निम्न अभिक्रिया को पूर्ण करें

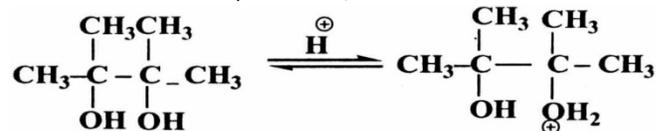


(घ) पिनाकॉल-पिनाकोलोन पुनर्विन्यास- विसिनल डाइऑल अम्ल के साथ क्रिया करके पुनर्विन्यासित उत्पाद ऐल्डीहाइड / कीटोन देते हैं । इस पुनर्विन्यास अभिक्रिया को पिनाकॉल- डाइऑल (पिनाकॉल) के पुनर्विन्यास से प्राप्त 3,3-डाइमेथिल ब्यूटेन-2-ओन (पिनोकोलोन) है ।

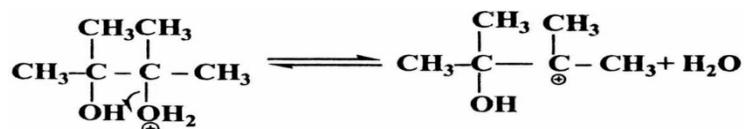


क्रियाविधि : यह अन्तरा-अणुक पुनर्विन्यास अभिक्रिया निम्न पदों में होती है -

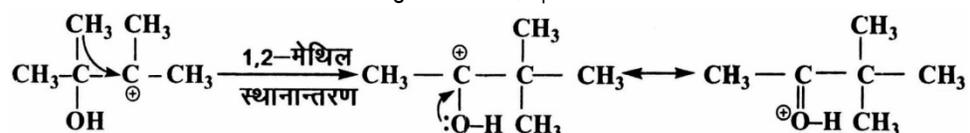
(i) सर्वप्रथम अम्ल से हाइड्रॉक्सिल समूह प्रोटॉनीकृत होता है ।



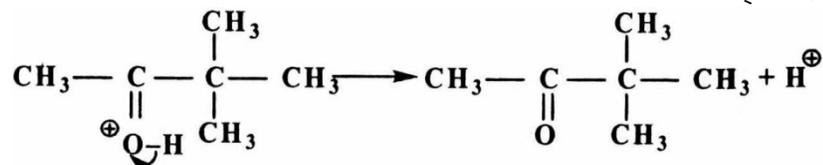
(ii) प्रोटॉनीकृत पिनाकॉल से एक मोल जल के निष्कासन के फलस्वरूप कार्बोकेटायन का निर्माण होता है ।



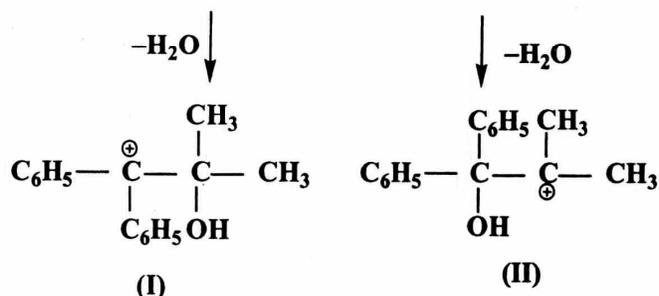
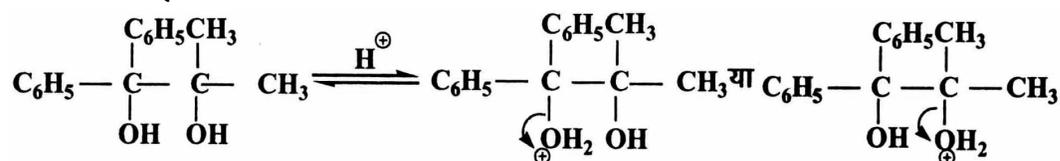
(iii) कार्बोकेटायन में मेथिल समूह के 1,2-स्थानान्तरण (1,2-migration) से धन आवेश सन्निकट कार्बन पर आ जाता है । इस प्रकार के मेथिल समूह स्थानान्तरण से अधिक स्थायी कार्बोकेटायन बनता है क्योंकि इस कार्बन पर उपस्थित हाइड्रॉक्सिल समूह का ऑक्सीजन आवेश को विस्थानीकृत करता है ।



(iv) अन्तिम पद में उदासीन उत्पाद कीटोन का निर्माण प्रोटॉन के निष्कासन द्वारा होता है ।

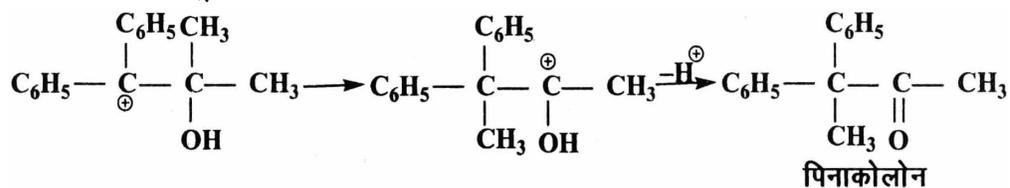


जिन डाइऑल में असममित प्रतिस्थापी (जैसे CH_3 और C_6H_5) हों, तब उस कार्बन पर धनावेश आता है जिससे वह अधिक स्थायी कार्बोकेटायन बनाये । निम्न उदाहरण से यह अधिक स्पष्ट होगा ।

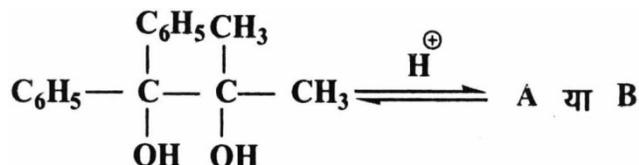


संरचना (II) की तुलना में संरचना (I) अधिक स्थायी है क्योंकि इसमें धनावेशित कार्बन पर फेनिल वलय उपस्थित है जो इस आवेश को विस्थानीकृत करती है जबकि संरचना (II) में

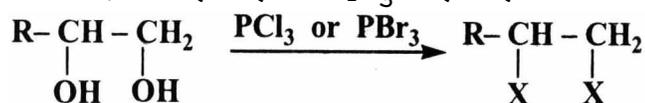
ऐसा नहीं है। इसी कारणवश मेथिल समूह का 1,2-स्थानान्तरण होता है और अन्तिम उत्पाद 3,3-डाइफेनिल ब्यूटेन -2-ओन प्राप्त होता है।



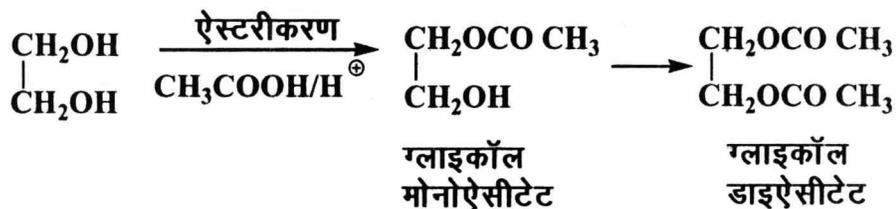
बोध प्रश्न 3 : निम्न अभिक्रिया से क्या उत्पाद बनेगा? दोनों संभव अभिक्रियाओं में बनने वाले कार्बोकैटायन की संरचना लिखें



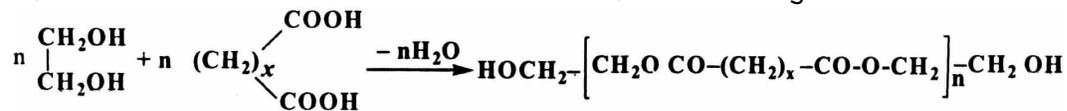
(च) फॉस्फोरस हैलाइड के साथ अभिक्रिया - विसिनल डाइऑल फॉस्फोरस ट्राईहैलाइड के साथ क्रिया कर विसिनल डाइहैलाइड बनाते हैं। यदि PI_3 के साथ अभिक्रिया कराते हैं तो ऐल्कीन उत्पाद प्राप्त होता है और I_2 मुक्त होती है।



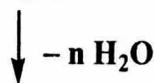
(छ) कार्बोक्सिलिक अम्ल के साथ अभिक्रियो- दो-OH समूह होने के कारण मोनो और डाइएस्टर उत्पाद मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल से अभिक्रिया से प्राप्त होते हैं।



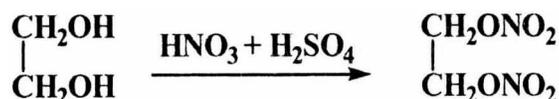
डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल के साथ अभिक्रिया कराने पर डाइऑल संघनन बहुलक बनाते हैं।



इस अभिक्रिया का उपयोग कर पॉलीमर (बहुलक) टेरिलीन (टेरीन या डेक्रॉन) बनाया जाता है।

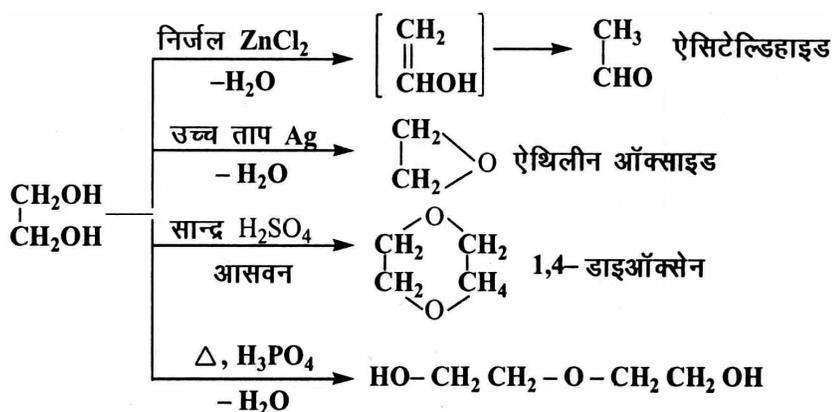


खनिज अम्लों के मिश्रण (सान्द्र H_2SO_4 + सान्द्र HNO_3) के साथ डाइऑल निम्न अभिक्रिया देते हैं -



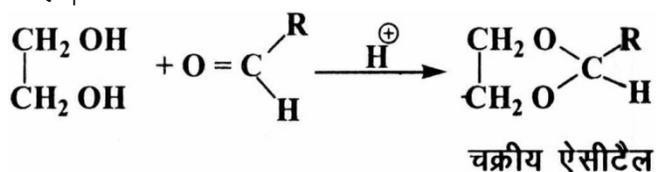
ग्लाइकॉल डाइनाइट्रेट (विस्फोटक)

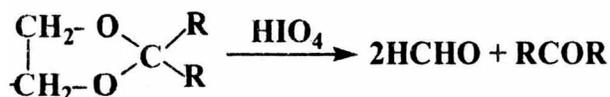
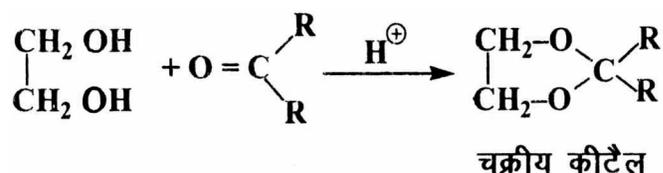
(ज) निर्जलीकरण - विभिन्न अभिक्रिया परिस्थितियों में विभिन्न उत्पाद निम्न प्रकार प्राप्त होते हैं -



1,4-डाइऑक्सेन का औद्योगिक विलायक के रूप में प्रयोग होता है। पॉलीऐथिलीन ग्लाइकॉल का राल (रेसिन), गोंद (gum) और सेल्यूलोज के विलायक के रूप में प्रयोग किया जाता है।

(झ) ऐल्डीहाइड और कीटोन के साथ अभिक्रिया-इस अभिक्रिया द्वारा चक्रीय ऐसीटैल और कीटैल प्राप्त होते हैं। इसका उपयोग कार्बोनिल समूह के रक्षण (protection) में किया जाता है क्योंकि यौगिकों की HIO_4 से क्रिया करवा कर कार्बोनिल समूह को आसानी से पुनः प्राप्त किया जा सकता है।



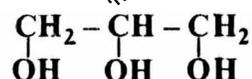


4.3 ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल (Trihydric Alcohol)

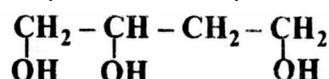
इस प्रकार के ऐल्कोहॉल में तीन भिन्न-भिन्न कार्बन परमाणुओं पर तीन हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होते हैं। इस श्रेणी का सबसे सरल और महत्वपूर्ण यौगिक प्रोपेन-1,2,3-ट्राऑल है जिसका सामान्य नाम ग्लिसरॉल है।

4.3.1 नामकरण (Nomenclature)

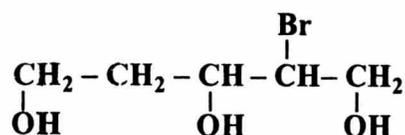
IUPAC पद्धति के अनुसार इस श्रेणी के यौगिकों का नाम उस हाइड्रोकार्बन के, जिसके हाइड्रॉक्सिलीकरण से यह प्राप्त होता है, के नाम के आगे ट्राइऑल लिखाकर करते हैं। अतः इन्हें ऐल्केन ट्राइऑल भी कहते हैं। प्रतिस्थापियों और हाइड्रॉक्सिल समूह की उपस्थिति को अंको से इंगित करते हैं। प्रतिस्थापी की स्थिति को पूर्ण नाम के पहले अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में व -OH समूह की स्थिति को ट्राइऑल के पहले लिखा जाता है।



प्रोपेन-1,2,3-ट्राइऑल
(ग्लिसरॉल)



ब्यूटेन-1,2,4-ट्राइऑल (सही)
ब्यूटेन-1,3,4-ट्राइऑल (गलत)



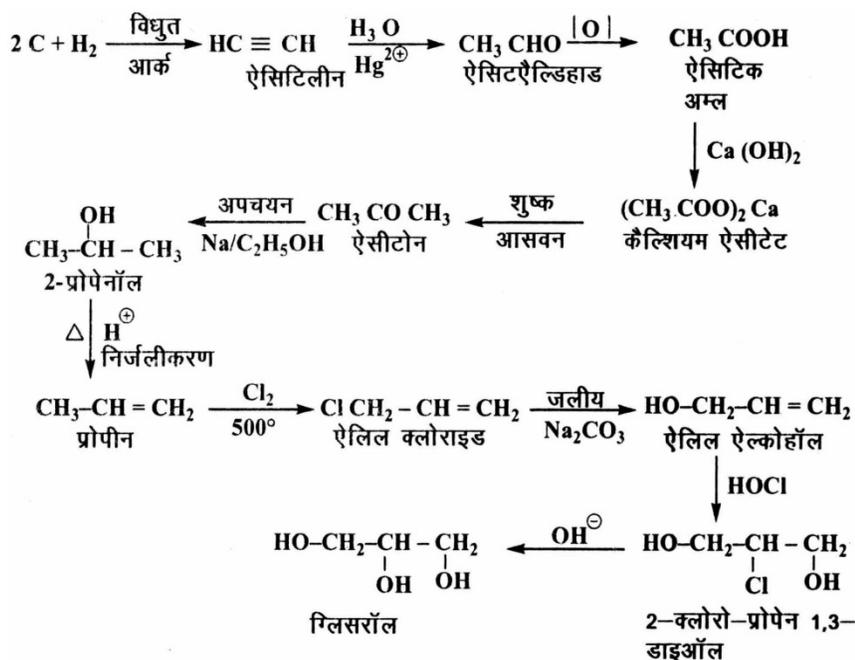
2-ब्रोमो पेन्टेन-1,3,5- ट्राइऑल (सही)

4-ब्रोमो पेन्टेन-1,3,5- ट्राइऑल (गलत)

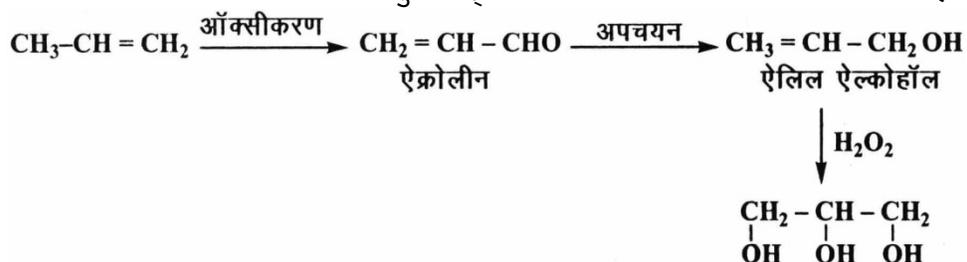
4.3.2 विरचन की विधियाँ (Methods of Preparation)

(क) प्रोपीन द्वारा - औद्योगिक उत्पादन के लिए आजकल इस विधि का प्रयोग किया जाता है। प्रोपीन को कार्बन और हाइड्रोजन तत्वों से या पेट्रोलियम के भंजन (Cracking) से प्राप्त करते हैं। हाइड्रोजन गैस व कार्बन इलेक्ट्रोडों में विद्युत प्रवाहित करने पर वे ऐसिटिलीन बनाते हैं। इसका जल योजन कराने पर ऐसिटैल्डीहाइड बनता है जिसके ऑक्सीकरण से ऐसिटिक अम्ल प्राप्त होता है। इस अम्ल का कैल्शियम लवण बनाकर शुष्क आसवन (dry distillation) करने पर ऐसीटोन बनता है जिसे अपचयित और निर्जलीकृत कर प्रोपीन

प्राप्त होती है। तत्वों से प्रोपीन और उससे ग्लिसरॉल प्राप्त करने की अभिक्रियाएँ निम्न हैं-

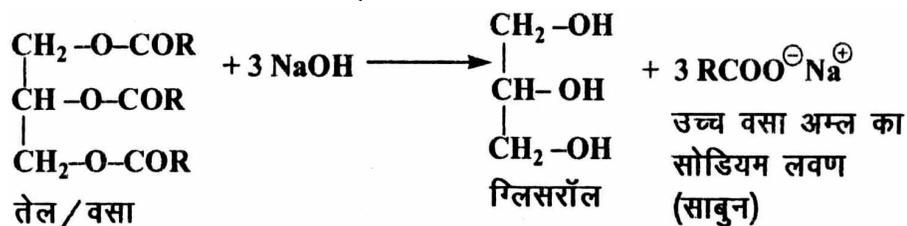


प्रोपीन की निम्न अभिक्रियाओं के अनुक्रम द्वारा भी ग्लिसरॉल प्राप्त किया जा सकता है।



(ख) तेल और वसा (Oils and fats) :

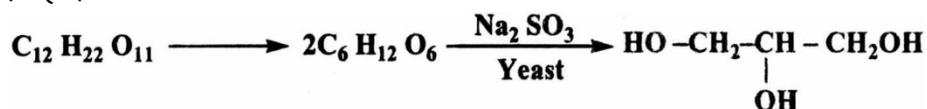
वसा अम्लों (Fatty acids) के ग्लिसरॉल के ऐस्टरीकरण से प्राप्त ट्राइ ऐस्टरों से तेल और वसा बनते हैं। तेल या वसा में अधिकतर उच्च वसा अम्ल, जैसे स्टीयरिक अम्ल (stearic acid) $C_{17}H_{35}COOH$; पामिटिक अम्ल (Palmitic acid), $C_{15}H_{31}COOH$; या ओलिइक अम्ल (Oleic acid), $C_{17}H_{33}COOH$, ग्लिसरॉल के साथ ऐस्टर बनाते हैं। इन ट्राइऐस्टरों को ट्राइग्लिसराइड भी कहते हैं। अतः जब तेल / वसा का क्षार के साथ जल-अपघटन कराते हैं तब ग्लिसरॉल प्राप्त होता है। यह क्रिया साबुनीकरण (Saponification) साबुन के उत्पादन में प्रयोग की जाती है।



मुख्य उत्पाद साबुन के साथ ग्लिसरॉल उपोत्पाद के रूप में प्राप्त होता है ।

साबुन बनने के बाद जो द्रव प्राप्त होता है, उसे शेष लाई (Spent Lye) कहते हैं और इसमें लगभग 5% ग्लिसरॉल होता है । इस द्रव का निर्वात (Vacuum) में सान्द्रण करने के पश्चात् जन्तु या सक्रियत काष्ठकोयले से अवरंजित करते हैं । बचे हुए द्रव का अतितप्त भाप (Superheated Steam) के साथ आसवन, कम दाब पर प्रभाजी आसवन आदि द्वारा शुद्ध ग्लिसरॉल (95-98%) प्राप्त करते हैं ।

(ग) शर्करा द्वारा : शर्करा के किण्वन से ऐथेनॉल प्राप्त करने की क्रिया में ग्लिसरॉल उपोत्पाद के रूप में प्राप्त होता है । ग्लिसरॉल की लब्धि में वृद्धि करने के लिए क्रिया के अन्त में सोडियम सल्फाइड मिलाया जाता है । उपोत्पाद ग्लिसरॉल को प्रभाजी आसवन द्वारा अलग किया जाता है ।



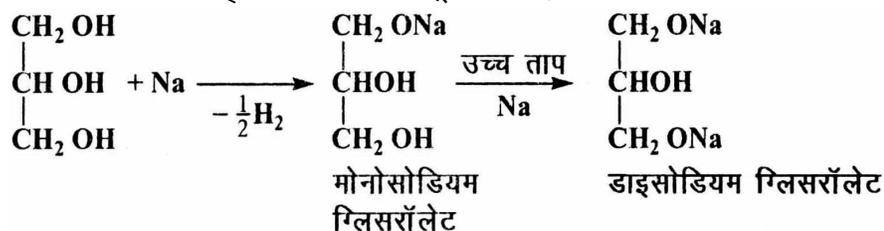
4.3.3 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

यह रंगहीन, गंधहीन, श्यान द्रव है । यह स्वाद में मीठा होता है और जल में विलेय किन्तु बेन्जीन, क्लोरोफॉर्म, ईथर आदि विलायकों में अविलेय होता है । इसका क्वथनॉक 290⁰ है और इस ताप पर वियोजन हो जाता है । यह जल से भारी है और इसका आपेक्षिक घनत्व 20⁰C ताप पर 1.26 है ।

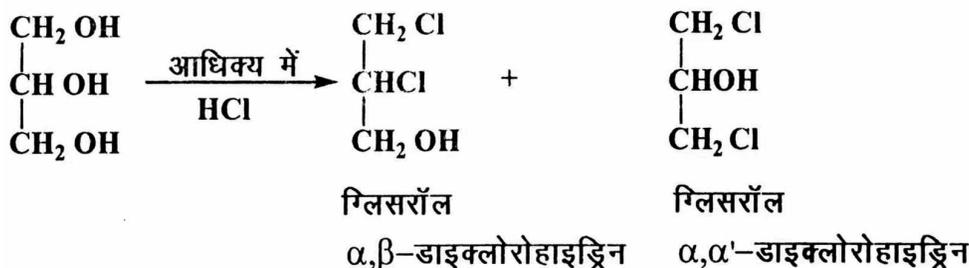
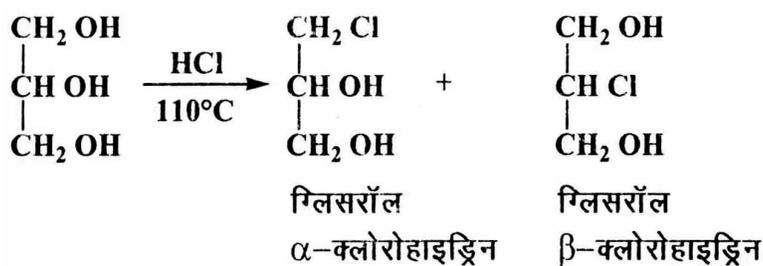
4.3.4 रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical Reactions)

ग्लिसरॉल में एक द्वितीयक और दो प्राथमिक हाइड्रॉक्सिलिक समूहों की उपस्थिति के कारण यह दोनों प्रकार के ऐल्कोहॉलों की अभिक्रियाएँ दर्शाता है । कुछ मुख्य अभिक्रियाएँ निम्न हैं -

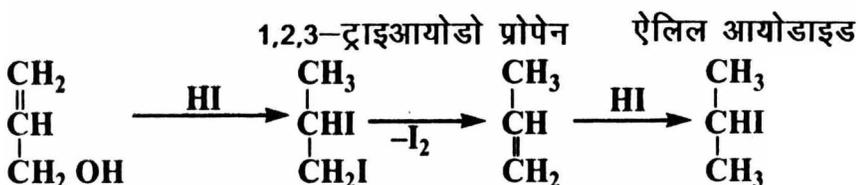
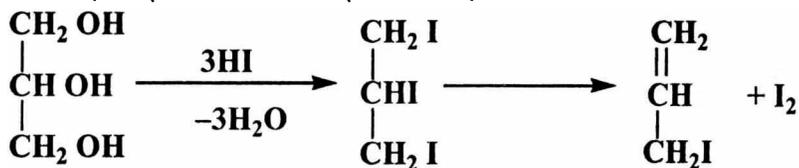
(क) अम्लीय प्रकृति : धात्विक Na ग्लिसरॉल के दोनों प्राथमिक -OH समूहों से हाइड्रोजन को प्रतिस्थापित कर क्रमशः डाइसोडियम लवण बनाता है । प्रथम समूह की अभिक्रिया आसानी से कमरे के ताप पर हो जाती है परन्तु दूसरे समूह की क्रिया के लिए उच्च ताप की आवश्यकता होती है । द्वितीयक -OH समूह की कोई अभिक्रिया नहीं होती है ।



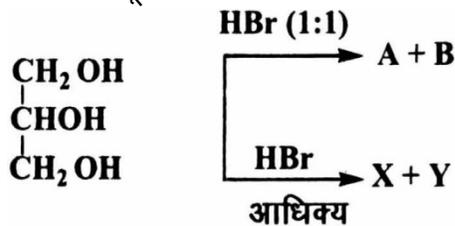
(ब) हैलोजन अम्लों के साथ क्रिया - 1:1 के मोलर अनुपात में HCl और ग्लिसरॉल की क्रिया से दो प्रकार के मोनोक्लोरो उत्पाद बनते हैं । अधिक अनुपात में HCl गैस के साथ अभिक्रिया कराने पर दो प्रकार के डाइक्लोरो उत्पाद प्राप्त होते हैं ।



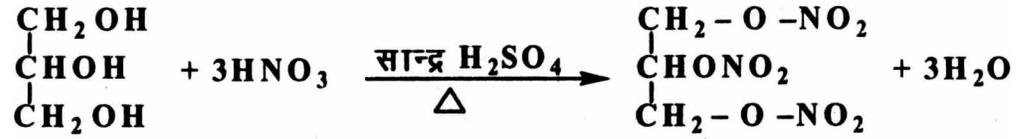
HBr के साथ क्रिया HCl के साथ क्रिया के समान ही होती है और मोनोब्रोमो और डाइब्रोमो उत्पाद प्राप्त होते हैं । HI के साथ क्रिया द्वारा ऐलिल आयोडाइड प्राप्त होता है । HI के अधिक्य में यह आइसोप्रिपिल आयोडाइड बनाता है ।



बोध प्रश्न 4 : अभिक्रिया पूर्ण करें-



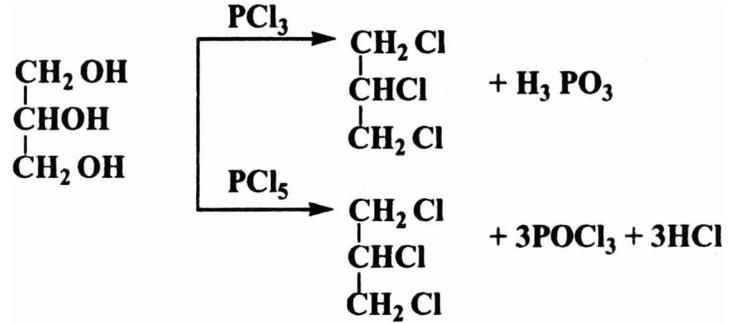
(ग) सान्द्र नाइट्रिक अम्ल के साथ क्रिया - सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में और नाइट्रिक अम्ल की क्रिया द्वारा ट्राइनाइट्रो ग्लिसरीन प्राप्त होता है । इसे नोबल ऑयल भी कहते हैं । यह विस्फोटक द्रव डायनामाइट बनाने में काम आता है । इसे लकड़ी की लुगदी पर अधिशोषित करते हैं । जब ठोस अमोनियम नाइट्रेट इसमें मिलाया जाता है, तब डायनामाइट बनता है ।



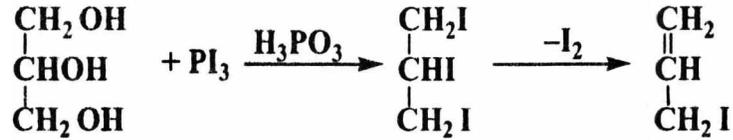
ट्राइनाइट्रो ग्लिसरीन

ट्राइनाइट्रो ग्लिसरीन को सेल्यूलोस नाइट्रेट के साथ मिलाने पर विस्फोटक जिलेटिन बनाते । धूमहीन कोरडाइट बनाने के लिए नाइट्रो ग्लिसरीन के साथ सेल्यूलोस और वैसलीन मिलाया जाता है ।

(घ) फॉस्फोरस हैलाइडों के साथ क्रिया-फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड और पेंटाक्लोराइड, दोनों के साथ क्रिया कराने पर ग्लिसरॉल से 1,2,3- ट्राइक्लोरोप्रोपेन प्राप्त होता है ।

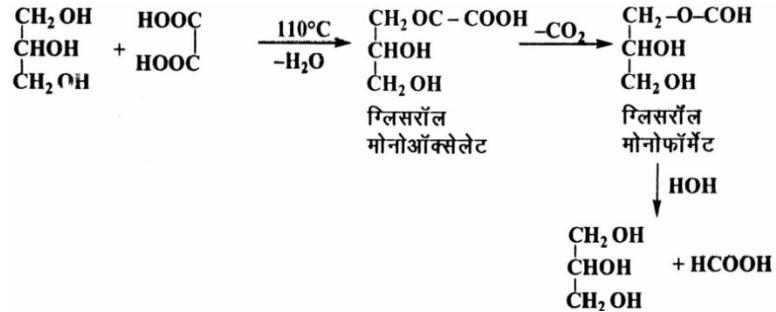


फॉस्फोरस ट्राइब्रोमाइड से 1,2,3- ट्राइब्रोमोप्रोपेन प्राप्त होता है किन्तु फॉस्फोरस ट्राइआयोडाइड की क्रिया से I_2 के निष्कासन के कारण ऐलिल आयोडाइड बनता है ।

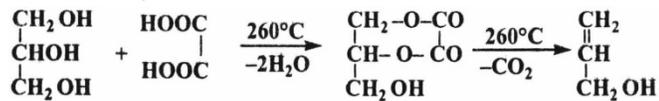


बोध प्रश्न 5 : ग्लिसरॉल से ऐलिल आयोडाइड कैसे प्राप्त करेंगे ?

(च) ऑक्सेलिक अम्ल के साथ क्रिया - ग्लिसरॉल की ऑक्सेलिक अम्ल से निम्न क्रिया द्वारा फॉर्मिक अम्ल बनता है ।

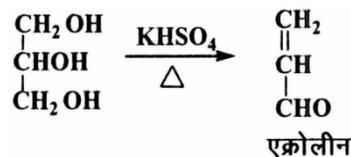


ताप में और अधिक वृद्धि करने पर (260°C) ऐलिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है ।



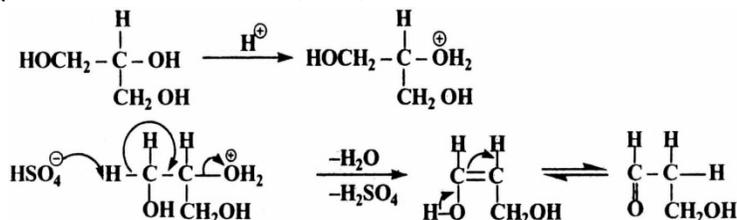
ग्लिसरॉल डाइऑक्सेलेट

(छ) निर्जलीकरण : ग्लिसरॉल की क्रिया निर्जल पोटेशियम हाइड्रोजन सल्फेट या $ZnCl_2$ या P_2O_5 या सान्द्र H_2SO_4 से कराने पर दो मोल जल के निष्कासन से ऐक्रोलीन प्राप्त होता है ।

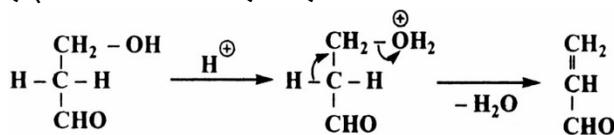


इस क्रिया की क्रियाविधि निम्न है -

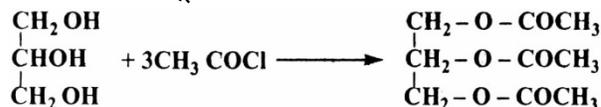
(i) द्वितीयक -OH समूह के प्रोटॉनीकरण के उपरान्त जल के निष्कासन द्वारा संतृप्त 3-हाइड्रॉक्सी प्रोपेनॉल का निर्माण होता है ।



(ii) 3-हाइड्रॉक्सी प्रोपेनॉल से एक मोल जल का और निष्कासन निम्न प्रकार होकर असंतृप्त ऐल्डीहाइड ऐक्रोलीन प्राप्त होता है ।

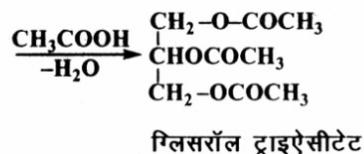
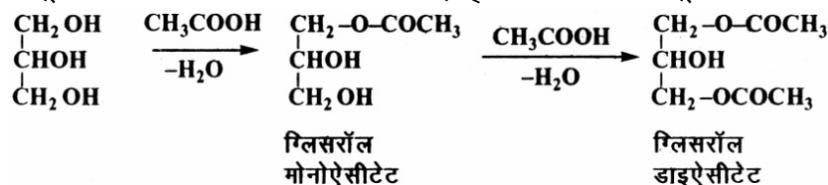


(ज) ऐसिटिलीकरण - ऐसिटिक एनहाइड्राइड या ऐसिटिल क्लोराइड से ग्लिसरॉल के क्रिया कराने पर तीनों -OH समूहों का ऐसिटिलीकरण हो जाता है ।

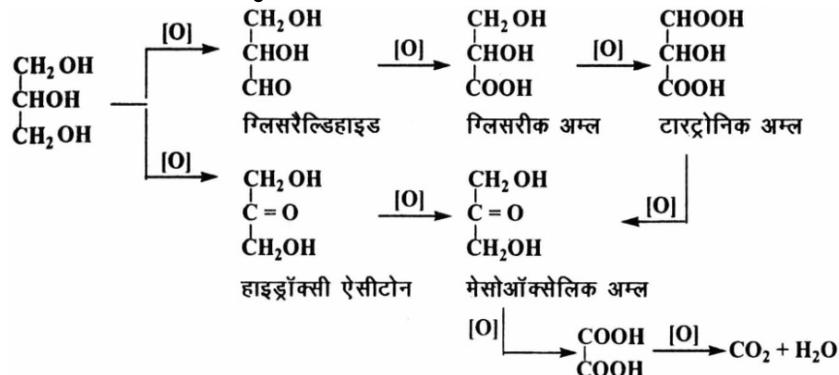


ग्लिसरॉल ट्राइऐसीटेट

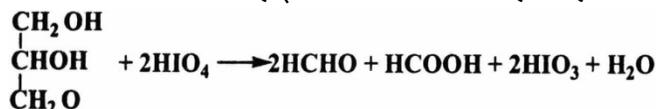
(झ) ऐस्टरीकरण - मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ क्रिया के उत्पाद (मोनो / डाइ / ट्राइऐस्टर) का बनना ताप और अम्ल की मात्रा पर निर्भर करता है । प्राथमिक -OH समूहों के क्रमशः ऐस्टरीकरण के पश्चात् द्वितीयक -OH समूह अभिक्रिया करता है ।



- (ट) ऑक्सीकरण : ग्लिसरॉल में प्राथमिक और द्वितीयक -OH समूहों की उपस्थिति के कारण विभिन्न प्रकार के ऑक्सीकृत प्राप्त होते हैं। ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ निम्न हैं-ऑक्सीकारकों की प्रकृति पर भी उत्पाद का प्रकार निर्भर करता है।



- (i) तनु HNO_3 से ऑक्सीकरण कराने पर ग्लिसरिक अम्ल व टारट्रोनिक प्राप्त होते हैं।
(ii) सान्द्र HNO_3 के साथ मुख्य उत्पाद ग्लिसरिक अम्ल बनता है।
(iii) अम्लीय पोटेशियम परमैंगनेट के साथ ऑक्सेलिक अम्ल और कार्बनडाई ऑक्साइड प्राप्त होते हैं।
(iv) बिस्मथ नाइट्रेट के साथ मेसोऑक्सेलिक अम्ल प्राप्त होता है।
(v) ब्रोमीन जल, फेंटन अभिकर्मक ($\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) या सोडियम के साथ ऑक्सीकरण से ग्लिसरैल्डिहाइड और हाइड्रॉक्सी ऐसीटोन का मिश्रण (1:1) प्राप्त होता है। इस मिश्रण को ग्लिसरोज कहते हैं।
(vi) परआयोडिक अम्ल के साथ ऑक्सीकरण कराने पर ऑक्सीकारकीय विदलन के फलस्वरूप फॉर्मिक अम्ल और फॉर्मैल्डिहाइड का मिश्रण प्राप्त होता है।



4.4 सारांश (Summary)

- ऐल्कोहॉल में यदि दो हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होते हैं तो ऐसे ऐल्कोहॉल को डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल कहते हैं।
- ऐल्कोहॉल में तीन हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित होने पर उसे ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल कहते हैं। ग्लिसरॉल इसका सरलतम उदाहरण है।
- IUPAC पद्धति इन ऐल्कोहॉलों के नामकरण के लिए सर्वाधिक उपयुक्त है।
- विभिन्न विधियों से ऐल्कीनों के हाइड्रॉक्सिलीकरण, डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल के जल अपघटन, हाइपोक्लोरस अम्ल की ऐल्कीन पर क्रिया द्वारा डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों को बनाया जाता है।
- विसिनल ऐल्कोहॉलों का सरलतम एवं उत्तम उदाहरण ऐथिलीन ग्लाइकॉल है।
- ऐथिलीन ग्लाइकॉल प्राथमिक ऐल्कोहॉलों की सभी अभिक्रियाएँ दर्शाता है। यह अम्लीयता प्रदर्शित करता है।

- ऐथिलीन ग्लाइकॉल की ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ दो प्रकार से होती हैं। ऑक्सीकारकीय विदलन और जहाँ विदलन नहीं होता है। अतः अभिकारकों की प्रकृति पर ऑक्सीकृत उत्पाद का प्रकार निर्भर करता है।
- लैड टेट्रोऐसीटेट, $Pb(OCHOCH_3)_4$ और परआयोडिक अम्ल, HIO_4 द्वारा विसिनल ग्लाइकॉल की कार्बन श्रृंखला टूट जाती है और ऑक्सीकृत उत्पाद ऐल्डीहाइड / कीटोन की प्राप्ति होती है।
- तनु नाइट्रिक अम्ल आदि के साथ ऑक्सीकरण कराने पर कार्बन श्रृंखला सुरक्षित रहती है और दोनों प्राथमिक -OH समूहों का चरणों में ऑक्सीकरण होने के कारण विभिन्न प्रकार के उत्पाद बनाए जा सकते हैं।
- पिनाकॉल की अम्ल के साथ क्रिया कराने पर पुनर्विन्यासित उत्पाद पिनाकोलोन प्राप्त होता है। यह बहुपदीय अभिक्रिया बहुत महत्वपूर्ण होती है।
- कार्बोनिल यौगिकों के साथ अभिक्रिया द्वारा चक्रीय ऐसीटैल और कीटैल बनते हैं जो कार्बनिक यौगिकों के लिए बहुत महत्वपूर्ण हैं। इस अभिक्रिया द्वारा कार्बोनिल समूह का रक्षण होता है।
- ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का सरलतम यौगिक ग्लिसरॉल का औद्योगिक उत्पादन तेल और वसा से किया जाता है।
- ग्लिसरॉल को प्रोपीन की विभिन्न अभिक्रियाओं द्वारा बनाया जाता है।
- ग्लिसरॉल के दोनों प्राथमिक -OH समूह क्रमशः मोनो और डाइसोडियम लवण बनाते हैं द्वितीयक -OH समूह सोडियम धातु से कोई क्रिया नहीं करता है।
- HCl और HBr के साथ ग्लिसरॉल क्लोरोहाइड्रीन बनाता है जबकि HI के साथ आयोडीन निष्कासन से असंतृप्त आयोडाइड बनता है।
- सान्द्र HNO_3 के साथ अभिक्रिया द्वारा नाइट्रोग्लिसरीन प्राप्त होता है जो विस्फोटक बनाने के काम आता है।
- निर्जलीकरण द्वारा ग्लिसरॉल से ऐक्रोलीन प्राप्त होता है।
- विभिन्न ऑक्सीकारकों के साथ भिन्न-भिन्न ऑक्सीकृत उत्पाद प्राप्त होते हैं।

4.5 शब्दावली (Glossary)

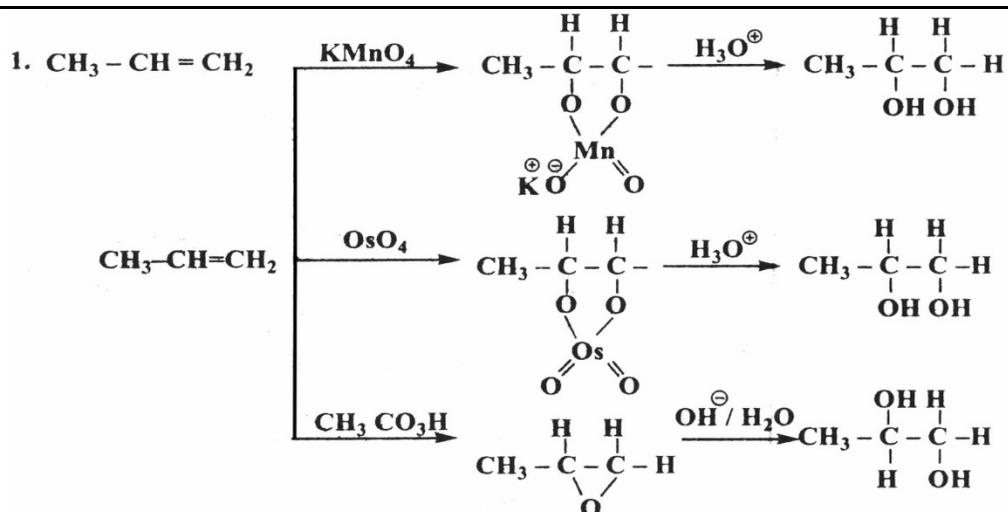
त्रिविम	: Stereospecific
विशिष्ट	
ऐसीटैली:	: Acetal किसी ऐल्डिहाइड की ऐल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद।
सिस-डाइऑल	: Cis-diol, जिस डाइऑल में दोनों हाइड्रॉक्सिल समूह C-C आबन्ध के एक ही ओर हों।
ट्रान्स-डाइऑल	: Trans-diol, जिस डाइऑल में दोनों हाइड्रॉक्सिल समूह C-C आबन्ध के सापेक्ष विपरीत हों।
विस्थानीकरण	: Vicinal, जब दो प्रतिस्थापी दो सन्निकट कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित हों।
बहु लीकरण	: Delocalization, एक इलेक्ट्रॉन की एक से अधिक परमाणु के साथ सहभागिता।

विसिनल : Polymerisation, एक से अधिक अणुओं से मिलकर उच्च अणुभार वाले यौगिक का बनना ।

4.6 संदर्भ ग्रन्थ

1. ऑर्गेनिक केमिस्ट्री मॉरीसन एवं बॉयड, प्रैटिस हॉल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली
2. ऑर्गेनिक केमिस्ट्री फिनार, वोल्यूम- ।

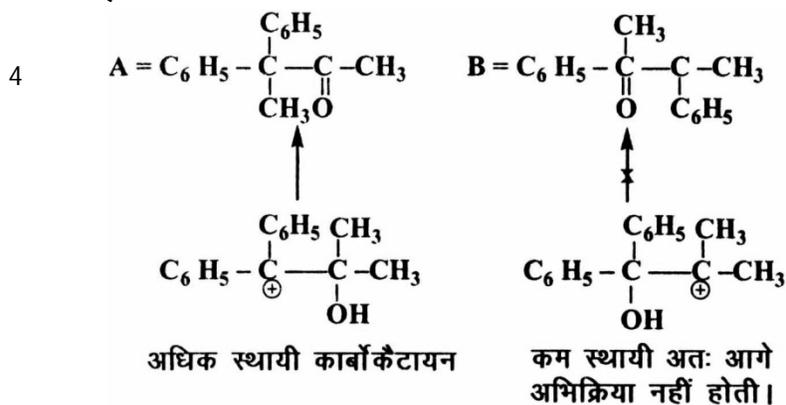
4.7 बोध प्रश्नों के उत्तर

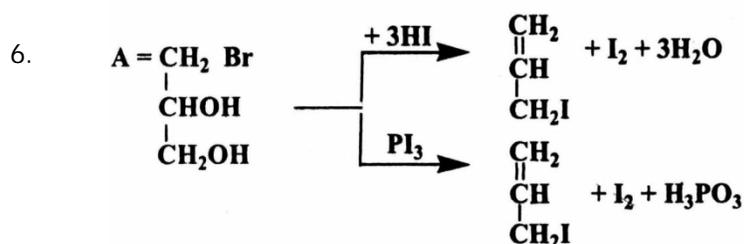
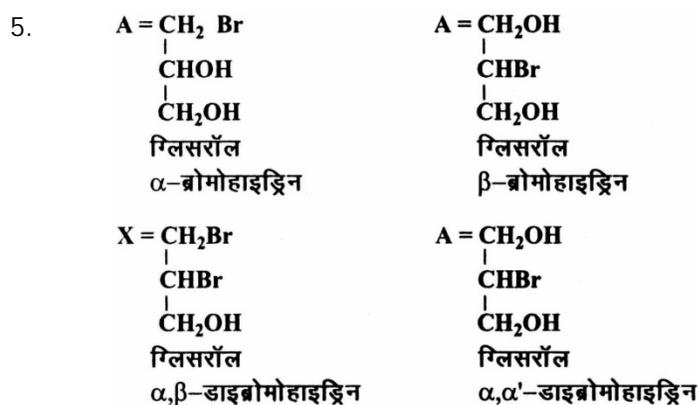


2. यह ऑक्सीकरण विदलन अभिक्रिया है ।



3. पिनाकॉल - पिनाकोलोन पुनर्विन्यास में बनने वाले दो संभव मध्यवर्ती व उत्पाद निम्न हैं-





4.8 अभ्यासार्थ प्रश्न :

- एथिलीन ग्लाइकॉल के ऑक्सीकरण द्वारा प्राप्त सभी उत्पादों के नाम व संरचना दीजिए।
- निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए-
 - पिनाकॉल - पिनेकोलोन पुनर्विन्यास
 - ऐल्कीन का हाइड्राक्सिलीकरण
 - ग्लाइकॉल का निर्जलीकरण
 - पिनाकॉल की ऐल्डिहाइड और कीटोन के साथ अभिक्रिया
- (अ) ऐसीटिलीन से ग्लिसरॉल के निर्माण को समझाइए ।
 (ब) ग्लिसरॉल से निम्न को कैसे प्राप्त करेंगे?
 - प्रोपीनैल
 - फॉर्मिक अम्ल
 - ऐलिल ऐल्कोहॉल
 - क्लिसरॉल डाइक्लोरोहाइड्रिन
- निम्न पर टिप्पणी लिखिए-
 (अ) ट्राईनाइट्रोग्लिसरीन
 (ब) ग्लिसरॉल का निर्जलीकरण
 (स) ग्लिसरॉल की ऑक्सीकरण अभिक्रिया

इकाई की रूपरेखा

- 5.0 उद्देश्य
- 5.1 प्रस्तावना
- 5.2 नामकरण की पद्धति
- 5.3 संरचना एवं आबन्धन
- 5.4 विरचन की विधियाँ
- 5.5 फीनॉलों के भौतिक गुण
- 5.6 अम्लीय व्यवहार
 - 5.6.1 ऐल्कोहॉलो तथा फीनॉलो के अम्ल सामर्थ्य की तुलना
 - 5.6.2 अनुनाद एवं फीनॉक्साइड आयन का स्थायित्व
 - 5.6.3 फीनॉलो की अम्लता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव
- 5.7 फीनॉलो की अभिक्रियाएँ
 - 5.7.1 इलेक्ट्रोफिलिक ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन
 - 5.7.2 फ्रीस पुनर्विन्यास
 - 5.7.3 क्लेजन पुनर्विन्यास
 - 5.7.4 गाटरमॉन संश्लेषण
 - 5.7.5 हॉउबेन हॉश अभिक्रिया
 - 5.7.6 लैडेरर-मनासे अभिक्रिया
 - 5.7.7 राइमर-टाइमन अभिक्रिया
- 5.8 सारांश
- 5.9 शब्दावली
- 5.10 सन्दर्भ ग्रन्थ
- 5.11 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 5.12 अभ्यासार्थ प्रश्न

5.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको फीनॉल के विषय में निम्न जानकारी प्राप्त होगी-

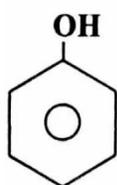
- फीनॉल समूह का नामकरण, उनकी संरचना एवं आबन्धन
- फीनॉल के विरचन की विभिन्न विधियाँ
- फीनॉल के भौतिक गुण एवं अम्लीय स्वभाव
- ऐल्कोहॉलों तथा फीनॉलों के अम्ल सामर्थ्य की तुलना
- फीनॉक्साइड आयन का अनुनादी स्थायित्व

- फीनॉल की विभिन्न अभिक्रियाएँ जैसे इलेक्ट्रानस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन, ऐसिटिलीकरण, कार्बोक्सिलीकरण
- अन्य महत्वपूर्ण अभिक्रियाएँ जैसे फ्राइज पुनर्विन्यास, क्लेजिन पुनर्विन्यास, गॉटरमान संश्लेषण, हाउबेन हॉश अभिक्रिया, लेडेरर-मनासे अभिक्रिया एवं राइमन टाइमन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि

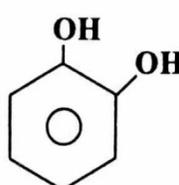
5.1 प्रस्तावना (Introduction)

वे ऐरोमैटिक यौगिक जिनमें कम से कम एक हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित हो, उन्हें ऐरोमैटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक कहते हैं। इन यौगिकों को हाइड्रॉक्सिल समूह की वलय या पार्श्व श्रृंखला में उपस्थिति के आधार पर दो वर्गों में वर्गीकृत करते हैं -

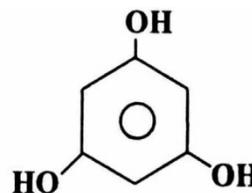
- (i) **फीनॉल (Phenols)** : वह ऐरोमैटिक यौगिक जिनमें हाइड्रॉक्सी समूह सीधा बेन्जीन वलय से जुड़ा होता है, उन्हें फीनॉल कहते हैं। वलय में एक, दो, तीन या अधिक हाइड्रॉक्सी समूहों की उपस्थिति के आधार पर उन्हें क्रमशः मोनो, डाई, ट्राई या पॉलिहाइड्रिक फीनॉल में वर्गीकृत करते हैं।



फीनॉल



कैटिकॉल

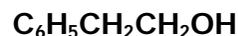


पलोरोग्लूसीनॉल

- (ii) **ऐरोमैटिक ऐल्कोहॉल (Aromatic Alcohols)** : वे ऐरोमैटिक यौगिक जिनमें पार्श्व श्रृंखला में हाइड्रॉक्सी समूह जुड़ा हो, उन्हें ऐरोमैटिक ऐल्कोहॉल कहते हैं।



बेन्जिल ऐल्कोहॉल

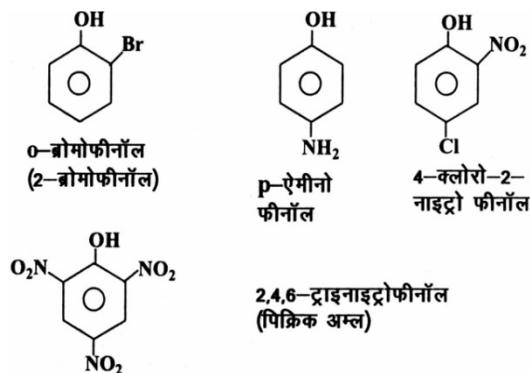


2-फेनिल एथेनॉल

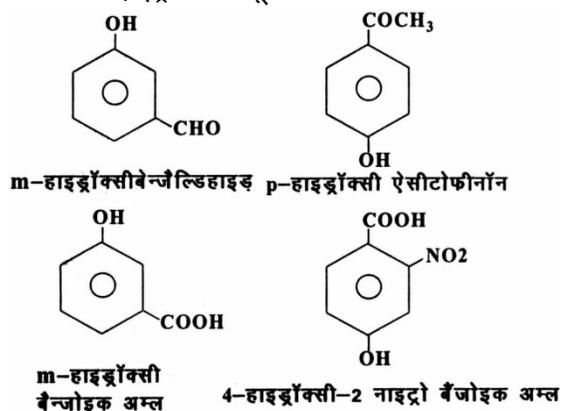
इस अध्याय में हम केवल फीनॉलों का ही अध्ययन करेंगे।

5.2 नामकरण की पद्धति (Nomenclature)

- (i) अनेक फीनॉलों को विशिष्ट नाम दिए गए हैं जैसे मोनो हाइड्रॉक्सी बेन्जीन को फीनॉल तथा मानो हाइड्रॉक्सी टॉर्लूईन को क्रिसॉल के नाम से जाना जाता है। ये नाम IUPAC द्वारा अपरिवर्तित रखे गये हैं। अन्य यौगिकों का नामकरण इनके व्युत्पन्न के रूप में किया जाता है।
- (ii) प्रतिस्थापित फीनॉलों में प्रतिस्थापियों की स्थिति पूर्वलग्न o, m, p या अंकरण पद्धति द्वारा दर्शायी जाती है। उदाहरणार्थ-



(iii) जब बेन्जीन वलय पर अन्य क्रियात्मक समूह, जैसे -COOH, -CHO, -SO₂OH आदि उपस्थित हो, जिनकी, प्राथमिकता -OH समूह में अधिक होती है तब ऐसे फीनॉलो का नामकरण इन यौगिकों के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न के रूप में किया जाता है। उदाहरणार्थ -

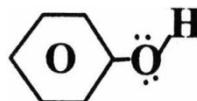


कुछ प्रमुख फीनॉलो के विभिन्न नाम, संरचना आदि सारणी (5.1) में दर्शाए गए हैं -

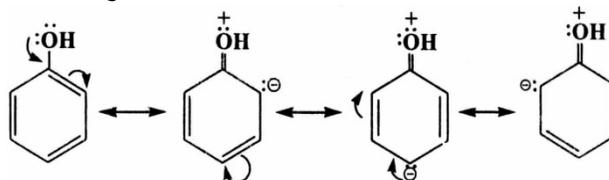
यौगिक	सूत्र	संरचना	नाम
मोनोहाइड्रिक फीनॉल	C ₆ H ₆ O		हाइड्रॉक्सी बेन्जीन या कार्बोलिक अम्ल
o- क्रिसॉल	C ₇ H ₈ O		o- हाइड्रॉक्सी टॉलुइन अथवा o- मेथिलफीनॉल
डाइहाइड्रिक फीनॉल कैटीकॉल	C ₆ H ₆ O ₂		o- डाइ हाइड्रॉक्सी बेन्जीन
रिसॉर्सिनॉल	C ₆ H ₆ O ₂		m- डाइ हाइड्रॉक्सी बेन्जीन
क्विनॉल	C ₆ H ₆ O ₂		p- डाइ हाइड्रॉक्सी बेन्जीन/ हाइड्रोक्विनॉन
ट्राइहाइड्रिक फीनॉल पायरोगैलॉल	C ₆ H ₆ O ₃		1,2,3- ट्राइहाइड्रॉक्सी बेन्जीन/ पायरोगैलिक अम्ल
फ्लोरोग्लूसिनॉल	C ₆ H ₆ O ₃		1,3,5 ट्राइहाइड्रॉक्सी बेन्जीन

5.3 संरचना एवं आबंधन (Structure and bonding)

फिनॉल में हाइड्रॉक्सी समूह सीधे बेन्जीन वलय के कार्बन परमाणु से बंधित होते हैं। हमें ज्ञात है कि बेन्जीन वलय के सभी C-परमाणु sp^2 संकरित अवस्था में होते हैं और -OH समूह का ऑक्सीजन परमाणु sp^3 संकरित अवस्था में होता है। इस प्रकार से आक्सीजन परमाणु पर दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं। फिनॉल समतलीय अणु है इसमें C-O-H बंध कोण 109° होता है।



फिनॉल में बेन्जीन वलय इलेक्ट्रॉन आकर्षी है और -OH समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन बेन्जीन वलय के π - इलेक्ट्रॉन के संयुग्मन में हैं। अतः फिनॉल में बेन्जीन वलय पर ऑक्सीजन परमाणु के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का अस्थानीकरण हो जाता है, इसे -OH समूह का +R (अनुनाद) प्रभाव कहते हैं और निम्न प्रकार से दर्शाते हैं -



इस प्रकार अनुनाद द्वारा फिनॉल अणु स्थायी होता है।

आपने देखा कि फिनॉल में C-OH बंध में अनुनाद के कारण द्विबंध गुण आ जाता है।

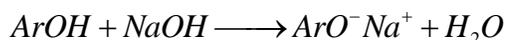
बोध प्रश्न 1 : निम्न के संरचनात्मक सूत्र लिखिए -

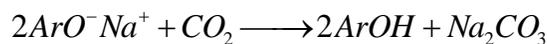
- | | |
|--------------------|-------------------------|
| (i) रिसॉर्सिनॉल | (ii) हाइड्रॉक्सीक्वीनॉल |
| (iii) पिक्रिक अम्ल | (iv) फ्लोरोग्लूसीनॉल |

5.4 विरचन की विधियाँ (Methods of Preparation)

(i) कोलतार से (From Coal Tar)

कोलतार में कई मोनोहाइड्रिक फिनॉल उपस्थित होते हैं और फिनॉलो का औद्योगिक उत्पादन कोलतार से ही किया जाता है। कोलतार आसवन में मध्य और भारी तेल अंशों में फिनॉल पाये जाते हैं। इन अंशों को ठण्डा करते हैं जिससे नैफथेलीन का क्रिस्टलन हो जाता है। बचे हुए मातृ द्रव की जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड से अभिक्रिया कराते हैं। लवण (सोडियम फिनॉक्साइड) बनता है जो क्षारय विलयन में घुल जाते हैं। इस विलयन को ठण्डा कर इसमें कार्बन डाइऑक्साइड प्रवाहित करते हैं, जिससे सोडियम फिनॉक्साइड का विघटन मुक्त फिनॉल में हो जाता है। तत्पश्चात जलीय परत को हटा कर कई बार जल से धोया जाता है और प्रभाजी आसवन (fractional distillation) द्वारा विभिन्न फिनॉल प्राप्त किए जाते हैं।

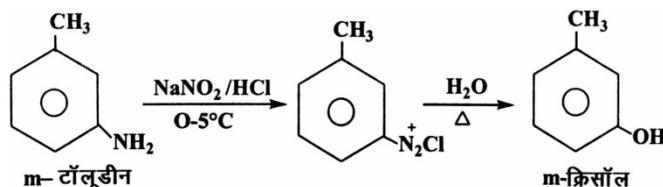




यहाँ Ar = बेन्जीन या प्रतिस्थापित बेन्जीन

(ii) डाइऐजोनियम लवणों के जल अपघटन से (By hydrolysis of diazonium salts)

डाइऐजोनियम लवणों का तनु अम्ल के साथ जल-अपघटन कराने पर फीनॉल प्राप्त होते हैं ।



यह फीनॉल प्राप्त करने की प्रयोगशाला विधि है ।

(iii) सल्फोनिक अम्लों के सोडियम लवणों से (From sodium salts of sulphonic acids)

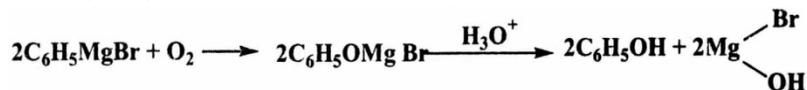
ऐरोमैटिक सल्फोनिक अम्लों के सोडियम लवणों को NaOH के साथ गर्म करने पर फीनॉल प्राप्त होते हैं ।



सोडियम बेजीन सल्फोनेट

(iv) ऐरोमैटिक ग्रिन्यार अभिकर्मकों से (From aromatic Grignard's reagent)

ऐरोमैटिक ग्रिन्यार अभिकर्मकों को ऑक्सीकृत करने के बाद जल अपघटन करने से फीनॉल की प्राप्ति होती है ।



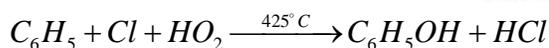
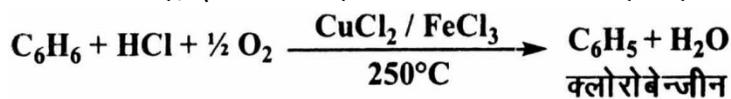
फेनिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड

(v) हैलोबेन्जीनों से (From halobenzenes)

हैलोबेन्जीन से फीनॉल बनाने की दो विधियाँ निम्न हैं -

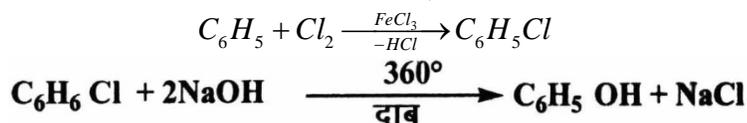
(क) रॉशिंग प्रक्रम (Rasching process)

यह फीनॉल बनाने की व्यापारिक विधि है । इस प्रक्रम में बेन्जीन, वायु व HCl की क्रिया 250° पर उत्प्रेरक क्यूप्रिक क्लोराइड व फेरिक क्लोराइड की उपस्थिति में करवायी जाती है। इस प्रकार से बने हुए क्लोरोबेन्जीन का अति गरम भाप के साथ जल-अपघटन करवाया जाता है तब फीनॉल प्राप्त होता है और साथ में HCl भी बनता है जो पुनः बेन्जीन के क्लोरोनीकरण में काम आता है, इस प्रकार यह प्रक्रम लगातार चलता रहता है ।



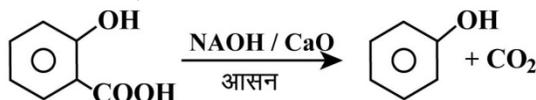
(ख) डाउ प्रक्रम (Dow Process)

इस प्रक्रम में क्लोरोबेन्जीन को सीधे बेन्जीन के क्लोरोनीकरण द्वारा बनाया जाता है, जिसके उच्च दाब व ताप पर क्षारीय जल-अपघटन द्वारा फीनॉल प्राप्त होती है।



(vi) फीनॉलिक अम्लों के विकार्षोल्क्सलीकरण द्वारा (By decarboxylation of phenolic acids)

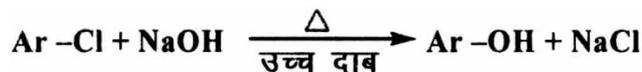
फीनॉलिक अम्लों को सोडालाइम के साथ आसवित करवाने पर फीनॉल प्राप्त होती है।



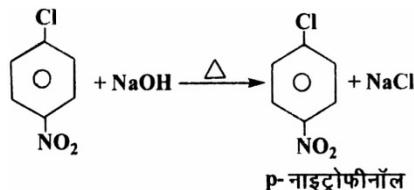
सैलिसिलिक अम्ल

(vii) ऐरिल हैलाइडों से (From aryl halides)

उच्च ताप व उच्च दाब पर जब ऐरिल हैलाइडों की कॉस्टिक सोडा के साथ क्रिया करवायी जाती है तो फीनॉल बनते हैं।

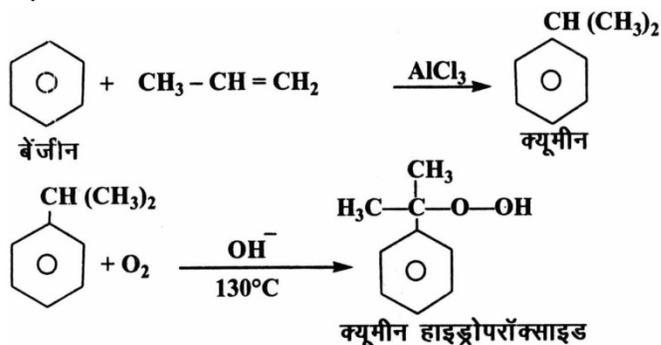


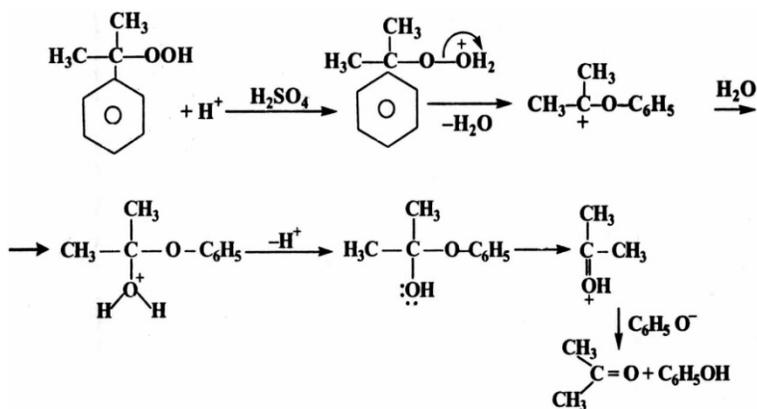
यदि ऐरोमैटिक हैलाइडों में o अथवा p- स्थिति पर कोई इलेक्ट्रॉनों को आकर्षित करने वाला समूह जुड़ा हुआ हो तो अभिक्रिया आसानी से संपन्न हो जाती है। जैसे -



(viii) क्यूमीन के ऑक्सीकरण से (By Oxidation of Cumene)

फीनॉल बनाने की यह एक महत्वपूर्ण व्यवसायिक विधि है। क्यूमीन अर्थात् आइसोप्रोपिल बेन्जीन को जब उत्प्रेरक की उपस्थिति में वायु या ऑक्सीजन द्वारा ऑक्सीकरण करवाया जाता है तो क्यूमीन हाइड्रोपरॉक्साइड बनता है। जब इस यौगिक का तनु H_2SO_4 के साथ जल-अपघटन करवाया जाता है तो फीनॉल व ऐसीटोन बनता है। क्यूमीन को फ्रीडल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया द्वारा बेन्जीन से प्राप्त किया जा सकता है। स्कीम (5.1)



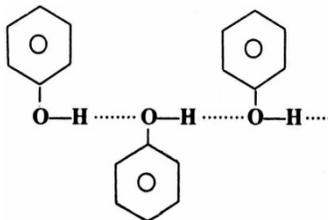


बोध प्रश्न 2 निम्न को किस प्रकार प्राप्त करोगे |

- (i) डाइऐजोनियम लवण से p- क्रीसॉल
- (ii) एक एरिल एल्फोनिक अम्ल-O- क्रीसॉल
- (iii) सैलिसिलिक अम्ल से फीनॉल

5.5 फीनॉल के भौतिक गुण (Physical Properties of Phenols)

- शुद्ध फीनॉल रंगहीन द्रव या क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। वायु के सम्पर्क में इनका ऑक्सीकरण होने के कारण ये लाल गुलाबी रंग में परिवर्तित हो जाते हैं।
- फीनॉल के क्वथनांक संगत एरोमैटिक हाइड्रोकार्बन की अपेक्षा काफी उच्च होते हैं क्योंकि इनमें अन्तराअणुक हाइड्रोजन बंध उपस्थित होते हैं।



फीनॉलिक -OH समूह के o- स्थिति पर -NO₂ या -COOH समूह उपस्थित होने पर इनका क्वथनांक अपेक्षाकृत कम होता है क्योंकि -OH समूह -NO₂, एवं -COOH के साथ अन्तः आण्विक हाइड्रोजन बंध बना लेती है।

- ये जल में अल्प विलेय या अविलेय होते हैं। अन्तराअणुक हाइड्रोजन बंध के कारण जल में विलेय होने चाहिए परन्तु बड़े आकार के हाइड्रोकार्बन के कारण इनकी विलेयता बहुत कम होती है और इसी कारण से एल्कोहॉल एवं ईथर में शीघ्रता से घुल जाते हैं।
- इनकी दुर्बल अम्लीय प्रकृति होती है और नीले लिटमस को लाल कर देते हैं। किन्तु ये NaHCO₃ अथवा NaCO₃ को विघटित करने में असमर्थ होते हैं।

ये विषैले होते हैं और इनमें रोगाणुरोधी (Antiseptic) गुण होते हैं।
कुछ फीनॉलो के क्वथनांक, गलनांक और अम्लीय वियोजन स्थिरांक (Ka) सारणी (5.2) में दिए गए हैं |

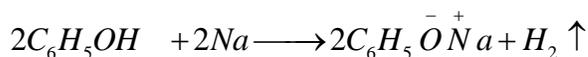
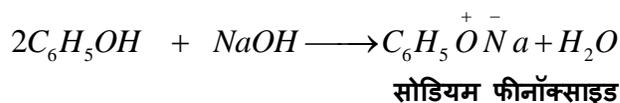
सारणी 5.2 : कुछ फीनॉलों के भौतिक नियतांक

क्र०सं०	नाम	क्वथनांक	गलनांक	वियोजन स्थिरांक
1.	फीनॉल	182	41	1.1×10^{-10}
2.	o-क्रीसॉल	191	31	0.63×10^{-10}
3.	m-क्रीसॉल	201	11	0.98×10^{-10}
4.	p-क्रीसॉल	202	35	0.67×10^{-10}
5.	कैटिकॉल	246	104	1×10^{-10}
6.	रिसॉसिनॉल	281	110	3×10^{-10}
7.	क्विनॉल	286	173	2×10^{-10}

बोध प्रश्न 3 निम्न को जल में विलेयता के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए |
 C_2H_5OH , $C_6H_5CH_2OH$, C_6H_5OH ,

5.6 अम्लीय व्यवहार (Acidic Character)

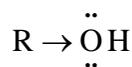
फीनॉल दुर्बल अम्लीय प्रकृति के होते हैं। अतः यह सोडियम कार्बोनेट अथवा सोडियम बाइकार्बोनेट को तो विघटित नहीं कर पाते लेकिन क्षारीय धातुओं तथा क्षारों के साथ क्रिया कर फीनॉक्साइड लवण बनाते हैं |



फीनॉल ($K_a = 10^{-8}-10^{-10}$) ऐल्कोहॉल ($K_a = 10^{-16}-10^{-18}$) की तुलना में अधिक अम्लीय होते हैं तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों ($K_a = 10^{-5}$) की तुलना में कम अम्लीय होते हैं।

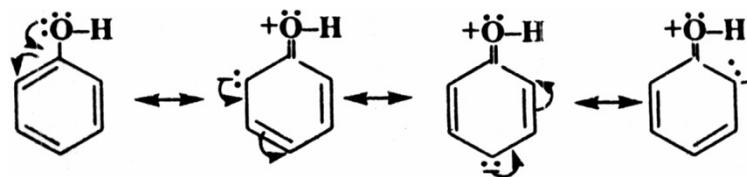
5.6.1 ऐल्कोहॉलों तथा फीनॉलों के अम्ल सामर्थ्य की तुलना (Comparative Acidic Strength of Alcohols and Phenols)

- (i) ऐल्कोहॉलों में -OH समूह के साथ ऐल्किल समूह जुड़ा हुआ रहता है जिसका +1 प्रभाव पड़ता है-



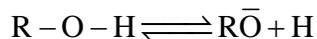
अतः ऐल्किल समूह की उपस्थिति में ऑक्सीजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉनों का घनत्व बढ़ जाता है, जिससे उसकी प्रोटॉन को मुक्त करने की शक्ति कम हो जाती है और यह एक दुर्बल अम्ल की भाँति व्यवहार करता है।

इसके विपरीत फीनॉलों में -OH समूह एक बेन्जीन वलय के साथ जुड़ा हुआ होता है जिसमें मेसोमेरिज्म के द्वारा अनुवाद हो जाता है -



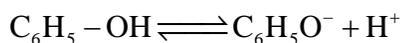
इन संरचनाओं में हम देखते हैं कि ऑक्सीजन परमाणु का एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म बेन्जीन वलय में अनुनाद कर रहा है, फलतः ऑक्सीजन परमाणु धनावेशित हो जाता है और वह O-H बन्ध इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करके प्रोटॉन को मुक्त कर देता है, जिससे फीनॉल अम्लीय व्यवहार दर्शाते हैं।

(ii) ऐल्कोहॉल के अपघटन से यदि प्रोटॉन निकल जाए तो बने हुए ऐल्कोक्साइड आयन में कोई स्थायीकरण प्रभाव नहीं होता जबकि फीनॉल के अणु में से प्रोटॉन निकल जाए तो बने हुए फीनॉक्साइड आयन का अनुनाद द्वारा स्थायीकरण हो जाता है। अतः फीनॉल की तुलना में ऐल्कोहॉल में प्रोटॉन मजबूती से जुड़ा रहता है।



ऐल्कोक्साइड आयन

कोई स्थायीकरण प्रभाव नहीं

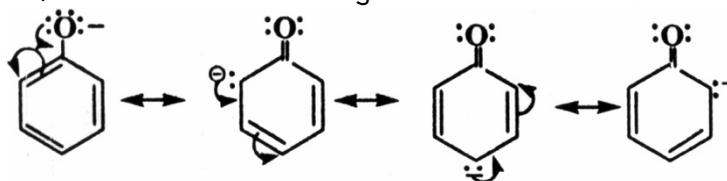


फीनॉक्साइड आयन

अनुनाद द्वारा स्थायीकरण प्रभाव

5.6.2 फीनॉक्साइड आयन का अनुनाद एवं स्थायित्व (Resonance and stability of Phenoxideion)

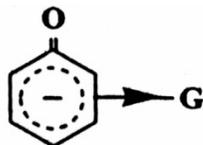
फीनॉक्साइड आयन में निम्न प्रकार अनुनाद दिखाया जा सकता है -



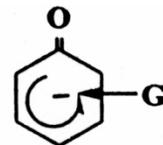
हमने देखा कि फीनॉल के अनुनाद में अणुओं के साथ द्विध्रुवीय संरचनाएं बनती हैं जिनका योगदान अनुनाद में कम होता है जबकि फीनॉक्साइड में अनुनाद में समस्त ऋणावेशित संरचनाएं बनती हैं। अतः इनका अनुनाद में योगदान अधिक होता है, फलस्वरूप फीनॉक्साइड आयन का स्थायित्व फीनॉल की तुलना में अधिक होता है। यदि कोई आयन अपने अणु की तुलना में अधिक स्थायी हो तो स्वाभाविक है कि वह अणु आयनित होकर अपने से अधिक स्थायी आयन में रहने की प्रवृत्ति रखेगा। यही कारण है कि फीनॉल आयनित होकर प्रोटॉन त्याग देगा और अधिक स्थायी फीनॉक्साइड आयन बना लेगा अर्थात् वह अम्लीय व्यवहार दर्शाएगा।

5.6.3 फीनॉलों की अम्लता पर प्रतिस्थपियों का प्रभाव (Effect of Substituents on Acidity of Phenols)

- (अ) वलय में किसी इलेक्ट्रान-आकर्षी समूह की उपस्थिति से फीनॉक्साइड आयन का बेंजीन वलय में ऋणावेश घट जाता है फलस्वरूप फीनॉक्साइड आयन स्थायीकृत हो जाता है और अम्लीयता बढ़ जाती है ।
- (ब) इसके विपरीत वलय में किसी इलेक्ट्रॉन-दाता समूह की उपस्थिति से फीनॉक्साइड आयन की बेंजीन वलय में ऋणावेश बढ़ जाता है जिससे फीनॉक्साइड आयन अस्थायीकृत हो जाता है और अम्लीयता घट जाती है ।



इलेक्ट्रान आकर्षी समूह
अम्लीयता बढ़ जाती है

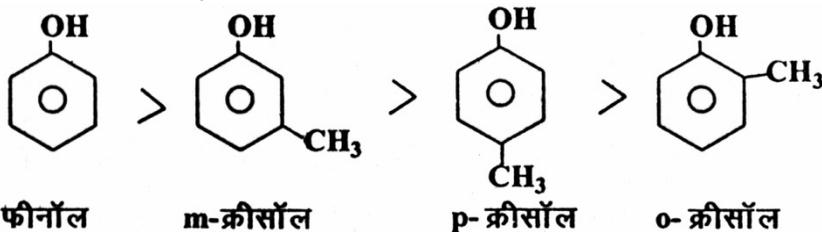


इलेक्ट्रान दाता समूह
अम्लीयता घट जाती है

इसे हम निम्न उदाहरणों के द्वारा स्पष्ट कर सकते हैं -

- (i) यदि प्रतिस्थायी समूह +I प्रभाव वाला हो-

+I प्रभाव दिखाने वाले प्रतिस्थापी, फीनॉल की अम्लता में कमी कर देते हैं । अतः तीनों प्रकार के क्रीसॉल फीनॉल से दुर्बल अम्लीय होते हैं ।

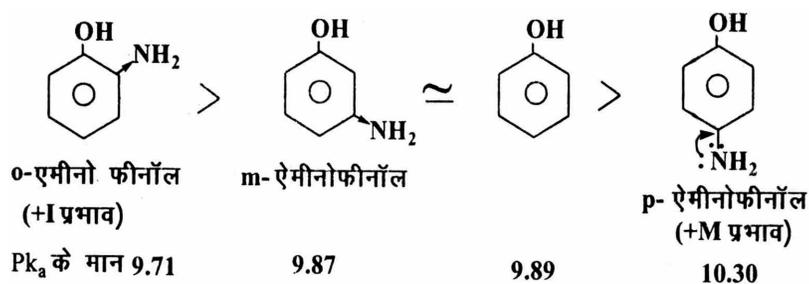


O-स्थिति पर +I प्रभाव सबसे अधिक प्रभावी होता है । इसलिए O-क्रीसॉल इस श्रेणी में सबसे दुर्बल अम्ल है ।

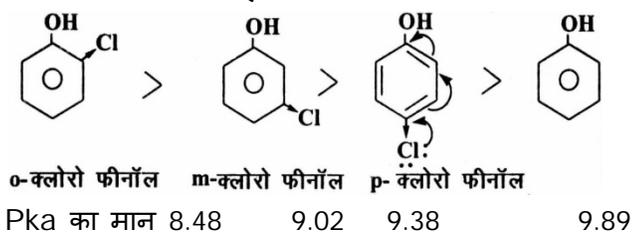
- (ii) यदि प्रतिस्थापी समूह +M प्रभाव डालने वाला हो -

+M प्रभाव डालने वाले समूहों का प्रेरण प्रभाव ऋणात्मक पड़ता है । ऐसे समूह दो प्रकार के होते हैं-

- (क) जब -I < +M यदि फीनॉलिक अणु पर $-NH_2$ या $-OCH_3$ समूह हो तो दो विपरीत प्रभाव पड़ेगे-। तथा +M प्रभाव । इनमें +M प्रभाव पैरा-स्थिति पर अधिक प्रभावी होता है जबकि -I प्रभाव O-स्थिति पर प्रभावी होता है । अतः p-व्यूत्पन्न फीनॉल की तुलना में दुर्बल अम्लीय है जबकि ओर्थो-व्यूत्पन्न फीनॉल से अधिक अम्लीय है । m-व्यूत्पन्न की अम्लता लगभग फीनॉल के जितनी होती है क्योंकि m-स्थिति में मेसोमेरिक प्रभाव तो पड़ता नहीं है -I प्रभाव भी दूरी के कारण कम पड़ेगा जिससे वह फीनॉल से जरा सा अधिक अम्लीय हो जाएगा ।



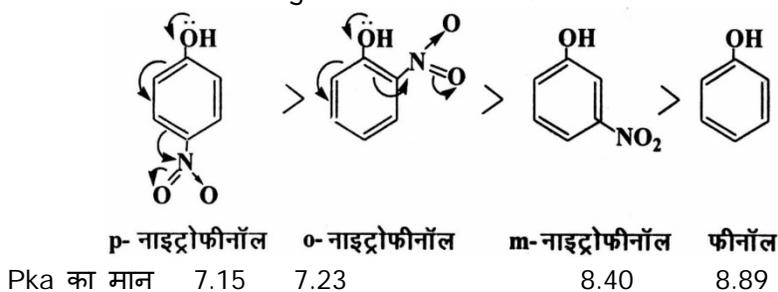
(ख) जब $-I > +M$: यदि फीनॉल के अणु से कोई हैलोजन परमाणु जुड़ा हुआ हो तो उस स्थिति में $+M$ प्रभाव की तुलना में $-I$ प्रभाव अधिक प्रबल होता है इसलिए हैलोफीनॉल फीनॉल की तुलना में अधिक अम्लीय होंगे ।



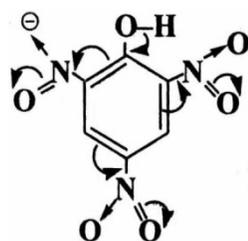
ऑर्थो-स्थिति पर $-I$ प्रभाव अधिकतम है अतः o-क्लोरोफीनॉल प्रबलतम अम्लीय होगा तथा p-क्लोरोफीनॉल में $+M$ प्रभाव भी कार्यरत है और $-I$ प्रभाव की तीव्रता भी थोड़ी कम है अतः तीनों क्लोरोफीनॉल में दुर्बलतम अम्लीय है।

(iii) यदि प्रतिस्थापी समूह $-M$ प्रभाव डालने वाला हो

यदि फीनॉल अणु में जुड़ा हुआ अन्य प्रतिस्थापी समूह $-M$ प्रभाव डालने वाला हो तो वह फीनॉलिक ऑक्सीजन परमाणु के एकाकी इलेक्ट्रान युग्म अथवा फीनॉक्साइड आयन के ऋणावेश को अनुनाद द्वारा विस्थानीकृत करके अणु का स्थायीकरण कर देता है और इस प्रकार फीनॉल की अम्लता को बहुत अधिक बढ़ा देता है ।



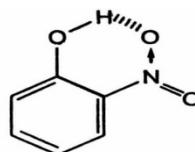
इस प्रकार -o व p-नाइट्रोफीनॉल में $-M$ प्रभाव से फीनॉक्साइड आयन स्थायी हो जाता m नाइट्रोफीनॉल में $-M$ प्रभाव नहीं है परन्तु $-I$ प्रभाव के कारण यह फीनॉल की अपेक्षा अधिक अम्लीय है । नाइट्रो समूह के प्रबल $-M$ व $-I$ प्रभाव के कारण 2,4,6 ट्राइनाइट्रोफीनॉल इतना अधिक अम्लीय हो जाता है कि बाइकार्बोनेट को विघटित कर देता है । इसी कारण इसे पिक्रिक अम्ल कहते हैं । यद्यपि इसमें कोई काबोक्सिलिक समूह विद्यमान नहीं है ।



पिक्रिक अम्ल

(iv) प्रतिस्थापी समूह की स्थिति का प्रभाव

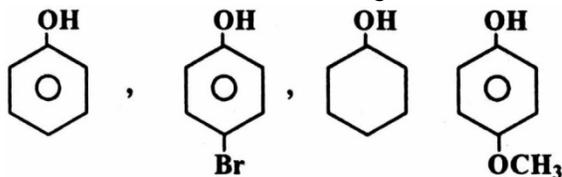
इसे हम उदाहरण से समझते हैं। 0-नाइट्रोफीनॉल में मेसोमेरिक प्रभाव p- व्युत्पन्न के बराबर है और -I प्रभाव p व्युत्पन्न से ज्यादा है फिर भी 0-व्युत्पन्न p की अपेक्षा कम अम्लीय है क्योंकि इसमें अन्तः अणुक हाइड्रोजन बन्ध बन जाता है। जिससे प्रोटॉन बंधा रह जाता है।



0-नाइट्रोफीनॉल

बोध प्रश्न 4

(i) निम्न यौगिकों को उनके अम्लता के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित करो -



(ii) अग्रलिखित जोड़ों में कौन ज्यादा आम्लीय है?

(क) और्थोक्रिसॉल व मोटा क्रिसॉल

(ख) मोटा क्लोरोफीनॉल व पैराक्लोरोफीनॉल

(iii) फीनॉल अम्लीय है जबकि एथेनॉल नहीं है।

5.7 फीनॉल की अभिक्रियाएँ (Reactions of Phenols)

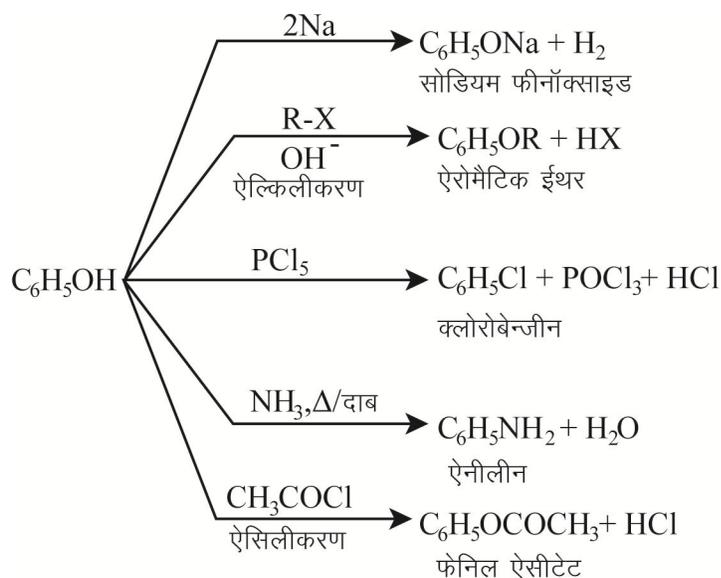
अम्लीय -OH समूह की उपस्थिति केई कारण फीनॉल कई अभिक्रियाएँ सम्पन्न करते हैं जिसमे प्रमुख रूप से तीन प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है -

(i) वे जो एल्कोहॉलों के समान हो।

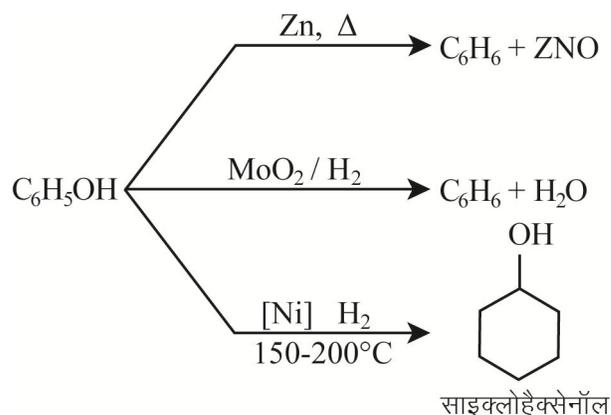
(ii) वे जो एल्कोहॉलों से भिन्न हो।

(iii) एरोमैटिक वलय की अभिक्रियाएँ

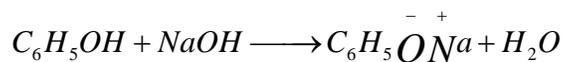
(i) -OH समूह की अभिक्रियाएँ जो अभिक्रियाएँ व फीनॉलों में समान होती है -



- (ii) -OH समूह की अभिक्रियाएँ जो अभिक्रियाएँ भिन्न होती हैं |
 (क) अपचयन



- (ख) अम्लीय गुण
 फीनॉल छारों के साथ अभिक्रिया करके लवण (फीनॉक्साइड) व जल बनाते हैं |



- (ग) फेरिक क्लोराइड केईके साथ अभिक्रिया -

फीनॉलों का जलीय अथवा एल्कोहॉली विलयन $FeCl_3$, विलयन के साथ गहरे रंगों वाले, जल में विलायशील, जटिल योगिक बनाते हैं | $FeCl_3$ विलयन के साथ कुछ फीनॉल निम्न प्रकार के रंग देते हैं -

- (i) फीनॉल, रिसोर्सिनीनॉल - बैंगनी
- (ii) केटीकॉल, O-क्रीसॉल - हरा
- (iii) p- क्रीसॉल, m- क्रीसॉल - नीला
- (iv) क्विलॉन - लाल

इस प्रकार हम रंग के आधार पर फीनॉलों की पहचान कर सकते हैं ।

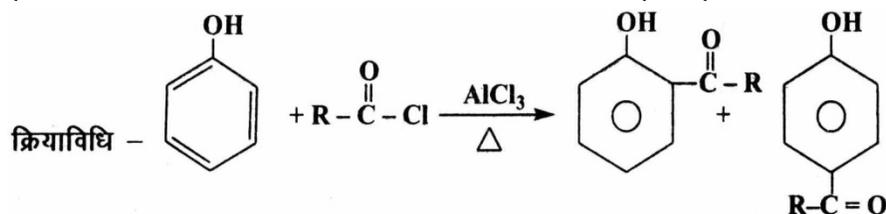
5.7.1 एल्क्ट्रोफिलिक एरोमैटिक प्रतिस्थापन (Electrophilic Aromatic substitution)

खण्ड 5.6.1 व 5.6.2 में हमने फीनॉल व फीनॉक्साइड आयन की अभिन्न अनुनादित संरचनाओं से जेएएनए कि -OH समूह बेन्जीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ा डीईटीए है एवं पारिणामस्वरूप बेन्जीन वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति अधिक सक्रिय करता है । चूँकि बेन्जीन वलयपर ऋणावेश ओर्थो व पैरा स्थितियों पर रहता है । अतः यह निष्कर्ष निकलता है कि- ओएच समूह एक शक्तिशाली सक्रियणकारी समूह एचई तथा ओर्थो एवं पैरा निर्देशकारी है ।

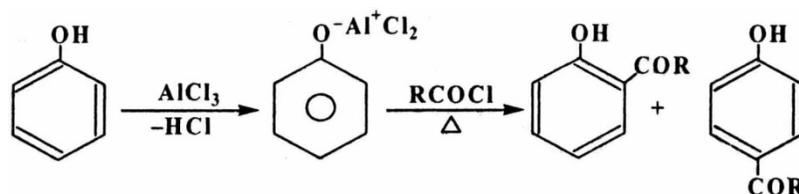
कुछ महत्वपूर्ण अभिक्रियाएँ निम्न हैं -

(i) फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐसीटिलीकरण (Friedel craft acylation)

फीनॉल की अभिक्रिया जब एसिल क्लोराइड के साथ लुईस अम्ल की उपस्थिति में कराई जाती है तो ऑर्थो एवं पैरा फीनॉलिक कीटोनों का मिश्रण प्राप्त होता है ।

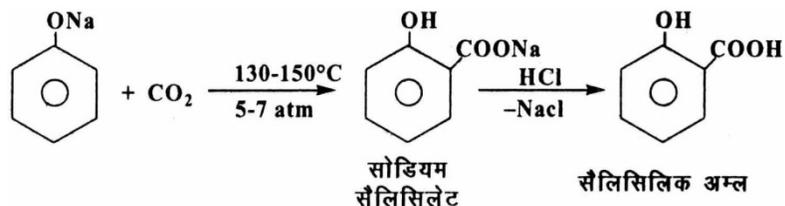


फीनॉल $AlCl_3$ के साथ क्रिया कर सर्वप्रथम लवण बनाते हैं जो एसिल क्लोराइड के साथ गर्म करने पर फीनॉलिक कीटोन देता है ।



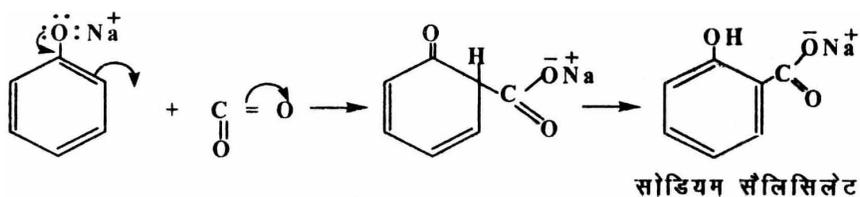
(ii) कार्बोक्सिलीकरण (Carboxylation)

जब सोडियम फीनॉक्साइड को उच्च दाब (5-7 वायुमण्डल) पर CO_2 के साथ गरम किया जाता है तो o-स्थिति पर एक कार्बोक्सिलिक समूह का प्रवेश हो जाता है और सैलिसिलिक अम्ल बनता है । इस अभिक्रिया को कोल्बे-शिमिट अभिक्रिया (kolbe's-Schmidts reaction) कहते हैं ।



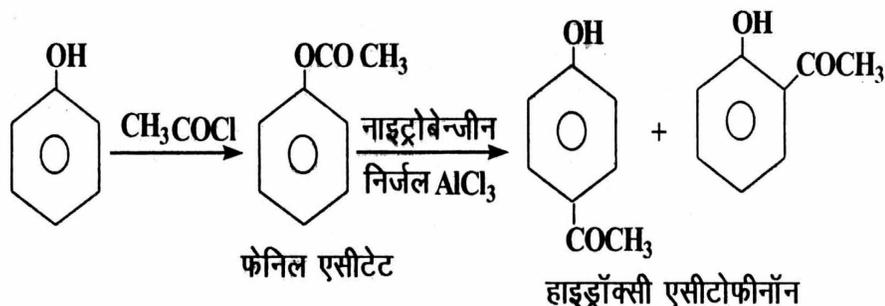
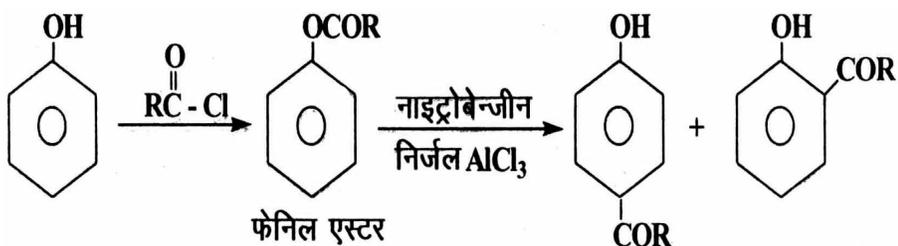
क्रियाविधि-

अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार दर्शायी जा सकती है -



5.7.2 फ्रीस पुनर्विन्यास (Fries Rearrangement)

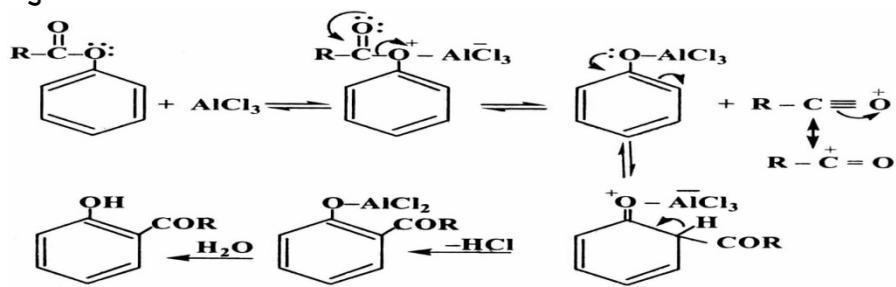
फीनॉल की ऐसिटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया से प्राप्त एस्टर को नाइट्रोबेन्जीन विलयन से AlCl_3 की उपस्थिति में गरम करने पर इसका पुनर्विन्यास हो जाता है जिसमें COR समूह का स्थानान्तरण फीनॉलिक समूह की o और p-स्थितियों पर हो जाता है। 60° अथवा इससे निम्न ताप पर p- और 160° अथवा उच्च ताप पर o-समावयवी मुख्य उत्पाद होते हैं।



क्रियाविधि -

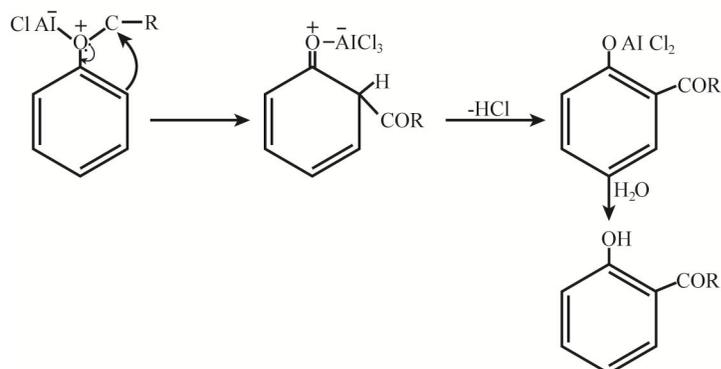
इस अभिक्रिया के लिए दो प्रकार की क्रियाविधियाँ प्रस्तावित की गई हैं - अन्तः अणुक एवं अन्तराअणुक। अन्तः अणुक क्रियाविधि में ऐसिलियम आयन (R-C=O^+) मध्यवर्ती होता है जो फ्रीडेल क्राफ्ट ऐसिलिकरण के समान ही वलय पर आक्रमण करता है। स्कीम (5.2)

अन्तः अणुक क्रियाविधि :

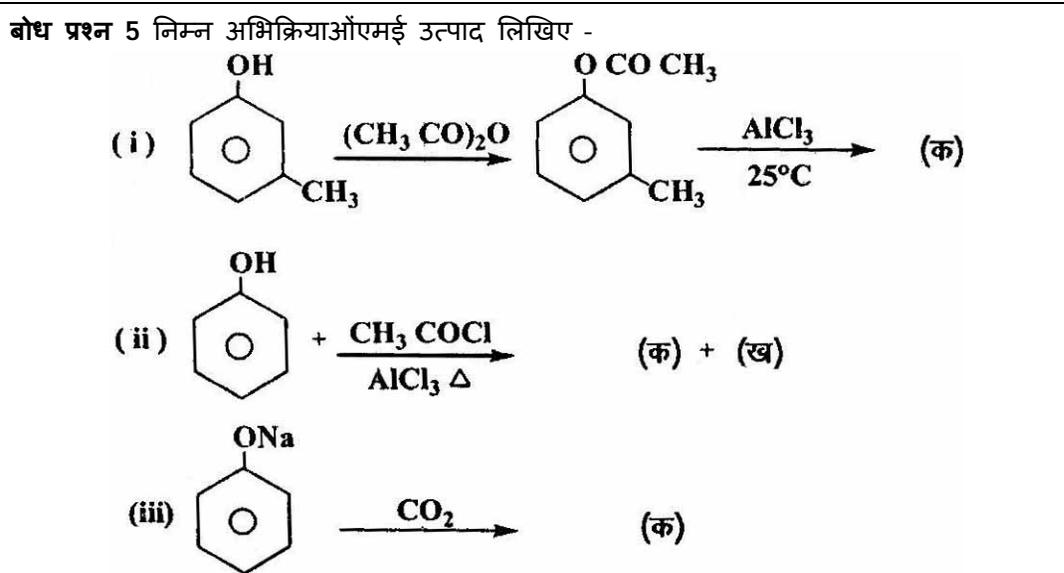


स्कीम (5.2) फ्रीस पुनर्विन्यास की अन्तः अणुक क्रियाविधि

अन्तरा अणुक क्रियाविधि:

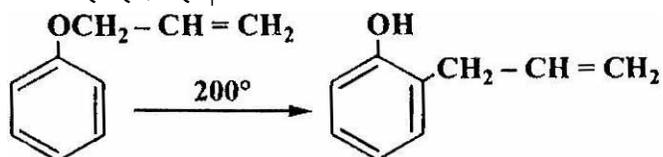


स्कीम (5.3) फ्रीस पुनर्विन्यास की अन्तरा अणुक क्रियाविधि

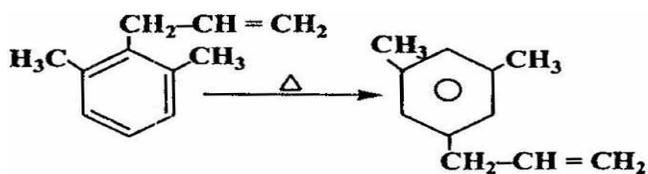


5.7.3 क्लोजन पुनर्विन्यास (Claisen Rearrangement)

ऐलिल या एरिल ईथरो को 200°C पर अकेले ही गर्म करने पर वे पुनर्विन्यासित हो ऐलिल फीनॉल बनाते हैं, इसे क्लोजन पुनर्विन्यास कहते हैं | इस पुनर्विन्यास में किसी भी उत्प्रेरक की उपस्थिति आवश्यक नहीं होती है |

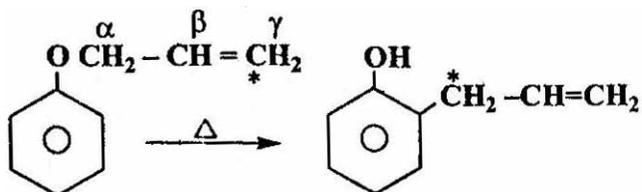


यदि ऑर्थो स्थितियों पर प्रतिस्थापी मौजूद हो तो ऐलिल समूह पैरा - स्थिति पर पुनर्विन्यासित होता है।

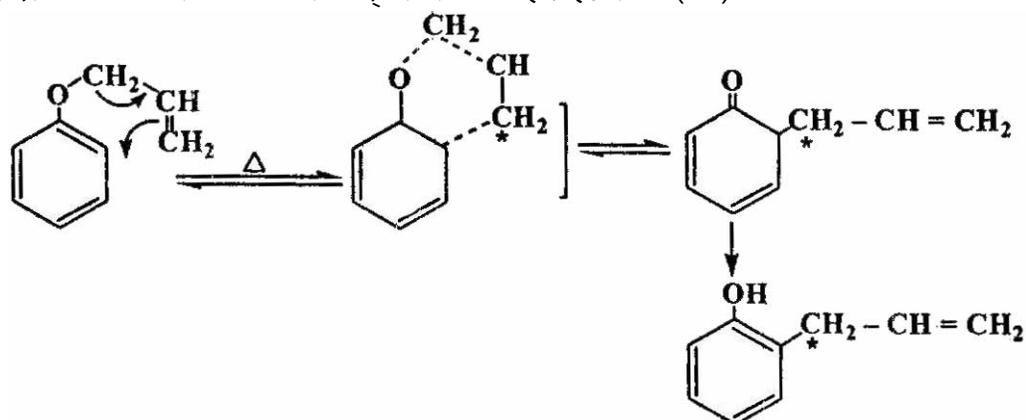


क्रियाविधि-

γ - स्थिति पर ^{14}C समस्थानित ऐलिल समूह का उपयोग करने से यह पाया गया है कि पुनर्विन्यासित उत्पाद में समस्थानित γ - कार्बन बेन्जीन वलय से जुड़ जाता है अर्थात् ऐलिल समूह में बन्धन उल्टा हो जाता है।

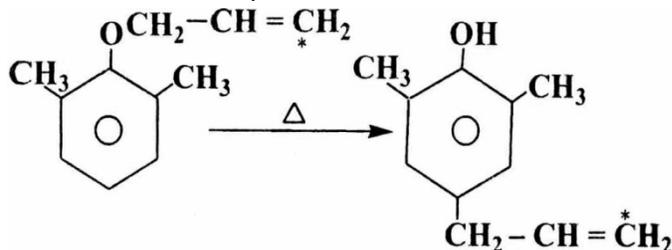


इन अन्वेषणों से यह ज्ञात होता है कि यह पुनर्विन्यासित अन्तराणुक विधि से एक छः सदस्यीय चक्रीय संक्रमण अवस्था द्वारा सम्पन्न होती है। स्कीम(5.4)



स्कीम(5.4) क्लेजन पुनर्विन्यास की अन्तराणुक क्रियाविधि

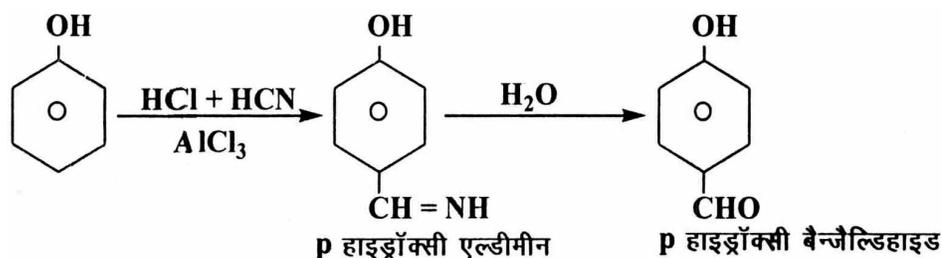
पैरा-पुनर्विन्यास की क्रियाविधि में दो चरण होते हैं एवं प्रत्येक चरण में बन्धन उल्टा जाता है। फलस्वरूप अन्तिम उत्पाद में γ -कार्बन ही समस्थानित होता है।



क्लेजन पुनर्विन्यास एक सम्मिलित विस्थापन प्रक्रिया (Concerted displacement) है और इसे सिग्माट्रॉपिक पुनर्विन्यास (Sigmatropic rearrangement) कहते हैं।

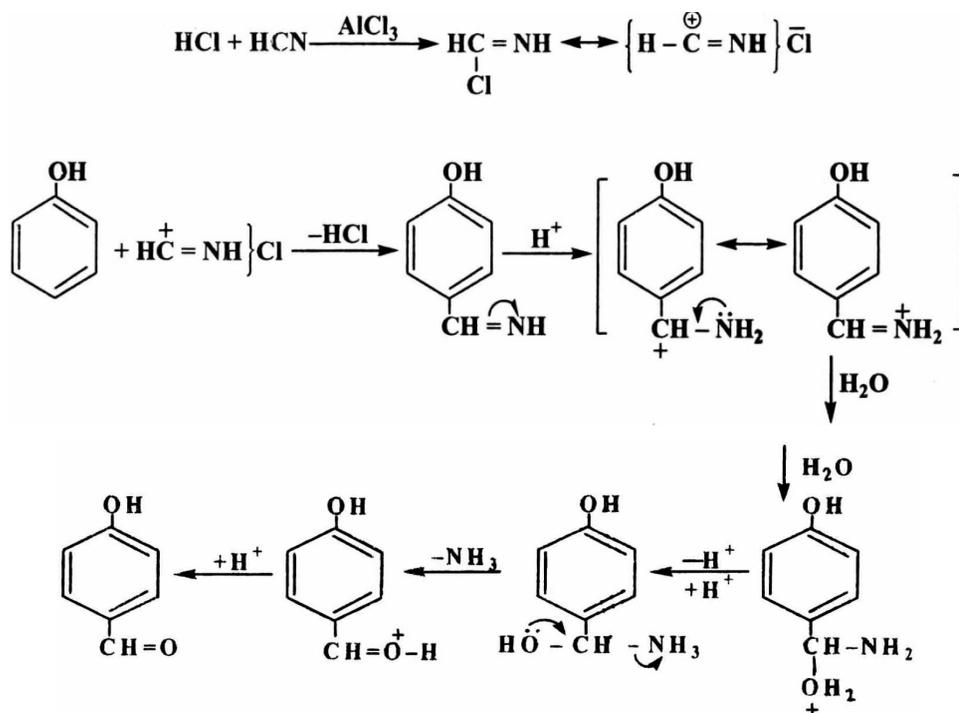
5.7.4 गटरमॉन संश्लेषण (Gattermann Synthesis)

फीनॉल अथवा फीनॉलिक ईथर को यदि HCl व HCN के मिश्रण के साथ AlCl_3 की उपस्थिति में अभिकृत करवाया जाए तो ऐल्डीमीन यौगिक बन जाता है जो जल अपघटित होकर फीनॉलिक ऐल्डिहाइड बना देता है।



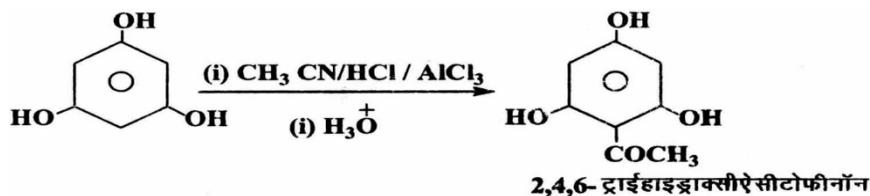
क्रियाविधि -

इस अभिक्रिया में एक मध्यवर्ती इमिडोफॉर्मिल क्लोराइड बनता है जो ऐरोमैटिक वलय से क्रिया करता है। स्कीम (5.5)



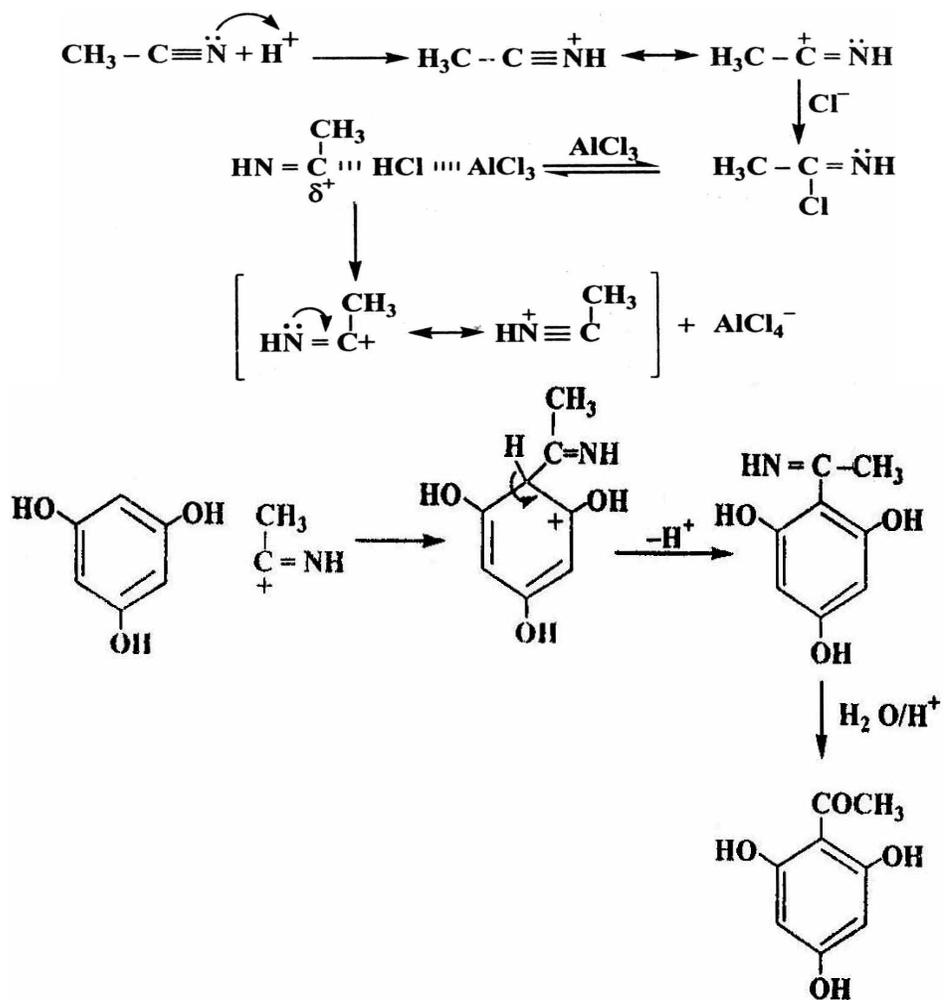
5.7.5 हॉउबेन हॉश अभिक्रिया (Houben Hoesch Reaction)

इस अभिक्रिया में ऐसे पॉलीहाइड्रिक फीनॉल का ऐसिलीकरण करवाया जाता है जिसमें परस्पर m-स्थिति पर -OH समूह उपस्थित हों। अभिक्रिया निर्जल ZnCl₂, अथवा AlCl₃ उत्प्रेरक की उपस्थिति में करवायी जाती है। m-फीनॉलिक यौगिक की उत्प्रेरक की उपस्थिति में एल्किल सायनाइड व HCl के साथ अभिकृत करवाया जाता है। अभिक्रिया में बने हुए कीटीमीन का जलीय अम्ल के साथ जल-अपघटन करवाने पर पॉली-हाइड्रॉक्सी ऐसीटोफीनॉन बनता है।

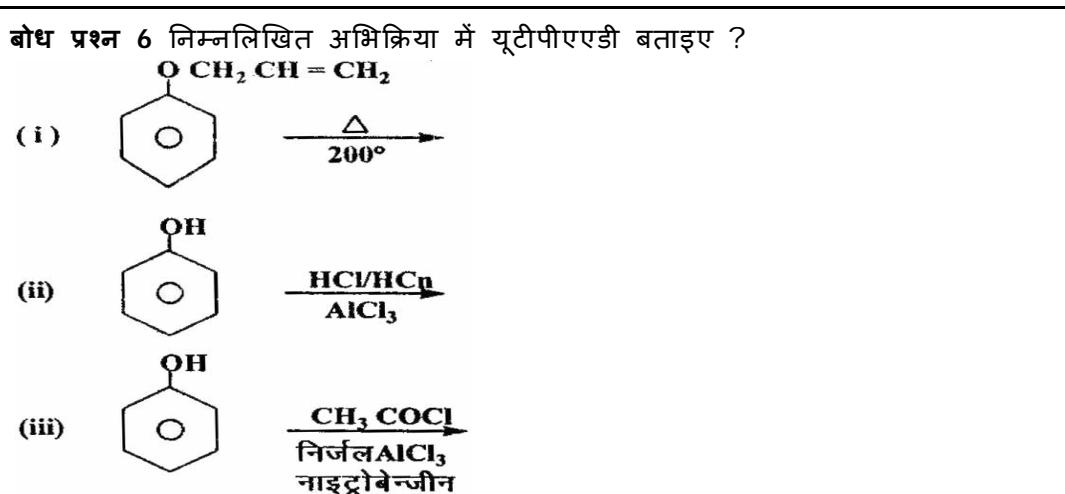


क्रियाविधि -

इस अभिक्रिया की क्रियाविधि गाटरमॉन अभिक्रिया के समतुल्य है। स्कीम (5.6)

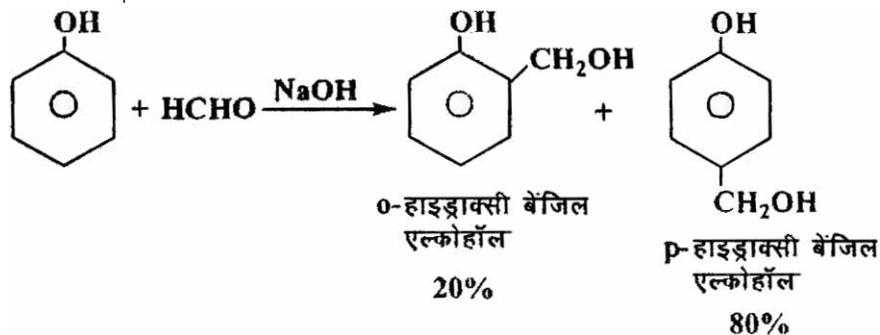


स्कीम (5.6) हाउबेन होश अभिक्रिया की क्रियाविधि -



5.7.6 लेडेरर मनासे अभिक्रिया (Ledere - Manasse Reaction)

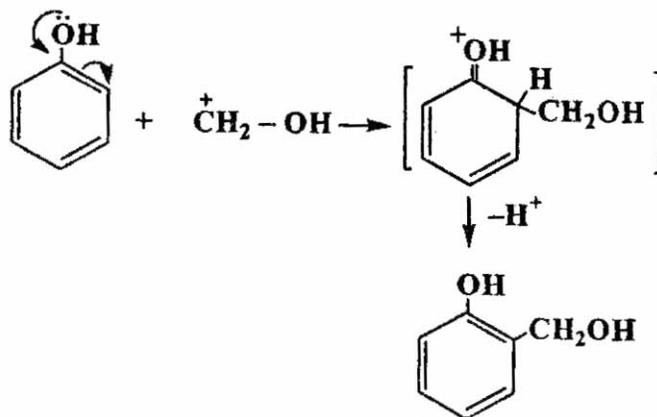
फिनोल, ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड के साथ अम्लीय या क्षारीय उत्प्रेरक की उपस्थिति में O- तथा P- स्थितियों पर संघनन अभिक्रिया डीईटीए है | उदाहरणार्थ- फॉर्मऐल्डिहाइड की फिनोल के साथ तनु अम्ल या तनु क्षार की उपस्थिति में अभिक्रिया से p- हाइड्रोक्सी बेंजिल ऐल्कोहॉल तथा o- हाइड्रोक्सीबेंजिल ऐल्कोहॉल बनाता है। इसे लेडेरर- मानसे आभिक्रिया कहते हैं।



क्रिया विधि- इस अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार होती है

(i) **अम्ल उत्प्रेरित (acid atalysed)**

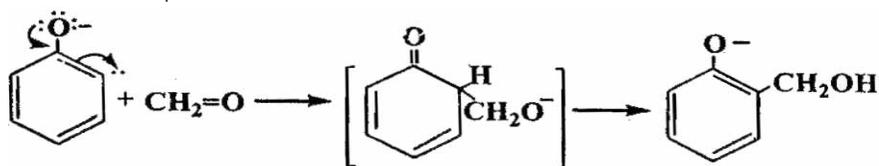
अम्ल उत्प्रेरित क्रियाविधि स्कीम (5.7) में सर्वप्रथम फोर्मैल्डिहाइड का प्रोटोनीकरण होता है जो एक अच्छे एलेक्ट्रानस्नेही अभिकर्मक की भांति कार्य करता है |



स्कीम (5.7) लेडेरर- ननासे अभिक्रिया की अम्ल उत्प्रेरित क्रियाविधि

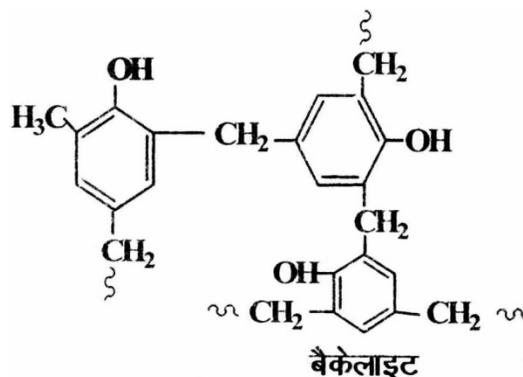
(i) **क्षार उत्प्रेरित (Base catalysed)**

क्षार उत्प्रेरित क्रियाविधि स्कीम (5.8) में फिनोल, फिनोक्साइड आयन में बदलता है जो अधिक क्रियाशील होता है |



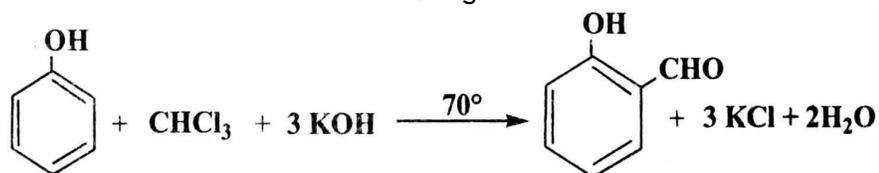
स्कीम (5.8) लडेरर - मनासे अभिक्रिया की क्षारउत्प्रेरित क्रियाविधि

इस अभिक्रिया को फीनॉल-फॉर्मैल्डिहाइड रेजिन बैकेलाइट बनाने हेतु प्रयोग में लाया जाता है। उदाहरणार्थ - फीनॉल का संघनन फॉर्मलिन (40% फॉर्मैल्डिहाइड) के आधिक्य के साथ तनु NaOH की उपस्थिति में करवाने पर त्रिविमीय बहुलक बैकेलाइट प्राप्त होता है। जिसकी संरचना संभवतया निम्न है -



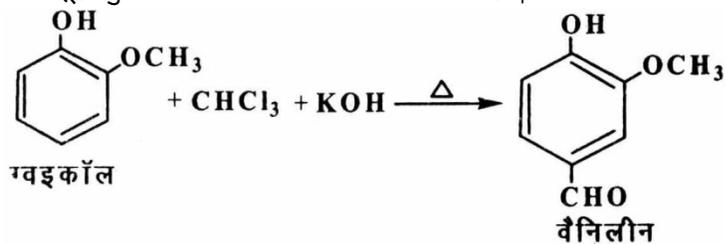
5.7.7 राइमर-टाइमन अभिक्रिया (Reimer-Tiemann Reaction)

यह फीनॉलों के फॉर्मिलीरण की विधि है। फीनॉल को क्लोरोफॉर्म एवं क्षार मिश्रण के साथ 70°C पर गर्म करने पर सैलिसिलैल्डिहाइड मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।



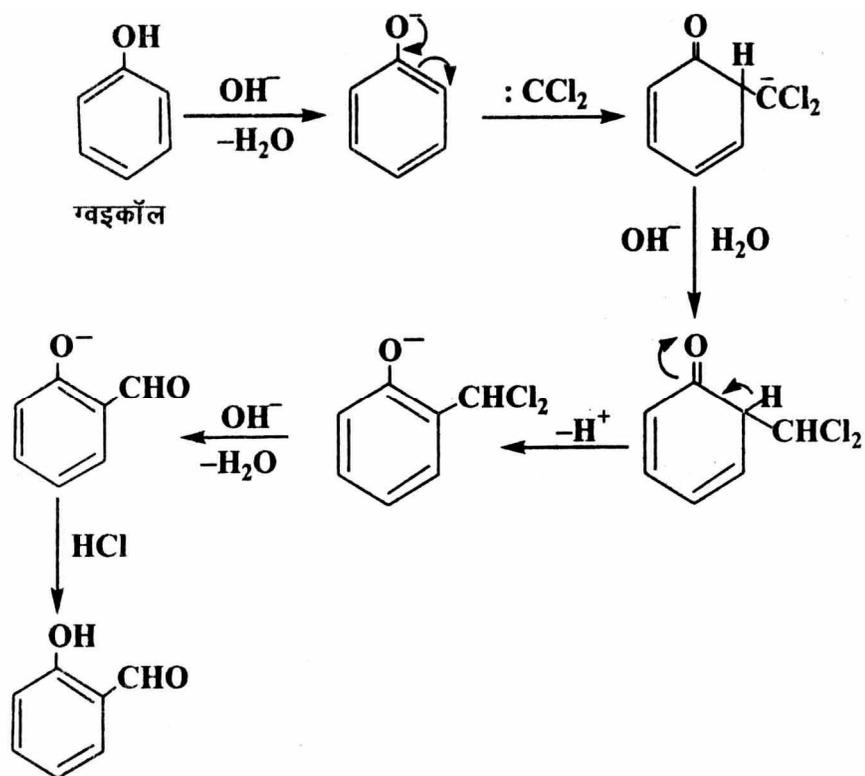
सैलिसिलैल्डिहाइड

सामान्यतया मुख्य उत्पाद ऑर्थो-समावयवी होते हैं किन्तु यदि एक ऑर्थो स्थिति भरी हो तो ऐल्डिहाइड समूह मुख्य रूप से पैरा-स्थिति पर जाता है।



क्रियाविधि -

इस अभिक्रिया में डाइक्लोरोकार्बोन मध्यवर्ती बनता है जो अतिक्रियाशील फीनॉक्साइड वलय पर इलेक्ट्रॉन स्नेही की भाँति आक्रमण करता है। स्कीम (5.9)



बोध प्रश्न 7 फीनॉल से सैलिसिलैल्डिहाइड कैसे प्राप्त करेगा ? अभिक्रिया का नाम बताइये।

5.8 सारांश (Summary)

- डाइपेजोनियम लवणों का तनु अम्ल के साथ जल अपघटन कराने पर फीनॉल प्राप्त होते हैं।
- एरोमैटिक सल्फोनिक अम्लों के लवणों को NaOH के साथ गर्म करने पर फीनॉल मिलते हैं।
- एरोमैटिक ग्रिन्यार अभिकर्मक को ऑक्सीकृत करने के बाद जल अपघटन कराने पर फीनॉल मिलता है।
- रॉशिंग प्रक्रम व डाउ प्रक्रम से क्लोरोबेंजीन के जल अपघटन से फीनॉल प्राप्त होते हैं।
- क्यूमीन के ऑक्सीकरण से क्यूमीन हाइड्रोपेरोक्साइड बनता है जिसे तनु H_2SO_4 के साथ जल-अपघटन करवाने से औद्योगिक स्तर पर फीनॉल बनाया जाता है।
- फीनॉल के क्वथनांक संगत एरोमैटिक हाइड्रोकार्बन की अपेक्षा उच्च होते हैं।
- बड़े आकार के हाइड्रोकार्बन के कारण जल में फीनॉल अविलय या अल्पविलय होते हैं।
- फीनॉल ($K_a = 10^{-8}-10^{-10}$) ऐल्कोहॉल ($K_a = 10^{-16}-10^{-18}$) की तुलना में अधिक अम्लीय होते हैं तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों ($K_a = 10^{-5}$) की तुलना में कम अम्लीय होते हैं, क्योंकि फीनॉक्साइड आयन का अनुनाद द्वारा स्थायीकरण हो जाता है जबकि ऐल्कोक्साइड आयन का कोई स्थायीकरण नहीं होता है।

- वलय में किसी इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह की उपस्थिति से अम्लीयता बढ़ जाती है जब कि इलेक्ट्रान-दाता समूह की उपस्थिति से अम्लीयता घट जाती है ।
- **फ्रीस पुनर्विन्यास** - फीनॉल की ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया से प्राप्त ऐस्टर को नाइट्रोबेन्जीन विलयन में निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में गर्म करने पर o- व p-हाइड्रॉक्सी ऐसीटोफीनॉन बनता है ।
- **क्लेजन पुनर्विन्यास** - ऐलिल या ऐरिल ईथरों को $200^\circ C$ पर अकेले ही गर्म करने पर ये पुनर्विन्यासित हो ऐलिल फीनॉल बनाते हैं ।
- **गाटरमॉन संश्लेषण** - फीनॉल अथवा फीनॉलिक ईथर की अभिक्रिया HCl व HCN के मिश्रण से, $AlCl_3$ की उपस्थिति में कराने से ऐल्डीमीन यौगिक बनता है जो अपघटित होकर फीनॉलिक ऐल्डिहाइड बनाता है ।
- **हॉऊबेन हॉथ अभिक्रिया** - पॉलीहाइड्रिक फीनॉल (जिसमें $-OH$ समूह m-स्थिति में हो) का ऐसिलीकरण, निर्जल $ZnCl_2$ अथवा $AlCl_3$, उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्किल सायनाइड व HCl के साथ करवाते हैं । अभिक्रिया में बने कीटीमीन का जल अपघटन कराने से पॉली हाइड्रिक ऐसीटोफीनॉन बनता है ।
- **लैंडेर मनासे अभिक्रिया** - फार्मैल्डिहाइड की फीनॉल के साथ तनु अम्ल या तनु क्षार की उपस्थिति में अभिक्रिया से p तथा o-हाइड्रॉक्सीबेन्जिल ऐल्कोहॉल बनते हैं ।
- **राइमर-टाइमन अभिक्रिया** - फीनॉल को क्लोरोफॉर्म एवं क्षार के मिश्रण के साथ $70^\circ C$ पर गर्म करने पर सैलिसिलैल्डिहाइड बनता है ।

5.9 शब्दावली (Glossary)

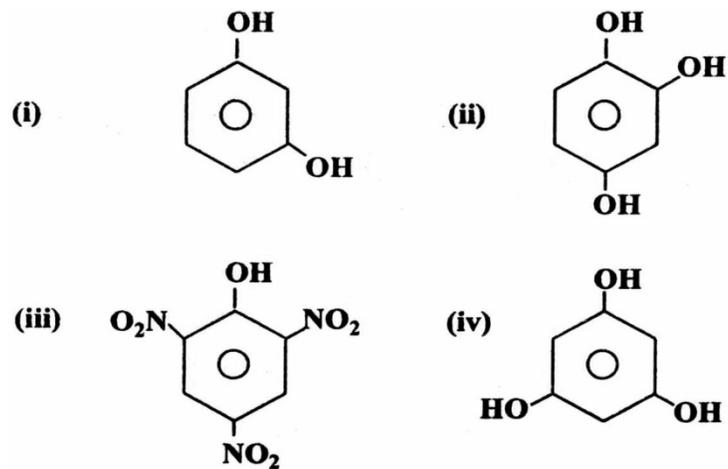
- | | |
|----------------------|--|
| 1. सम्मिलित विस्थापन | - Concerted displacement वह अभिक्रिया जिसमें बंध का टूटना व नये बन्ध का बनना एक साथ होता है, अभिक्रिया चक्रिय संक्रमण अवस्था के द्वारा सम्पन्न होती है । |
| 2. समस्थानित कार्बन | - Isotopic Carbon कार्बन का सह परमाणु जिसमें, प्रोटॉन की संख्या 6 व न्यूट्रॉन की संख्या 7 होती है, इसे समस्थानित कार्बन (^{13}C) कहते हैं |
| 3. सक्रियणकारी समूह | - Activating group वह समूह जो बेंजीने वलय की इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिक्रिया की गति को बढ़ा देता है। |

5.10 संदर्भ ग्रंथ (References)

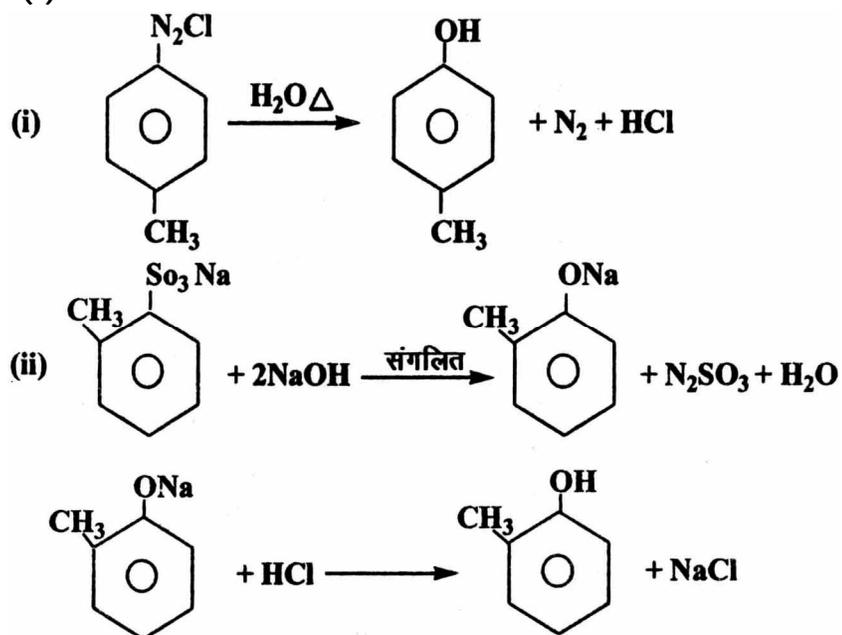
- | | |
|---------------------------|---|
| (i) ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री | - वाल्यूमा, आई.एल.फिनार, पियरसन एजुकेशन दिल्ली। |
| (ii) ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री | - मॉरिसन एण्ड बॉयड प्रिंटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली । |
| (iii) ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री | - ब्रुइस, प्रिंटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली । |

5.11 बोध प्रश्नों के उत्तर

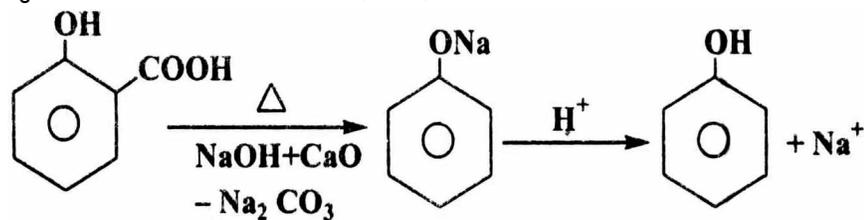
बोध प्रश्न (1)



बोध प्रश्न (2)



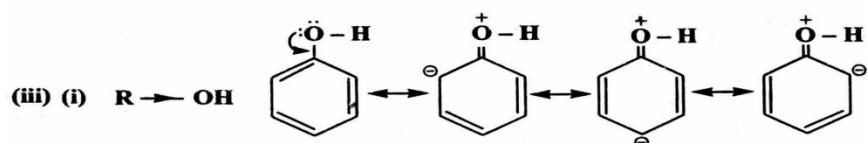
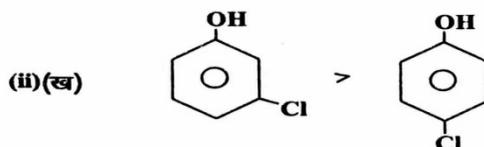
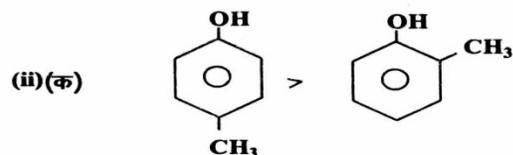
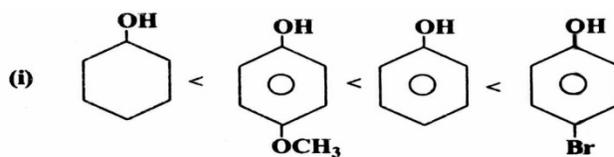
टॉलुईन सल्फोनिक अम्ल के सोडियम लवण को NaOH के साथ संगलित कर उत्पाद को अम्लीकृत करने पर *o*-क्रिसॉल प्राप्त होता है।



सैलिसिलक अम्ल

बोध प्रश्न (3) $C_6H_5CH_2OH < C_6H_5OH < C_2H_5OH$

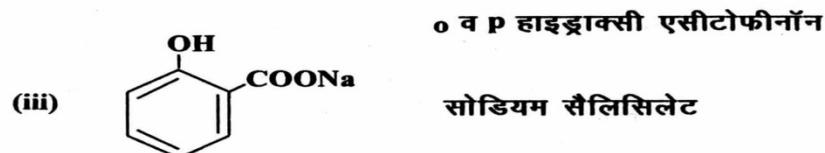
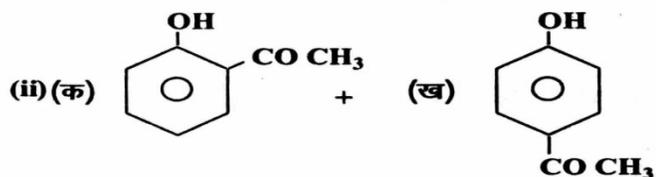
बोध प्रश्न (4)



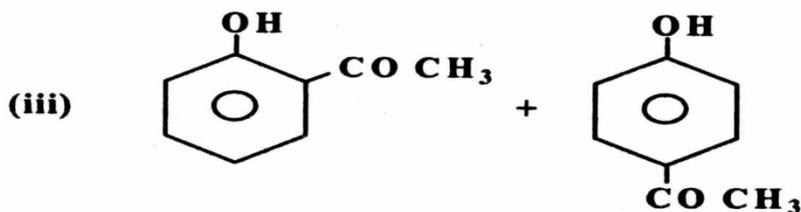
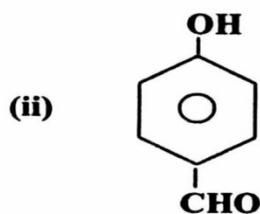
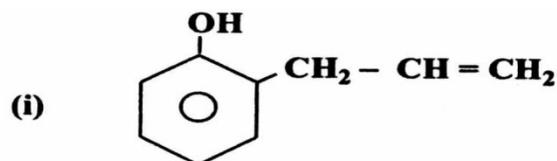
ऐल्किल समूह ऑक्सीजन पर घनत्व बढ़ा देता है जबकि फीनॉल में ऑक्सीजन धनावेशित हो जाता है और O-H बन्ध इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करके प्रोटॉन को मुक्त कर देता है।

प्रोटॉन त्यागने के बाद फीनॉक्साइड आयन अनुनाद द्वारा स्थायीकृत हो जाता है जो ऐल्कोहॉल में नहीं होता।

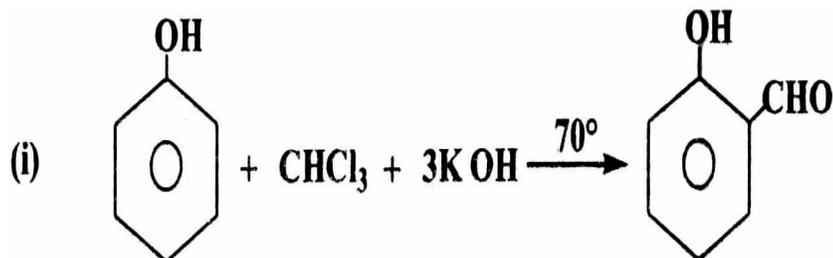
बोध प्रश्न (5)



बोध प्रश्न (6)



बोध प्रश्न (7) टाइमर टाइमन अभिक्रिया



5.12 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

1. फीनॉल की अम्लीय प्रकृति का वर्णन कीजिए?
2. निम्न फीनॉलो को उनकी बढ़ती हुई अम्लता के आधार पर व्यवस्थित कीजिए । अपने उत्तर की पुष्टी के कारण भी दीजिए ।
 - (i) o-नाइट्रोफीनॉल, फीनॉल, p-नाइट्रोफीनॉल, 2,4-डाइनाइट्रो-फीनॉल, 2,4,6- ट्राइनाइट्रोफीनॉल
 - (ii) फीनॉल, p- नाइट्रोफीनॉल, p क्लोरो फीनॉल व p-ऐमीनो-फीनॉल
3. फीनॉल बनाने की रैशिंग विधि तथा डाउ विधि दीजिए ।
4. ऐल्कोहॉलों की तुलना में फीनॉल प्रबल अम्लीय क्यों होता है? फीनॉल की अम्लता पर मेथिल व नाइट्रो प्रतिस्थापी समूह के प्रभाव की व्याख्या कीजिए ।
5. निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए -
 - (i) कोल्बे-शिमत् अभिक्रिया
 - (ii) राइमर-टाइमन अभिक्रिया
 - (iii) लैडरर-मैनासे अभिक्रिया
 - (iv) फ्रीज पुनर्विन्यास

(v) बैकेलाइट

6. समझाइए क्यों?

- (i) पिक्रिक अम्ल में कार्बोक्सिलिक समूह के न होते हुए भी यह एक अम्ल कहलाता है ।
- (ii) वायु में खुला छोड़ने से फीनॉल गहरे रंग के हो जाते हैं ।
- (iii) नाइट्रोफीनॉल की अपेक्षा p-नाइट्रोफीनॉल प्रबल अम्ल है ।
- (iv) बेन्जीन की तुलना में फीनॉल का हैलाजेनीकरण शीघ्रता से होता है ।

इकाई- 6

ईथर एवं इपॉक्साइड

(Ether & Epoxides)

इकाई की रूपरेखा

- 6.0 उद्देश्य
- 6.1 प्रस्तावना
- 6.2 नामकरण की पद्धति
- 6.3 विरचन की विधियाँ
- 6.4 भौतिक गुण
- 6.5 रासायनिक गुण
 - 6.5.1 C-O बंध के विदलन के कारण अभिक्रियाएँ
 - 6.5.2 स्वतः ऑक्सीकरण
 - 6.5.3 जिसल विधि
- 6.6 इपॉक्साइड
- 6.7 संश्लेषण की विधियाँ
- 6.8 इपॉक्साइड का अम्ल व क्षार उत्प्रेरित चक्रिय विवृतिकरण
- 6.9 इपॉक्साइड के चक्रिय विवृतिकरण का विन्यास
- 6.10 ग्रीन्यार तथा ऑर्गेनोलिथियम अभिकर्मको से अभिक्रिया
- 6.11 सारांश
- 6.12 शब्दावली
- 6.13 संदर्भ ग्रन्थ
- 6.14 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 6.15 अभ्यासार्थ प्रश्न

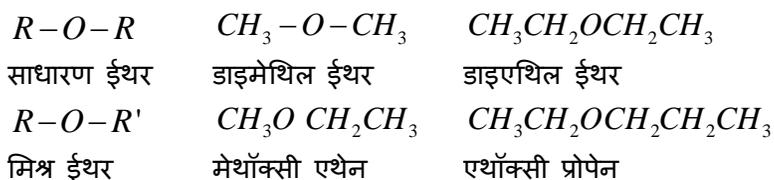
6.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको ईथर एवं इपॉक्साइड के विषय में निम्न जानकारी प्राप्त होगी -

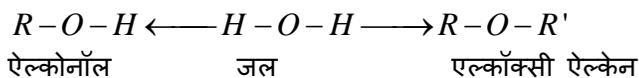
- ईथर समूह का नामकरण
- ईथर के संश्लेषण की विभिन्न विधियाँ
- भौतिक गुण
- रासायनिक अभिक्रियाएँ जैसे C-O बन्ध के विदलन के कारण विभिन्न अभिक्रियाएँ स्वतः ऑक्सीकरण व जीसल विधि से ऐल्कोक्सी समूह का भारात्मक आंकलन
- इपॉक्साइड के विरचन की विधियाँ
- इपॉक्साइड का क्षार व अम्ल उत्प्रेरित चक्रिय विवृतिकरण एवं उसका विन्यास
- इपॉक्साइड की रासायनिक अभिक्रियाएँ जैसे-ग्रीन्यार अभिकर्मक व ऑर्गेनोलिथियम अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया ।

6.1 प्रस्तावना (Introduction)

वे कार्बनिक यौगिक जिनमें द्विसंयोजक ऑक्सीजन परमाणु की दोनों संयोजकताएँ ऐल्किल समूहों से सन्तुष्ट हो, ईथर अथवा ऐल्कोक्सी ऐल्केन कहलाते हैं। ईथर का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n-2}O$ द्वारा निरूपित किये जाते हैं तथा इनका सामान्य सूत्र R-O-R होता है (जहाँ R तथा R' = ऐल्किल समूह) R तथा R' के समान होने पर इन्हें साधारण ईथर और असमान होने पर मिश्र ईथर कहते हैं। ईथर में ऐल्किल समूहों के स्थान पर ऐरिल समूह भी हो सकते हैं।



ये जल के द्विऐल्किल व्युत्पन्न या ऐल्कोहॉल के ऐल्किल व्युत्पन्न होते हैं। इन्हें ऐल्कोहॉल का ऐनहाइड्राइड भी कहा जाता है।



ईथर ऐल्किल ऑक्साइड के नाम से भी जाने जाते हैं। उदाहरणार्थ -



इस अध्याय में आप ईथर के नामकरण के विषय में खण्ड 6.2 में तथा विरचन की कुछ विशिष्ट विधियाँ के विषय में खण्ड 6.3 में पढ़ेंगे। आप 6.4 व 6.5 खण्ड में ईथर के भौतिक व रासायनिक गुणों के विषय में जानेंगे।

खण्ड 6.6 से 6.10 में आप इंपॉक्साइड के विभिन्न गुणों के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे।

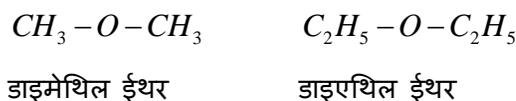
6.2 नामकरण (Nomenclature)

ईथरों का नामकरण निम्न प्रकार किया जाता है -

(क) सामान्य या रूढ़ प्रणाली

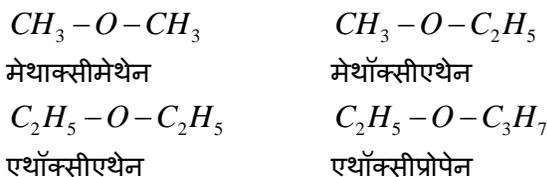
इस प्रणाली में नामकरण करते समय ऑक्सीजन से जुड़े ऐल्किल मूलकों को ईथर शब्द के पूर्वलग्न में लिखा जाता है। ऐल्किल मूलक एवं ईथर दो अलग-अलग शब्दों के रूप में लिखे जाते हैं।

जैसे -

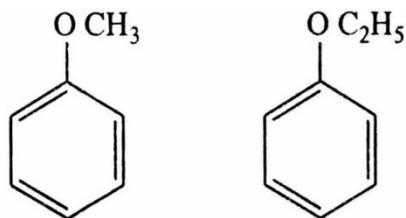


(ख) आई.यू.पी.ए.सी. प्रणाली (IUPAC System)

इस प्रणाली में ईथरों को हाइड्रोकार्बनों का ऐल्कोक्सी व्युत्पन्न माना जाता है। छोटे या कम कार्बन परमाणु वाले ऐल्किल समूह को ऐल्कोक्सी शब्द के रूप में लिखकर पूरा नाम एक साथ लिखते हैं। जैसे-



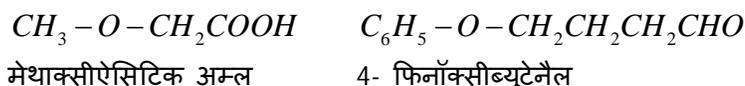
कुछ ऐरिल ऐल्किल ईथरों के रूढ़ नामों को आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) में भी मान लिया गया है। उदाहरणार्थ-



ऐनिसॉल

फेनीटॉल

जब किसी यौगिक में ईथर से अधिक वरीयता वाला क्रियात्मक समूह उपस्थित हो तो उसे मूल यौगिक का ऐल्कोक्सी (R-O-) या ऐरिलॉक्सी (Ar-O-) व्युत्पन्न माना जाता है।



बोध प्रश्न-1

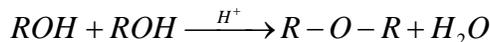
- (क) निम्नलिखित ईथरों के IUPAC नाम लिखिए -
- (i) $CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$
- (ii) $CH_3 - O - CH = CH_2$
- (ख) निम्नांकित के संरचनात्मक सूत्र लिखिए -
- (i) 3-मेथॉक्सीहेक्सेन (ii) 2-मेथॉक्सीप्रोपेन

6.3 विरचन की विधियाँ (Methods of Preparation)

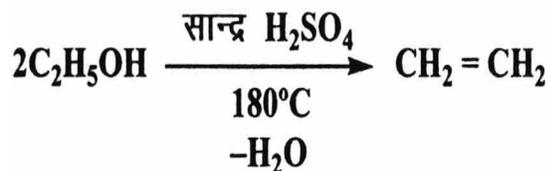
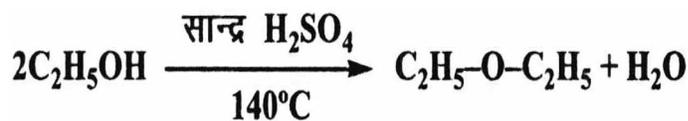
(क) ऐल्कोहॉल के अन्तराआण्विक निर्जलीकरण से

(Intermolecular dehydration of alcohol)

- (i) ऐल्कोहॉल के आधिक्य को अम्ल के साथ कम ताप पर गर्म करने पर ईथर बनते हैं।



इस अभिक्रिया में यदि ताप नियंत्रित नहीं रखा जाये तो ऐल्कीन भी बन जाती है, उदाहरणार्थ एथिल ऐल्कोहॉल को सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ 140°C पर गर्म करने पर डाइएथिल ईथर बनता है, जबकि 180°C पर एथिलीन प्राप्त होती है।

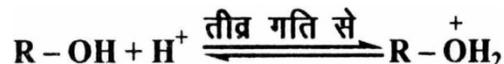


क्रिया विधि -

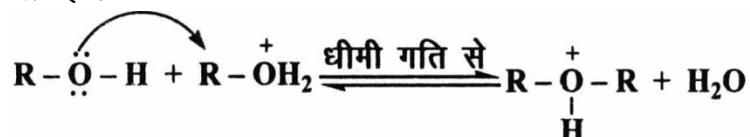
यह एक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है। प्राथमिक ऐल्कोहॉल S_N^2 क्रियाविधि से जबकि द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल S_N^1 क्रियाविधि से क्रिया करते हैं। क्रियाविधि निम्न चरणों में होती है (स्कीम 6.1)

S_N^2 क्रियाविधि

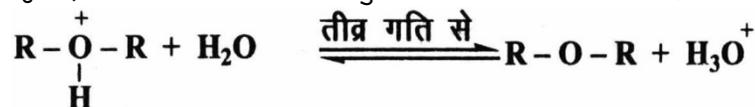
पद I. ऐल्कोहॉल अम्ल से प्रोटॉन ग्रहण करता है।



पद II. ऐल्कोहॉल का दूसरा अणु नाभिकस्नेही की भांति कार्य करता है और प्रोटॉनीकृत ऐल्कोहॉल पर आक्रमण करता है।



पद III. प्रोटॉनीकृत ईथर प्रोटॉन का जल के अणु पर स्थानान्तरण कर देता है।

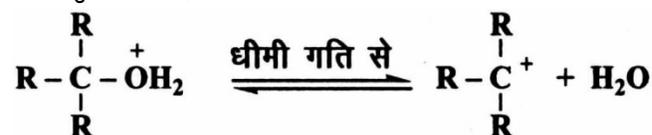


S_N^1 क्रियाविधि

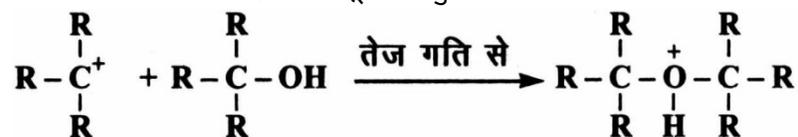
पद I. ऐल्कोहॉल का अम्ल के द्वारा प्रोटॉनीकरण



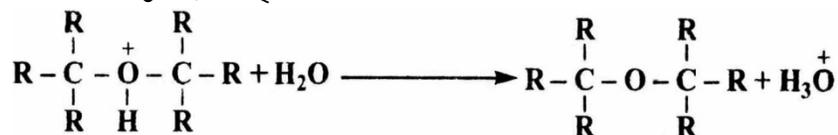
पद II. प्रोटॉनीकृत ऐल्कोहॉल से कार्बोकेटायन का बनना



पद III. कार्बोकेटायन की ऐल्कोहॉल के दूसरे अणु से अभिक्रिया

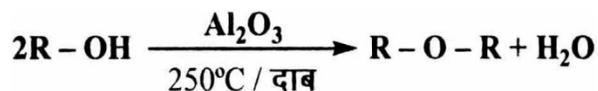


पद 1V. प्रोटॉनीकृत ईथर द्वारा प्रोटॉन का जल पर स्थानान्तरण

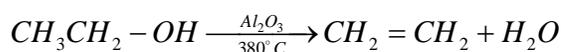


स्कीम (6.1) ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि

(ii) ऐल्कोहॉल की वाष्प को गर्म ऐलुमिना पर अपेक्षाकृत कम ताप पर प्रवाहित करने से भी ईथर बनते हैं।

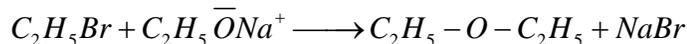


यदि अभिक्रिया का तापक्रम 380°C कर दें तो ईथर के स्थान पर एथीन प्राप्त होती हैं।



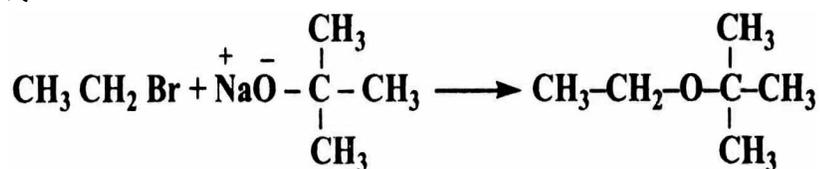
(ख) विलियमसन संश्लेषण (Williamson's Synthesis)

यह ईथर संश्लेषण की प्रयोगशाला विधि है। इस विधि में ऐल्किल हैलाइड को सोडियम या पोटैशियम ऐल्कोक्साइड के साथ गर्म किया जाता है। इससे सरल व मिश्रित दोनों प्रकार के ईथर बनाये जा सकते हैं।



एक मिश्र ईथर बनाने के लिए प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड के साथ द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐल्कोक्साइड की अभिक्रिया करानी चाहिए क्योंकि द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्किल हैलाइड प्रबल क्षार की उपस्थिति में विलोपन अभिक्रिया कर ऐल्कीन बनाते हैं।

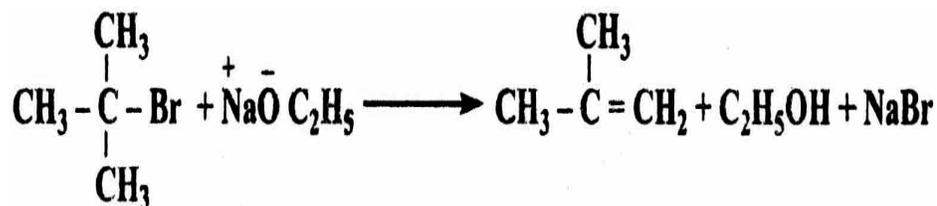
उदाहरणार्थ -



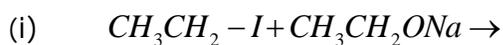
सोडियम तृतीयक
ब्यूटॉक्साइड

एथिल तृतीयक
ब्यूटिल ईथर

यदि तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड और सोडियम एथाॅक्साइड लेंगे तो तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड प्रबल क्षार सोडियम एथाॅक्साइड की उपस्थिति में विलोपन अभिक्रिया द्वारा मेथिल प्रोपीन बनेगा।

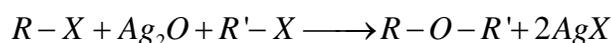
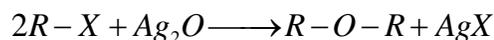


बोध प्रश्न-2 अभिक्रिया पूर्ण कीजिए -



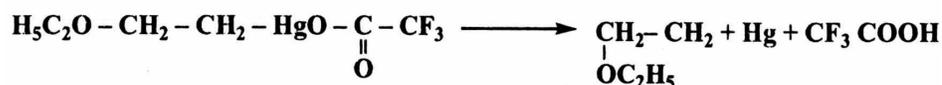
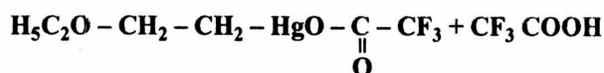
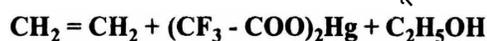
(ग) **ऐल्किल हैलाइडों से (From Alkyl halides)**

शुष्क सिल्वर ऑक्साइड के साथ ऐल्किल हैलाइडों को गरम करने पर ईथर बनता है ।



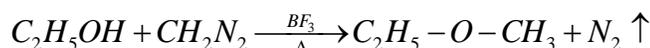
(घ) **ऐल्कोक्सीमर्क्यूरिकरण - अपचयन द्वारा (By Alkoxymercuration Reduction)**

ऐल्कीनों को ऐल्कोहॉलों की उपस्थिति में THF विलायक में मर्क्यूरिक ट्राइफ्लूओरोऐसीटेट के साथ क्रिया करवाने पर बनने वाले ऐल्कोक्सी मर्क्यूरिक लवण का सोडियम बोरोहाइड्राइड द्वारा अपचयन करने से ईथर प्राप्त होता है । इस क्रिया में मर्क्यूरिक लवण बनने की क्रिया को ऐल्कोक्सी मर्क्यूरिकरण कहते हैं ।



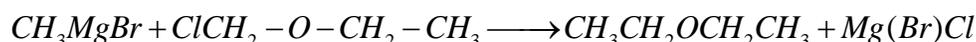
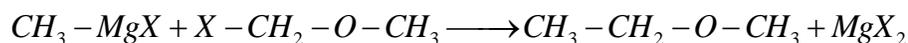
(च) **डाइऐजोमेथेन से (From diazomethane)**

ऐल्कोहॉल पर डाइऐजोमेथेन की क्रिया बोरोन ट्राइफ्लोराइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में कराने पर मेथिल ईथर बनते हैं ।



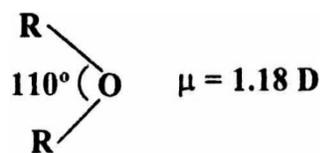
(छ) **ग्रिन्यार अभिकर्मक से (From Grignard reagent)**

ग्रिन्यार अभिकर्मक की सहायता से α - हैलोईथर को उच्चतर ईथर में परिवर्तित किया जा सकता है ।



6.4 भौतिक गुण (Physical Properties)

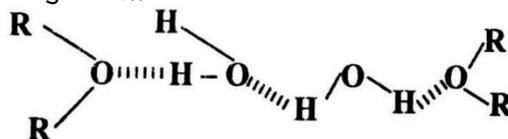
ईथर श्रेणी के निम्नतर सदस्य गैसीय या वाष्पशील द्रव होते हैं और इनकी वाष्प अत्यन्त ज्वलनशील होती है । ईथर में C-O बन्ध ध्रुवीय प्रकृति का होता है और C-O-C कोण का मान 180° न होकर 110° होता है । अतः ईथर ध्रुवीय यौगिक होता है ।



ईथर की इस अल्प ध्रुवता का इसके क्वथनांक पर कोई विशेष प्रभाव नहीं पड़ता । इनके क्वथनांक समावयवी ऐल्कोहॉलो की अपेक्षा कम होते हैं क्योंकि इनमें हाइड्रोजन बन्धन नहीं पाया जाता जिससे इसके अणुओं में संगुणन नहीं होता ।

ईथर जल से हल्के होते हैं और ये अपनी वाष्पशीलता के कारण शीतलन प्रभाव दर्शाते हैं अर्थात् शीतलता का अनुभव कराते हैं ।

ईथर की जल में विलेयता, ऐल्कोहॉल के लगभग समान होती है क्योंकि इनमें जल के साथ अन्तराणुक हाइड्रोजन बंधन पाया जाता है ।



बोध प्रश्न -3 कारण समझाइए -

(i) ईथर का क्वथनांक समावयवी ऐल्कोहॉल की अपेक्षा कम होती है ।

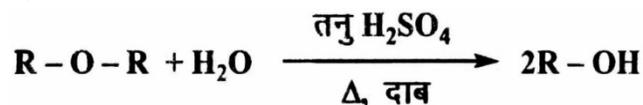
6.5 रासायनिक गुण (Chemical Properties)

ईथर अपेक्षाकृत अक्रियाशील होते हैं तथा क्षारों ऑक्सीकारको एवं अपचयकों के प्रति स्थायी होते हैं, ऑक्सीजन पर उपस्थित दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के कारण ये लुईस क्षार की भाँति कार्य करते हैं । ईथर की कुछ प्रमुख अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार हैं -

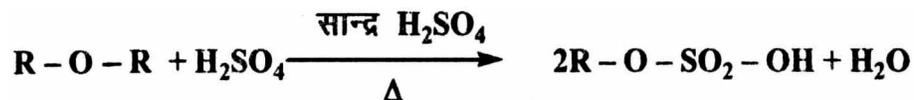
6.5.1 C-O बंध के विदलन के कारण अभिक्रियाएँ (Reactions due to cleavage of C-O bond)

(क) जल अपघटन (Hydrolysis)

तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ उच्च दाब पर गर्म करने पर ईथर का ऐल्कोहॉल में जल अपघटन हो जाता है



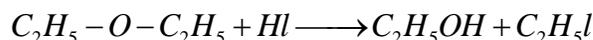
लेकिन सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करने पर ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट बनता है ।



(ख) हैलोजन अम्लों के साथ विघटन (Dissociation with halogen acids)

सान्द्र हैलोजन अम्ल (HI व HBr) के साथ ईथर की अभिक्रिया करवाने पर C-C बन्ध टूट जाता है । निम्न ताप पर ऐल्किल हैलाइड व ऐल्कोहॉल का मिश्रण बनता है जबकि उच्च ताप पर ऐल्किल हैलाइड ही बनते हैं । उदाहरणार्थ -

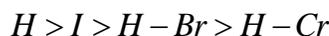
ठण्डे HI से (निम्न ताप पर) क्रिया -



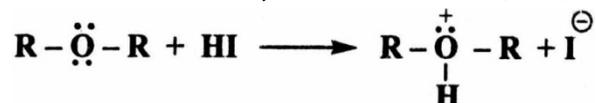
उच्च ताप पर (गरम) HI से क्रिया -



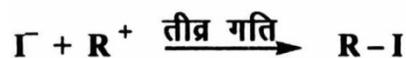
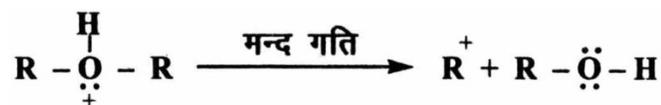
हैलोजन अम्लों की क्रियाशीलता का क्रम है -



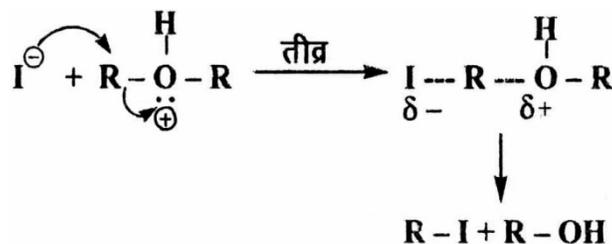
क्रियाविधि - ईथर की संरचनानुसार S_N^1 अथवा S_N^2 क्रियाविधि होती है। दोनों ही प्रकार की क्रियाविधियों में प्रथम पद में ईथर का प्रोटॉनीकरण होता है।



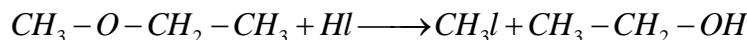
S_N^1 क्रियाविधि



S_N^2 क्रियाविधि



मिश्रित ईथर से HI की क्रिया करवाने पर छोटा एवं अशॉखित ऐल्किल समूह ऐल्किल हैलाइड बनाता है एवं दूसरा ऐल्कोहॉल में परिवर्तित होता है क्योंकि यह क्रिया S_N^2 क्रियाविधि से होती है।

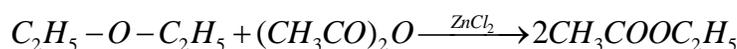
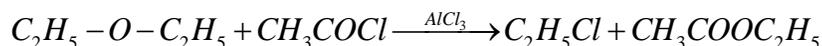


(ग) अपचयन (Reduction)

डाइएथिल ईथर का सोडियम व द्रवित अमोनिया में अपचयन होकर ऐल्केन तथा ऐल्कोनाॅल बनते हैं।

(घ) ऐसिलीकरण (Acylation)

ईथर के साथ अम्ल क्लोराइड अथवा ऐनहाइड्राइड की क्रिया लुईस अम्ल की उपस्थिति में कराने पर ऐसिलीकरण होता है तथा एस्टर एवं ऐल्किल क्लोराइड का निर्माण होता है।



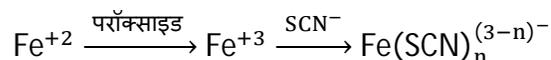
6.5.2 स्वतः ऑक्सीकरण (Auto oxidation)- परॉक्साइड का बनना (Formation of peroxide)

ईथर, वायु की उपस्थिति में ऑक्सीजन से क्रिया करके अस्थायी परऑक्साइड बनाती है।



ईथर परॉक्साइड

ईथर के वाष्पन पर यह परॉक्साइड बचा रह जाता है जो विस्फोट के साथ अपघटित होता है। अतः ईथर का आसवन या वाष्पन करने से पहले इसे परॉक्साइड रहित करना आवश्यक होता है। ईथर में परॉक्साइड का परीक्षण करने के लिए उसमें फेरस अमोनियम सल्फेट तथा पोटेशियम थायोसायनेट का विलयन डालते हैं। परॉक्साइड उपस्थित होने पर लाल रंग उत्पन्न होता है।



ईथर को परॉक्साइड से मुक्त करने के लिए इसे फेरस लवण के साथ धोया जाता है, जो परॉक्साइड को अपचयित कर देता है।

परॉक्साइड बनने से रोकने के लिए ईथर में क्यूप्रस ऑक्साइड की अल्पमात्रा मिला देते हैं। ईथर में कुछ ऐल्कोहॉल अशुद्धि के रूप में होता है जो ईथर का परॉक्साइड में अपचयन को रोकता है।

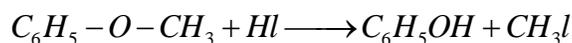
6.5.3 जीसल विधि (Ziesel's Method)

यह ईथर में ऐल्कोक्सी समूह के परिक्षण एवं भारात्मक आकलन (Quantitative estimation) की विधि है। इसमें ईथर के ज्ञात भार की अभिक्रिया 57% HI कराते हैं। अभिक्रिया के फलस्वरूप बने वाष्पशील ऐल्किल आयोडाइड को सिल्वर नाइट्रेट के ऐल्कोहॉली विलयन में अवशोषित कर लेते हैं। ऐल्किल आयोडाइड एवं सिल्वर नाइट्रेट की अभिक्रिया से सिल्वर आयोडाइड का भारात्मक अवक्षेप प्राप्त होता है। इस अवक्षेप को जल से धो कर सुखा लेते हैं। इस शुष्क अवक्षेप का भार ज्ञात कर लेते हैं। AgI, RI एवं -OR के मोल में निम्न सम्बन्ध है-

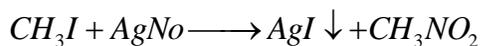
$$\text{AgI} = \text{RI} = -\text{OR}$$

इस प्रकार ईथर के भार एवं सिल्वर आयोडाइड के भार से ऐल्कोक्सी समूह की संख्या और भारात्मक आकलन निम्न प्रकार किया जा सकता है।

ऐनिसाल के ज्ञात भार की सांद्र HI (57% HI) के साथ अभिक्रिया पर यह निम्न प्रकार अपघटित होता है -

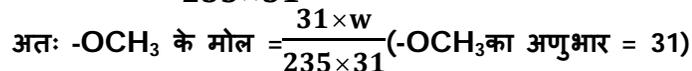
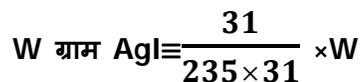
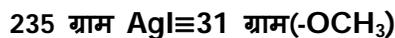


इस प्रकार प्राप्त CH₃I को सिल्वरनाइट्रेट के ऐल्कोहॉली विलयन में अवशोषित करने पर सिल्वर आयोडाइड का अवक्षेप प्राप्त होता है जिसे जल से धोकर सुखा लेते हैं। इसका भार ज्ञात कर लेते हैं -



235ग्राम 31ग्राम

माना ऐनिसोल का भार W ग्राम है और प्राप्त AgI का भार w ग्राम है ।



6.6 इपॉक्साइड (Epoxides)

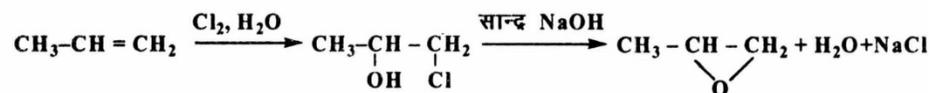
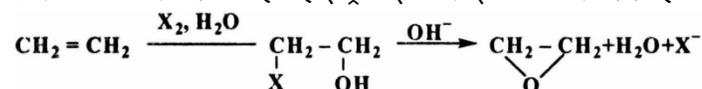
इपॉक्साइड चक्रीय ईथर हैं और इसी तीन सदस्यीय वलय के कारण ये विशिष्ट गुण दर्शाते हैं। एथिलीन ऑक्साइड इस श्रेणी का सरलतम एवं महत्वपूर्ण सदस्य है जिसे IUPAC नामकरण पद्धति में ऑक्सीरेन भी कहते हैं ।

6.7 संश्लेषण की विधियाँ (Methods of Preparation)

इपॉक्साइड का निर्माण निम्न विधियों द्वारा किया जाता है ।

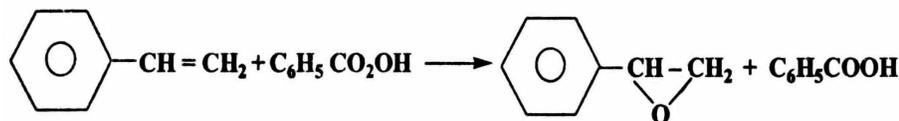
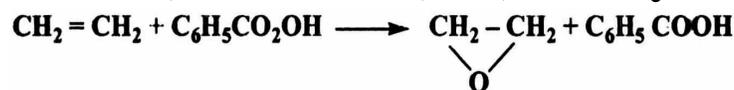
(क) हैलोहाइड्रिन से (From halohydrin)

हैलोहाइड्रिन ऐल्कीन के द्विबन्ध पर हैलोजन एवं जल के योग से प्राप्त होते हैं । क्षारों की उपस्थिति में हैलोहाइड्रिन इपॉक्साइड में परिवर्तित हो जाते हैं ।

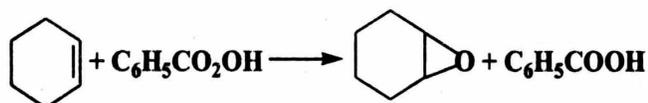


(ख) परऑक्सीकरण द्वारा (By peroxidation)

परऑक्सीबेन्जोइक अम्ल से ऐल्कीन, इपॉक्साइड में ऑक्सीकृत हो जाती है ।



स्टाइरीन ऑक्साइड



साइक्लोहेक्सीन

साइक्लोहेक्सीन ऑक्साइड

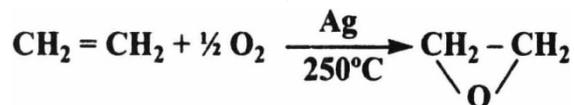
बोध प्रश्न 4

अभिक्रिया पूर्ण करो-



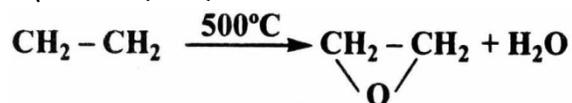
(ग) ऐल्कीनों के उत्प्रेरकीय ऑक्सीकरण द्वारा (By catalytic Oxidation of alkenes)

सिल्वर उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्कीन को ऑक्सीकरण के साथ सद्दाब 200-300°C ताप पर गरम करने पर इपॉक्साइड बनते हैं। इस विधि द्वारा एथिलीन ऑक्साइड को औद्योगिक स्तर पर तैयार करते हैं।



(घ) 1,2 - ग्लाइकॉल से (From 1,2- Glycols)

1,2 - ग्लाइकॉल, जैसे एथिलीन ग्लाइकॉल को अकेले ही 500°C ताप पर गरम करने पर एथिलीन ऑक्साइड प्राप्त होता है।

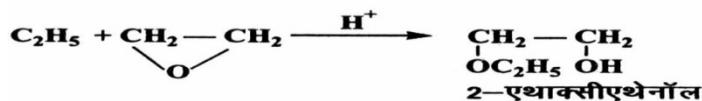
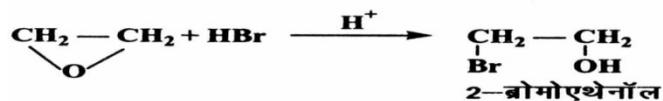
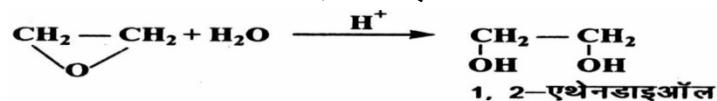


6.8 इपॉक्साइड का अम्ल व क्षार उत्प्रेरित चक्रिय विवृतिकरण (Acid & Base catalysed ring opening of epoxide ring)

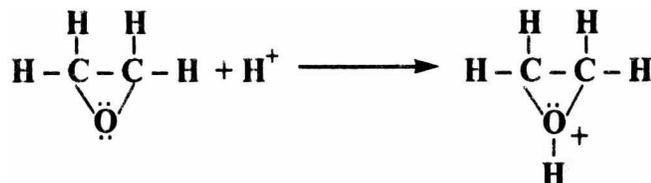
इपॉक्साइड अत्यधिक क्रियाशील यौगिक हैं, क्योंकि तीन सदस्यीय वलय, उच्च तनाव के कारण सुगमता से खुल जाती है। इसमें बन्ध कोण 60° होता है जो सामान्य चतुष्फलकीय बन्ध कोण 109.5° से बहुत कम है। अम्ल व क्षार इपॉक्साइड के कार्बन-ऑक्सीकरण बन्ध का विघटन कर देते हैं।

(क) अम्ल-उत्प्रेरित वलय विदलन (Acid catalyzed ring cleavage)

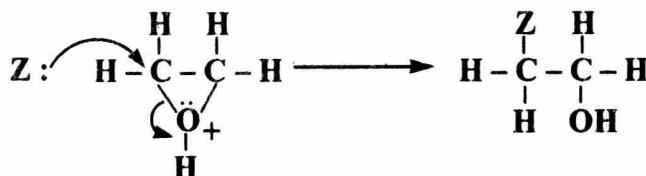
इपॉक्साइड अतिसुगमता से अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रिया में भाग लेते हैं तथा इपॉक्साइड वलय खुलने के साथ योगात्मक उत्पाद बनता है।



क्रियाविधि - अम्ल की उपस्थिति में इपॉक्साइड का प्रोटोनीकरण हो जाता है जो दूसरे पद में नाभिकस्नेही से क्रिया करके उत्पाद देता है। इसमें नाभिकस्नेही विपरीत दिशा में प्रहार करता है जिससे विपक्ष उत्पाद बनता है। (स्कीम 6.2)



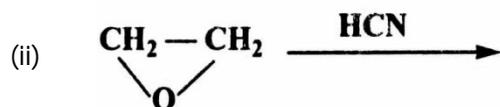
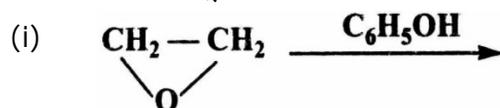
प्रोटोनीकृत इपॉक्साइड



(स्कीम 6.2) अम्ल-उत्प्रेरित वलय वियलन की

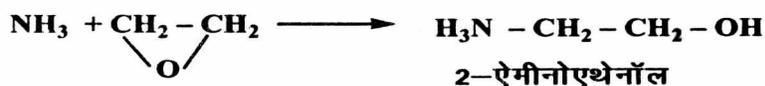
बोध प्रश्न 5

अभिक्रिया पूर्ण करो-

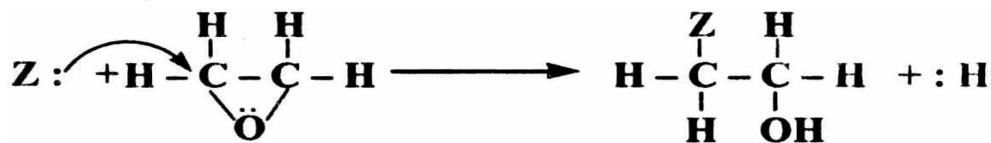


(ख) क्षार-उत्प्रेरित वलय विदलन (Base catalyzed ring cleavage)

क्षारों द्वारा भी इपॉक्साइड की वलय खुल जाती है तथा नाभिकस्नेही प्रहार के बाद योगात्मक उत्पाद बनते हैं।

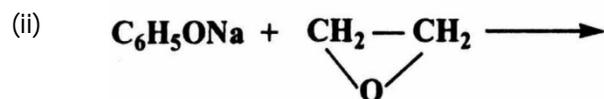
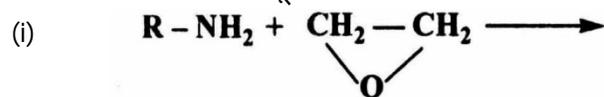


क्रियाविधि - क्षारीय माध्यम में नाभिकस्नेही का आक्रमण प्रोटोनीकृत इपॉक्साइड पर न होकर विप्रोटोनीकृत इपॉक्साइड पर होता है। (स्कीम 6.3)



(स्कीम 6.3) क्षार उत्प्रेरित वलय वियलन की क्रियाविधि

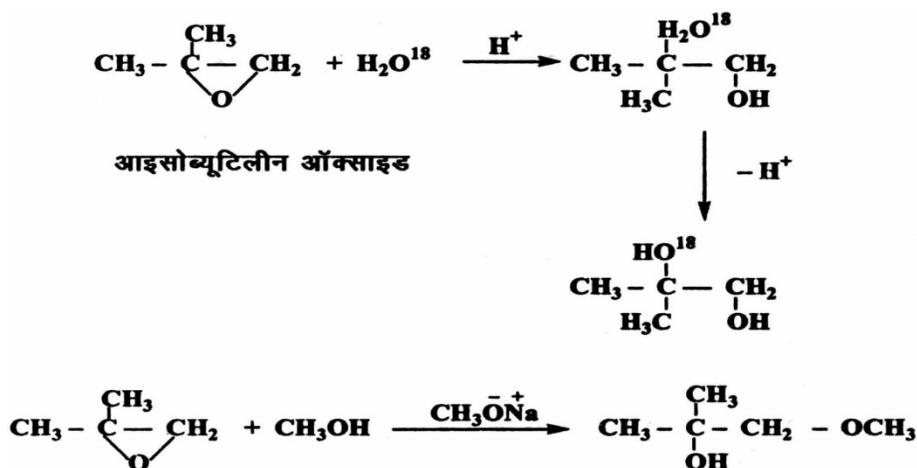
बोध प्रश्न 6 अभिक्रिया पूरी करो-



6.9 इपॉक्साइड के चक्रिय विवृत्तिकरण का विन्यास (Orientation of epoxide ring opening)

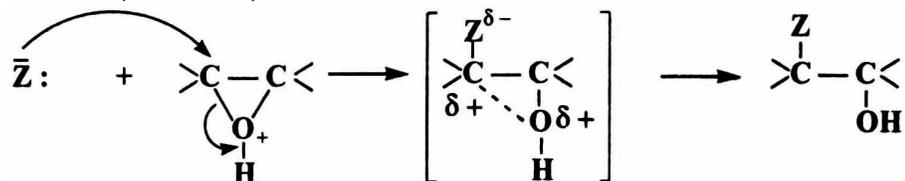
इपॉक्साइड वलय में दो कार्बन परमाणु होते हैं और वलय पर नाभिकस्नेही प्रहार के समय Nu^- किसी भी कार्बन पर प्रहार कर सकता है। सममित इपॉक्साइड में तो Nu^- के किसी भी कार्बन पर प्रहार करने पर एक ही उत्पाद प्राप्त होता है लेकिन असममित इपॉक्साइडों से भिन्न-भिन्न उत्पाद प्राप्त होते हैं। मुख्यतः असममित इपॉक्साइडों में Nu^- के प्रहार करने का स्थान अभिक्रिया के माध्यम पर निर्भर करता है। अम्लीय माध्यम में नाभिकस्नेही इपॉक्साइड वलय में अधिकतम प्रतिस्थापित कार्बन पर प्रहार करता है जबकि क्षारीय माध्यम में न्यूनतम प्रतिस्थापित कार्बन पर प्रहार करता है।

उदाहरणार्थ -



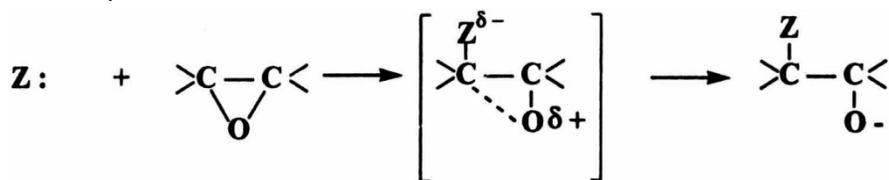
क्रियाविधि - दोनों अभिक्रियाएँ S_N2 क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती हैं, अर्थात् C-O बन्ध का टूटना एवं नाभिकस्नेही का आक्रमण एक ही पद में होता है अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रिया (स्कीम 6.4) में इपॉक्साइड वलय में अत्यधिक कोणीय विकृति के कारण पहले से दुर्बल C - O बन्ध प्रोटोनिकरण के कारण और अधिक दुर्बल हो जाता है क्योंकि हाइड्रॉक्सिल समूह अच्छा अवशिष्टकारी (Leaving) समूह है। नाभिकस्नेही ROH, H₂O आदि होते हैं जो दुर्बल होते हैं। अतः अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रिया में बन्ध बनने की अपेक्षा बंध टूटने की प्रक्रिया तीव्र होती है और कार्बन पर पर्याप्त धनावेश आ जाता है, इस कारण संक्रमण अवस्था का स्थायित्व त्रिविम कारकों की अपेक्षा इलेक्ट्रॉनिय कारको द्वारा नियन्त्रित हो जाता है। इसलिए नाभिकस्नेही उसी

कार्बन पर प्रहार करता है जो धनावेश का अधिकतम विस्थानीकरण करता है अर्थात् Nu^- अधिकतम प्रतिस्थापित कार्बन पर प्रहार करता है। संक्रमण अवस्था में आक्रमणकारी एवं अवशिष्टकारी समूह पर्याप्त दूरी पर रहते हैं। जिसके कारण त्रिविम बाधा कम प्रभावी रहती है।



(स्कीम-6.4) इपॉक्साइड में अम्ल उत्प्रेरित $\text{S}_{\text{N}}1$ अभिक्रिया

क्षारीय माध्यम में अवशिष्टकारी समूह (प्रबल क्षारीय ऐल्कोक्साइड, ऑक्सीजन) दुर्बल होता है जबकि नाभिकस्नेही (OH^- , RO^-) प्रबल होता है। अतः बन्ध बनने एवं टूटने की प्रक्रिया सन्तुलित रहती है जिससे कार्बन पर आवेश नगण्य होता है। इस कारण अभिक्रिया की गति त्रिविम कारको द्वारा नियंत्रित होती है। इसलिए नाभिकस्नेही न्यूनतम प्रतिस्थापित कार्बन पर प्रहार करता है।

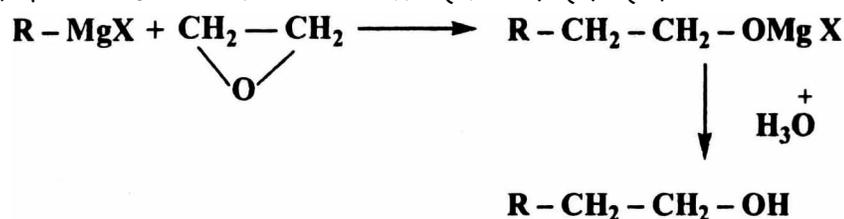


(स्कीम 6.5) इपॉक्साइड में क्षार उत्प्रेरित $\text{S}_{\text{N}}2$ अभिक्रिया

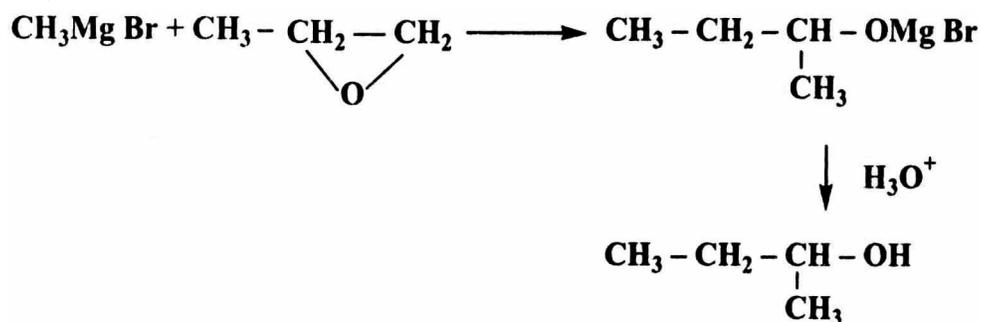
6.10 ग्रीन्यार तथा ऑर्गेनोलिथीयम अभिकर्मको से अभिक्रिया

(क) ग्रीन्यार अभिकर्मकों से अभिक्रिया (Reaction with Grignard reagents)

इपॉक्साइड की ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया करवाकर योगोत्पाद का जल अपघटन करने पर दो कार्बन अधिक वाला प्राथमिक ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

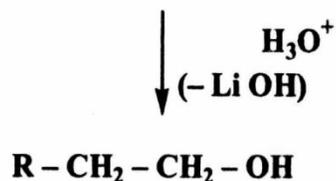
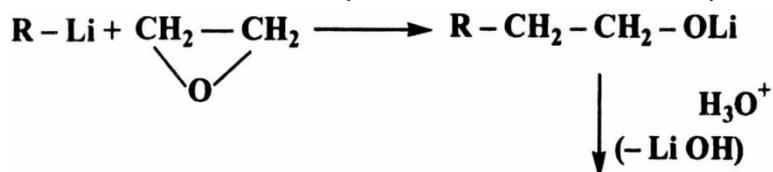


उदाहरणार्थ

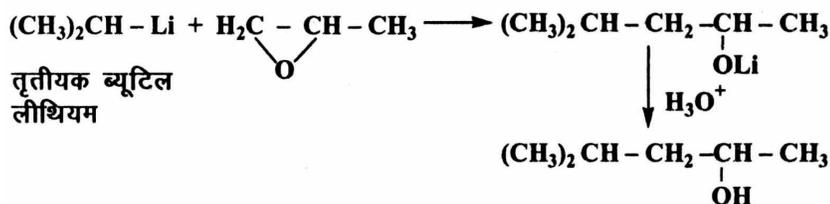
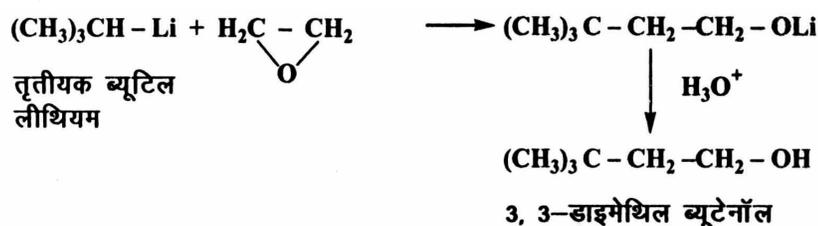


(ख) ऑर्गेनोलिथियम अभिकर्मकों से अभिक्रिया (Reaction with Organo lithium reagents)

ऑर्गेनोलिथियम यौगिक (सामान्यतः ऐल्किललिथियम) ग्रीन्यार अभिकर्मक की अपेक्षा अधिक क्रियाशील होते हैं और ग्रीन्यार अभिकर्मक के अनुरूप इपॉक्साइड के साथ तीव्रता से क्रिया करके ऐल्कोक्सी लिथियम बनाते हैं जिनके जल अपघटन से ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं ।



उदाहरणार्थ



4-मेथिल - 2 - पेन्टेनॉल

6.13 सारांश (Summary)

- इस इकाई में आपने ईथर व इपॉक्साइड के विषय में जानकारी प्राप्त की ।
- वे कार्बनिक यौगिक जिनमें द्विसंयोजक ऑक्सीजन परमाणु की दोनों संयोजकताएँ ऐल्किल समूहों से सन्तुष्ट हो ईथर कहलाते हैं ।
- ईथर का सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ होता है ।
- ऐल्कोहॉल के अन्तराआण्विक निर्जलीकरण से ईथर बनाए जाते हैं ।
- विलियमसन संश्लेषण - इस विधि में ऐल्किल हैलाइड को सोडियम ऐल्कोक्साइड के साथ गरम करने पर ईथर प्राप्त होता है ।
- ईथर अत्यन्त ज्वलनशील द्रव हैं, इनके क्वथनांक समावयवी ऐल्कोहालो की अपेक्षा कम होता है।
- ईथर ध्रुवीय यौगिक हैं ।

- तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ उच्च दाब पर गर्म करने पर ईथर का ऐल्कोहॉल में जल अपघटन हो जाता है ।
- ईथर, सान्द्र हैलोजन अम्ल के साथ ठण्डे में ऐल्कोहॉल तथा उच्च ताप पर ऐल्किल हैलाइड देता है ।
- वायु की उपस्थिति में ईथर का स्वतः ऑक्सकरण हो जाता है और परॉक्साइड बनता है ।
- परॉक्साइड बनने से रोकने के लिए ईथर में अल्प मात्रा में क्यूप्रस ऑक्साइड मिलाया जाता है ।
- जीसल विधि से ईथर में ऐल्कोक्सी समूह का परिक्षण व भारात्मक आकलन किया जाता है।
- इपॉक्साइड चक्रीय ईथर है और इसी तीन सदस्यीय वलय के कारण ये विशिष्ट गुण दर्शाते हैं।
- इपॉक्साइड अत्याधिक क्रियाशील यौगिक हैं, अम्ल या क्षार दोनों इपॉक्साइड के कार्बन-ऑक्सीजन बन्ध का विघटन कर देते हैं ।
- अम्लीय माध्यम में नाभिकस्नेही इपॉक्साइड वलय में अधिकतम प्रतिस्थापित कार्बन पर प्रहार करता है, जबकि क्षारीय माध्यम में न्यूनतम प्रतिस्थापित कार्बन पर ।
- इपॉक्साइड ग्रीन्यार अभिकर्मको से अभिक्रिया करता है, इस योगात्पाद का जल अपघटन करने पर प्राथमिक ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है ।
- ऑगेनोलीथियम अभिकर्मक के साथ ऐल्कोक्सी लिथियम उत्पाद जो जल अपघटन के बाद ऐल्कोहॉल देता है ।

6.12 शब्दावली (Glossary)

इलेक्ट्रान मोचन	:	Electron releasing, इलेक्ट्रान देने वाला
भारात्मक आकलन	:	Quantitative estimation, शुद्ध रूप में किसी तत्व को उसके विलयन से उसके यौगिक के रूप में अवक्षेपित करने के पश्चात् निश्चित संघटन वाले यौगिक में परिवर्तित करके उसका भार ज्ञात करने की विधि भारात्मक विश्लेषण विधि कहलाती है ।

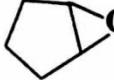
6.13 संदर्भ ग्रन्थ (References)

1. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री : वाल्यूम- I, आई.एल फिनार पियरसन एजुकेशन दिल्ली ।
2. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री : मॉरिसन एण्ड बॉयड प्रिंटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

6.14 बोध प्रश्नों का उत्तर

1. (क) (i) प्रोपॉक्सी प्रोपेन
(ii) मेथाक्सी ऐथीन
(ख) (i)
$$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{O} \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \text{CH}_3$$

(ii)
$$\text{CH}_3 - \text{O} - \underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$$

2. (i) $CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + NaI$
(ii) $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3 + NaI$
3. (i) ईथर का क्वथनांक समावयवी ऐल्कोहॉल की अपेक्षा कम होता है क्योंकि इनमें हाइड्रोजन बन्धन नहीं पाया जाता जिससे इसके अणुओं में संगुणन नहीं होता है ।
4.  $O + C_6H_5COOH$
5. (i) $C_6H_5-O-CH_2-CH_2-OH$
(ii) $NC-CH_2-CH_2-OH$
6. (i) $RNHCH_2CH_2OH$
(ii) $C_6H_5OCH_2CH_2OH$

6.15 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

- ईथर के बनाने की निम्न विधियां दीजिये -
 - ऐल्कोहॉल का निर्जलकरण एवं क्रियाविधि
 - विलियमसन संश्लेषण
 - ऐल्कोहॉल का ऐल्किनीकरण
- ईथर के स्वतः ऑक्सीकरण से आपका क्या तात्पर्य है । ईथर की ऑक्सोनियम लवण बनाने वाली दो अभिक्रियाएँ समीकरणों सहित लिखिये ।
- ईथर में C-O बंध के वियलन की अभिक्रिया का उल्लेख हाइड्रोजन हैलाइड के साथ अभिक्रिया का उदाहरण लेकर कीजिये ।
- निम्न पर टिप्पणी लिखिये -
 - जीसल विधि
 - ईथर का स्वतः ऑक्सीकरण
- एपॉक्साइड क्या है ? इपॉक्साइड की वलय खुलने वाली अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रियाओं के दो उदाहरण दीजिये ।
- एक उपयुक्त उदाहरण लेकर एपॉक्साइड वलय के खुलने का अभिविन्यास दीजिये ।

इकाई की रूपरेखा

7.0 उद्देश्य

7.1 प्रस्तावना

7.2 नामकरण की पद्धति

7.2.1 ऐल्डिहाइड के नामकरण की पद्धति

7.2.2 कीटोन के नामकरण की पद्धति

7.2.3 चक्रीय ऐल्डिहाइड व कीटोन का नामकरण

7.3 कार्बोनिल समूह की संरचना

7.4 ऐल्डिहाइड व कीटोन के बनाने की विधियाँ

7.4.1 अम्ल क्लोराइड से ऐल्डिहाइड एवं कीटोन का संश्लेषण

7.4.2 1,3-डाइथायएन से ऐल्डिहाइड एवं कीटोन का संश्लेषण

7.4.3 नाइट्राइलों से कीटोन का संश्लेषण

7.4.4 कार्बोक्सिलिक अम्लों से कीटोन का संश्लेषण

7.5 भौतिक गुण

7.6 कार्बोनिल समूह की ध्रुवणता

7.7 कार्बोनिल यौगिकों में नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि

7.7.1 कार्बोनिल यौगिकों की क्रियाशीलता का क्रम

7.8 अमोनिया के व्युत्पन्नों के साथ कार्बोनिल यौगिकों का संघनन

7.9 कार्बोनिल यौगिकों का अमोनिया के साथ संघनन

7.10 सारांश

7.11 शब्दावली

7.12 संदर्भ ग्रन्थ

7.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

7.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

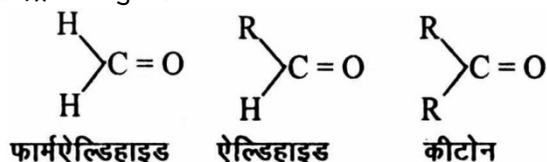
7.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको ऐल्डिहाइड एवं कीटोन के विषय में निम्न जानकारी प्राप्त होगी -

- कार्बोनिल समूह का नामकरण एवं उनकी संरचना
- ऐल्डिहाइड एवं कीटोन के संश्लेषण की विशिष्ट विधियाँ
- (अम्ल क्लोराइड से, 1,3-डाइथायएन से, नाइट्रिल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल से)
- भौतिक गुणधर्म
- नाभिकस्नेही योग अभिक्रियाओं की क्रियाविधि
- अमोनिया एवं उसके व्युत्पन्नों के साथ कार्बोनिल यौगिकों का संघनन

7.1 प्रस्तावना (Introduction)

वे कार्बनिक यौगिक जिनमें कार्बोनिल समूह ($>C=O$) पाया जाता है, उन्हें कार्बोनिल यौगिक कहते हैं। कार्बोनिल समूह से जुड़े परमाणु या समूहों के आधार पर इन्हें दो वर्गों में विभक्त करते हैं - ऐल्डिहाइड एवं कीटोन। वे कार्बोनिल यौगिक जिनमें कार्बोनिल समूह से कम से कम एक हाइड्रोजन जुड़ा हो उन्हें ऐल्डिहाइड कहते हैं और जब कार्बोनिल समूह से दो ऐल्किल समूह जुड़े जाते हों तो कीटोन कहते हैं। फार्मऐल्डिहाइड एक अपवाद है जिसमें कार्बोनिल समूह से दो हाइड्रोजन जुड़े होते हैं।



अतः ऐल्डिहाइड समूह ($-CHO$) एकल संयोजी है जो कार्बन श्रृंखला के एक सिरे पर स्थित रहता है जबकि कीटोन समूह $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ द्विसंयोजी होता है जो कार्बन श्रृंखला के मध्य में स्थित होता है।

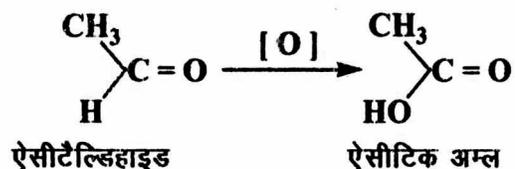
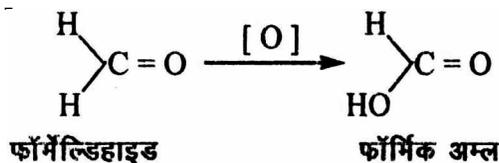
इस अध्याय में आप कार्बोनिल यौगिकों के नामकरण के विषय में खण्ड 7.2 में तथा कार्बोनिल यौगिकों की संरचना के विषय में खण्ड 7.3 में पढ़ेंगे। कार्बोनिल यौगिकों के विरचन की कुछ विशिष्ट विधियाँ आप खण्ड 7.4 में पढ़ेंगे। खण्ड 7.7 में नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया की क्रियाविधि और अन्त में 7.8 व 7.9 में कार्बोनिल समूह की कुछ विशिष्ट अभिक्रियाओं पर प्रकाश डाला जाएगा।

7.2 नामकरण (Nomenclature)

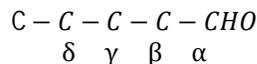
7.2.1 ऐल्डिहाइड के नामकरण की पद्धति

(i) रूढ़ पद्धति में इनके ऑक्सीकरण से प्राप्त होने वाले संगत अम्ल के नाम से अनुलग्न 'इक अम्ल' (ic acid) को हटाकर उसके स्थान पर ऐल्डिहाइड लगा कर नाम दिया जाता है

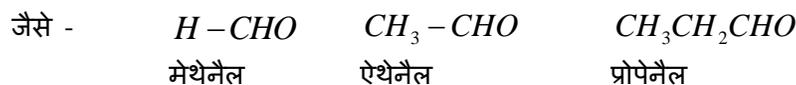
जैसे -



- (ii) इसमें शाखित श्रृंखला ऐल्डिहाइडों में शाखाओं की स्थिति दर्शाने के लिए ग्रीक शब्द $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ आदि प्रयुक्त किये जाते हैं, वह कार्बन परमाणु, जिस पर $-CHO$ समूह जुड़ा होता है, α -कार्बन परमाणु कहलाता है।



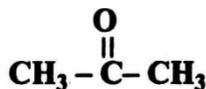
नामकरण की IUPAC पद्धति में इन्हें ऐल्केन के अन्तिम अक्षर 'ई' (e) को ऐल (al) द्वारा प्रतिस्थापित कर ऐल्केनैल (alkanal) नाम दिया जाता है।



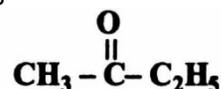
7.2.2 कीटोन के नामकरण की पद्धति

नामकरण की रूढ पद्धति में सबसे सरल कीटोन ऐसीटोन ($CH_3-CO-CH_3$) है। कीटोन दो प्रकार के होते हैं। यदि कीटोनिक समूह पर उपस्थित ऐल्किल समूह समान हो तो कीटोन सरल (Simple Ketone) और भिन्न ऐल्किल समूह उपस्थित होने पर मिश्रित कीटोन (Mixed Ketone) कहलाते हैं। इनको कीटोन समूह से बंधित ऐल्किल समूहों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखकर उनके साथ शब्द कीटोन अनुलग्नित कर नाम दिया जाता है।

जैसे -

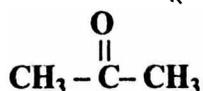


डाइमेथिल कीटोन



एथिल मेथिल कीटोन

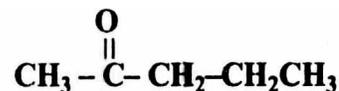
IUPAC पद्धति में उस दीर्घतम कार्बन श्रृंखला का चयन करते हैं जिसमें कि कीटोनिक समूह उपस्थित होता है और उसके संगत ऐल्केन (alkane) से 'ई' (e) हटाकर अनुलग्न 'ऑन' (one) लगा देते हैं। इस प्रकार इन्हें ऐल्केनॉन (alkanone) कहते हैं। श्रृंखला का अंकन उस सिरे से करते हैं जिससे कि कीटोनिक समूह के कार्बन को न्यूनतम अंक मिले। इस संख्या को ऐल्केनॉन के साथ पूर्वलग्नित कर देते हैं।



प्रोपेनॉन



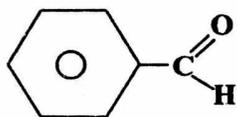
ब्यूटेनॉन



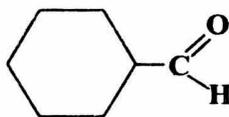
2-पेन्टेनॉन

7.2.3 चक्रीय ऐल्डिहाइड एवं कीटोन का नामकरण

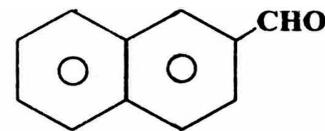
वे ऐल्डिहाइड जिनमें $-CHO$ समूह वलय निकाय (ring system) से जुड़ा होता है, IUPAC नाम वलय के नाम के साथ कार्बोऐल्डिहाइड अनुलग्नित करके दिया जाता है।



**बेजीन कार्बोऐल्डिहाइड
(बेंजोऐल्डिहाइड)**

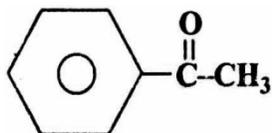


**साइक्लोहेक्सेन
कार्बोऐल्डिहाइड**



**2-नेपथेलीन
कार्बोऐल्डिहाइड**

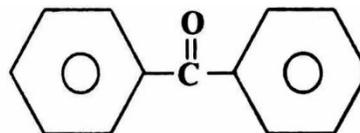
- चक्रीय कीटोन को एलिफैटिक कीटोन का व्युत्पन्न मानकर निम्न प्रकार नाम देते हैं



ऐसीटोफीनॉन

या 1-फेनिल ऐथेनॉन

या मेथिलफेनिल कीटोन

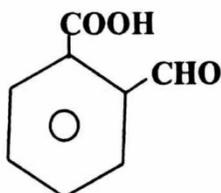


बेंजोफीनॉन

या डाइफेनिल मेथेनान

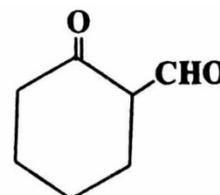
या डाइफेनीलकीटोन

- यदि किसी यौगिक में -CHO समूह पूर्वलग्न के रूप में लेना पड़े तो उसे फॉर्मिल या मेथेनॉयल नाम देते हैं। इसी प्रकार समूह को एसीटिल या ऐथेनॉयल नाम देते हैं



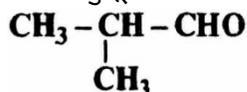
2-मेथेनॉन बेजोइक अम्ल

2-फॉर्मिल - बेजोइक अम्ल



2-फॉर्मिल - साइक्लोहेक्सेनान

बोध प्रश्न 1 निम्न अणुसूत्रों का IUPAC नामकरण कीजिए।



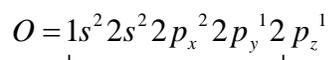
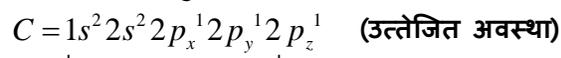
(i)

(ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

(iii) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$

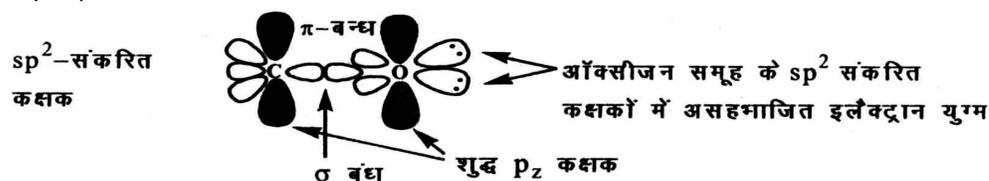
7.3 कार्बोनिल समूह की संरचना (Structure of Carbonyl Group)

जैसा कि हम जान चुके हैं कि ऐलकेनॉन में कार्बोनिल समूह $>\text{C}=\text{O}$ उपस्थित होता है। इस $>\text{C}=\text{O}$ समूह को ऐल्कीन के $>\text{C}=\text{C}<$ समूह के समान ही माना जा सकता है। इसमें भी कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणु दोनों sp^2 संकरित अवस्था में होते हैं।



अतः कार्बन और ऑक्सीजन दोनों परमाणुओं पर तीन-तीन sp^2 संकरित कक्षक होते हैं जो एक-दूसरे से 120° के कोण पर अभिविन्यासित होते हैं तथा p_z कक्षक बचा रहता है। कार्बन परमाणु के तीनों sp^2 संकरित कक्षक तीन सिग्मा बन्ध बनाने में प्रयुक्त होते हैं जिनमें से एक ऑक्सीजन परमाणु के sp^2 संकरित कक्षक से α - बन्ध बनाता है। कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित p_z कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा π -बंध बनाते हैं। अतः कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणु के मध्य एक सिग्मा तथा एक पाई बंध उपस्थित होता है।

यहाँ यह ध्यान देने योग्य बात है कि कार्बन के तीन में से केवल एक ही sp^2 संकरित कक्षक एक सिग्मा बंध बनाने के काम आता है और शेष दोनों में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं। (चित्र)

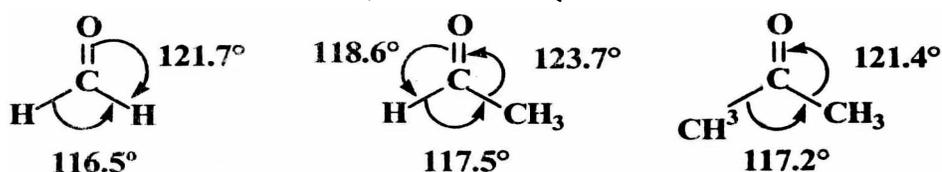


चित्र 7.1 कार्बोनिल समूह का आण्विक कक्षक



कार्बोनिल समूह का साधारण निरूपण

ऐल्डिहाइड एवं कीटोन में कार्बन-ऑक्सीजन द्विबंध की औसत लम्बाई 1.20\AA होती है। इस प्रकार कार्बोनिल समूह की संरचना समतलीय होती है जिसमें कार्बन व ऑक्सीजन मध्य 120° के निकट का बंध कोण होता है। फार्मैल्डिहाइड, ऐसीटैल्डिहाइड एवं ऐसीटोन अणुओं की संरचना एवं बंध कोण निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं।



7.4 ऐल्डिहाइड व कीटोनों के बनाने की विधियाँ (Methods of Preparation of Aldehydes and Ketones)

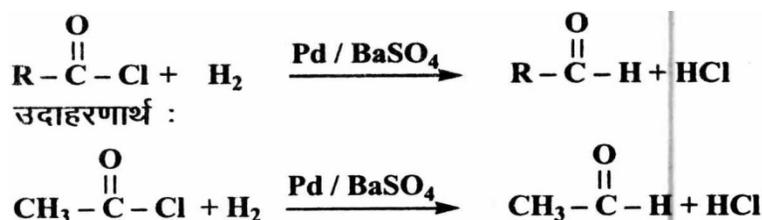
इन्हें बनाने की प्रमुख विधियाँ निम्न हैं -

7.4.1 अम्ल क्लोराइड से ऐल्डिहाइड एवं कीटोन (Aldehyde and Ketones from acid chloride)

(क) अम्ल क्लोराइड से ऐल्डिहाइड का संश्लेषण

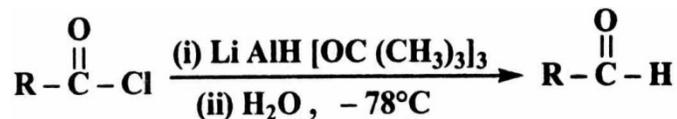
(i) रोजेनमुण्ड अपचयन (Rosenmund Reduction)

ऐल्केनायल क्लोराइड का अपचयन उबलती हुई जाइलीन में Pd/BaSO_4 उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन प्रवाहित करके करवाया जाता है। यह अपचयन रोजेनमुण्ड अपचयन कहलाता है।

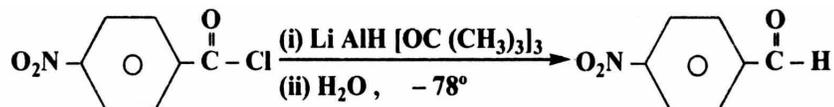


(ii) ऐल्केनॉयल क्लोराइड का अपचयन लिथियम ट्राइ-तृतीयक ब्यूटॉक्सी ऐलुमिनियम हाइड्राइड, $\text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ के साथ -78° पर करने पर ऐल्केनॉल प्राप्त होते हैं |

उदाहरणार्थ-



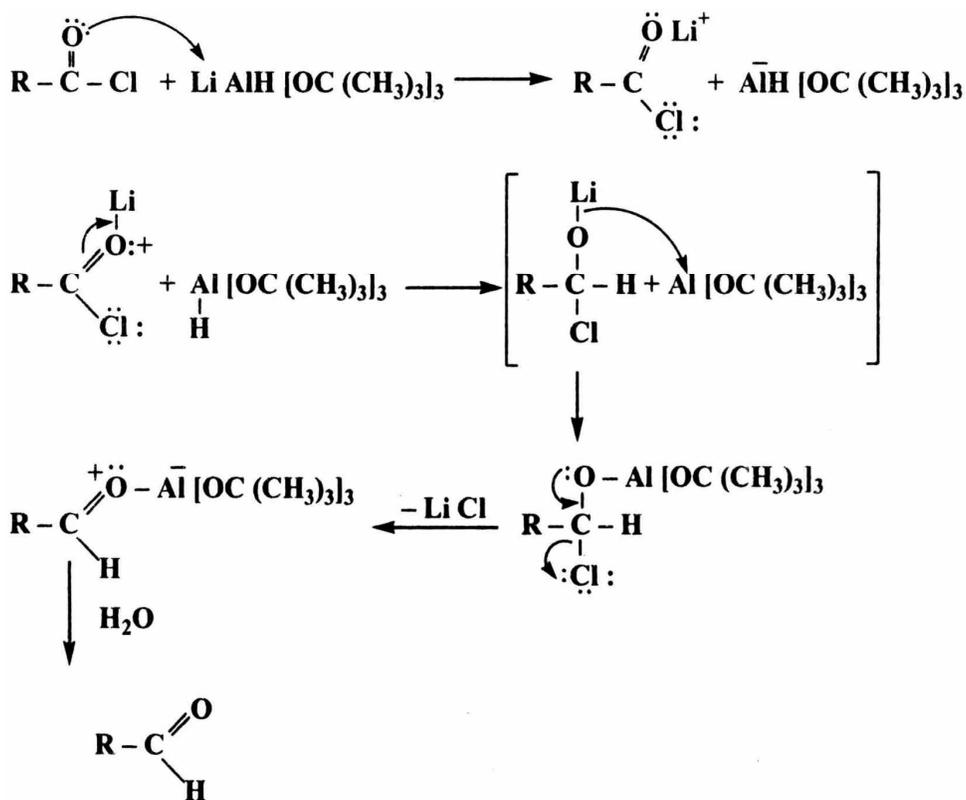
उदाहरणार्थ-



4-नाइट्रोबेंजायल क्लोराइड

4-नाइट्रोबेंजैल्डहाइड

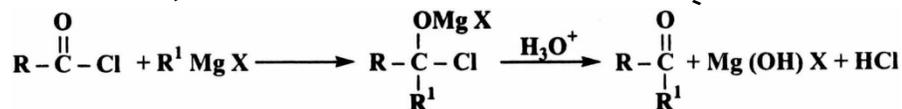
क्रियाविधि -



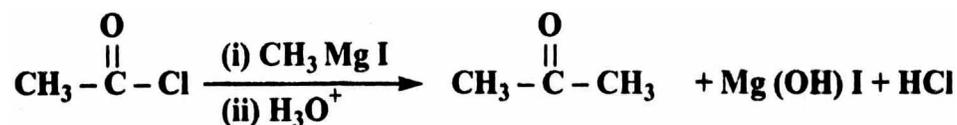
स्कीम 7.1

(ख) अम्ल क्लोराइड से कीटोन का संश्लेषण

(i) ऐल्केनॉयल क्लोराइड की ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया द्वारा



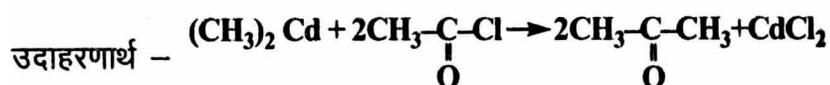
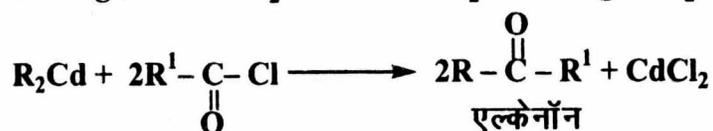
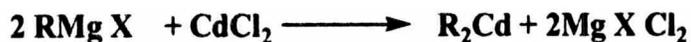
उदाहरणार्थ-



ग्रीन्यार अभिकर्मक अभिक्रिया में बने कीटोन से तुरन्त अभिक्रिया कर, तृतीयक एल्कोहॉल बनाते हैं।

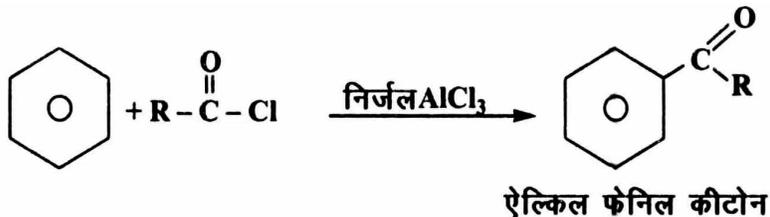
(ii) ऐल्केनॉयल क्लोराइड की आर्गेनोकेडमियम के साथ अभिक्रिया द्वारा -

डाइऐल्किल कैडमियम ऐल्केनॉयल क्लोराइड से अभिक्रिया करके ऐल्केमॉन देते हैं। डाइऐल्किल कैडमियम ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया कैडमियम क्लोराइड से कराने पर मिलता है।



(ग) अम्ल क्लोराइड से ऐरोमैटिक कीटोन का संश्लेषण

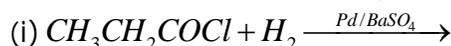
बेंजीन एवं बेंजीन सजातों की अम्ल क्लोराइड के साथ निर्जल AlCl_3 की उपस्थिति में अभिक्रिया से भी ऐरोमैटिक कीटोन प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को फ्रीडेल क्राफ्ट ऐसिटलीकरण कहते हैं।



उदाहरणार्थ -



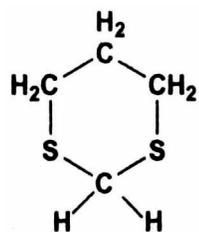
बोध प्रश्न 2 निम्न अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए।



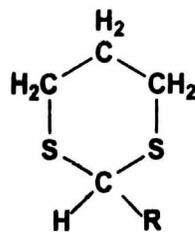
7.4.2 1,3- डाइथाएन से ऐल्डिहाइड एवं कीटोन का संश्लेषण(Synthesis of aldehydes and ketones using 1,3-dithianes)

चक्रीय 1,3- डाइथायोऐसीटैल 1,3- डाइथाएन कहलाते हैं ।

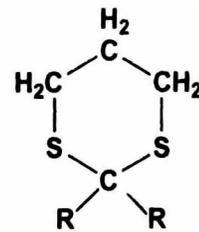
उदाहरणार्थ-



1,3 डाइथायऐन

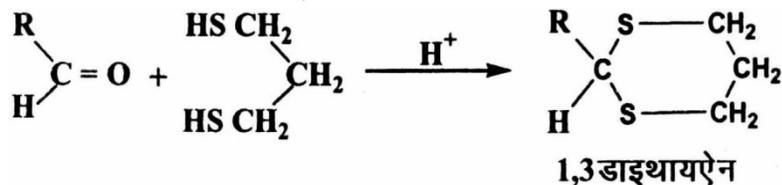


2- ऐल्किल
1,3 डाइथायऐन

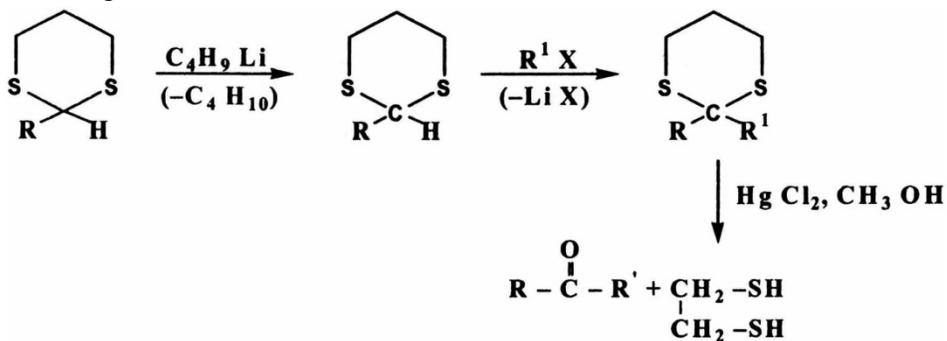


2,2- डाइऐल्किल
1,3 डाइथायऐन

किसी ऐल्डिहाइड को यदि अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में 1,3-प्रोपेन-डाइथायोल के साथ अभिकृत करवाया जाए तो 1,3-डाइथायऐन बनता है ।



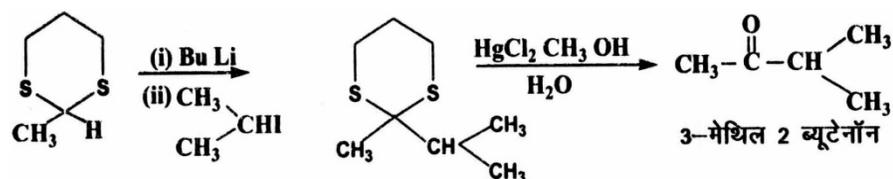
इस डाइथायऐन का पहले ब्यूटिल लीथियम के साथ कार्बलीथियम यौगिक बना कर फिर उसका किसी प्राथमिक हैलाइड के साथ ऐल्किनीकरण करवाया जाता है और बने हुए उत्पाद का, मेथेनॉल में HgCl_2 अथवा जलीय ऐसीटोनाइट्राइल (CH_3CN) जल अपघटन करवाया जाता है ।



यहाँ $\text{R}' =$ प्राथमिक ऐल्किल, द्वितीयक ऐल्किल या बेंजिलिक समूह हो सकता है ।

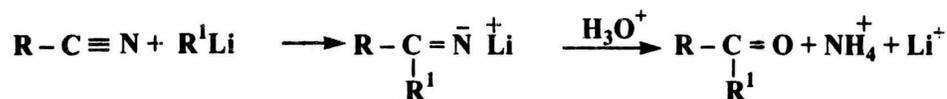
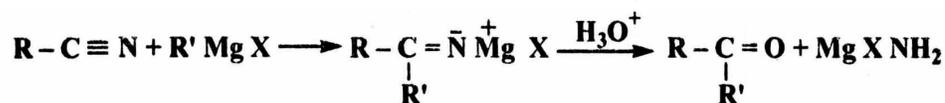
इस अभिक्रिया में आपने देखा कि जो कार्बन परमाणु ऐल्डिहाइड में धनावेशित था वह कार्बलीथियम यौगिक में ऋणावेशित हो गया है । कार्बन परमाणु की ध्रुवता का इस प्रकार विपरीत हो जाना अम्पोलंग (Umpolung) कहलाता है । अम्पोलंग का अर्थ है ध्रुवता विपरीतन (Polarity reversal)

उदाहरणार्थ-

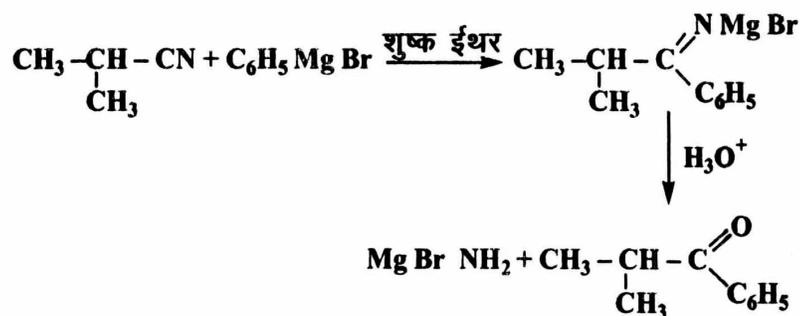
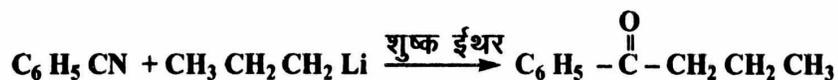


7.4.3 नाइट्राइलों से कीटनों का संश्लेषण (Synthesis of Ketones from nitriles)

नाइट्राइल की ग्रीन्यार अभिकर्मक या कार्बलीथियम अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद का जल अपघटन करके कीटोन बनाए जा सकते हैं।

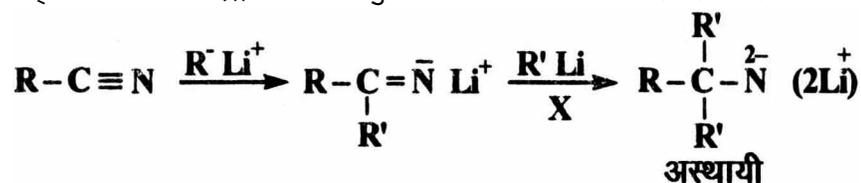


उदाहरणार्थ -

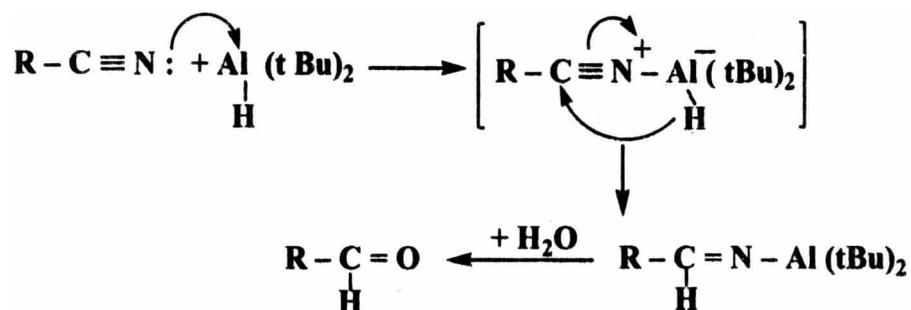


2-मेथिल-1-फेनिलप्रोपेनॉन

यहाँ सायनाइड समूह में कार्बन व नाइट्रोजन के मध्य एक त्रिबन्ध है लेकिन कार्ब-धात्विक यौगिक का योग केवल एक बार ही होता है दो बार नहीं, क्योंकि दो बार योग होने की स्थिति में द्विक्रणावेशित नाइट्रोजन परमाणु बनेगा जो कि स्थायी नहीं होता है।



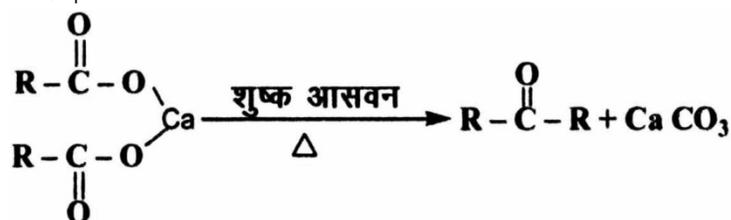
नाइट्राइलों का अपचयन डाइ-आइसोब्यूटिल ऐलुमिनियम हाइड्राइड के साथ करवाया जाए और उत्पाद का जल अपघटन कराए तो ऐल्डिहाइड बनते हैं।



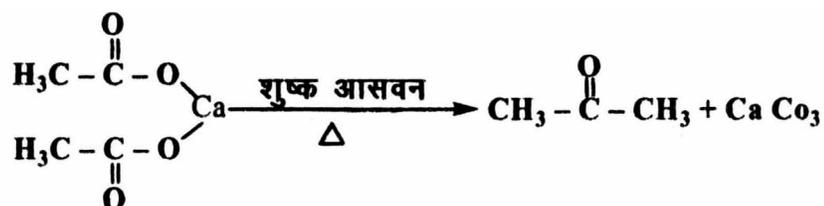
7.4.4 कार्बोक्सिलिक अम्लों से कीटोन का संश्लेषण (Synthesis of Ketones from Carboxylic acids)

(क) कार्बोक्सिलिक अम्लों के कैल्सियम लवणों के शुष्क आसवन से -

कैल्सियम मेथेनोएट के अतिरिक्त अन्य कैल्सियम लवणों के शुष्क आसवन कराने पर कीटोन प्राप्त होते हैं |



उदाहरणार्थ-

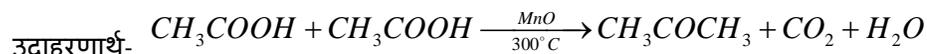
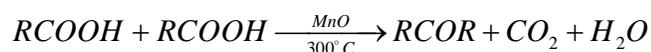


कैल्सियम एथेनोएट

ऐसीटोन

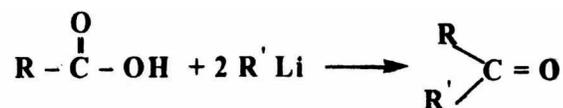
(ख) ऐल्केनोइक अम्लों के उत्प्रेरित विघटन से -

मेथेनोइक अम्ल के अतिरिक्त अन्य ऐल्केनोइक अम्ल की वाष्प को 300⁰ ताप पर तप्त MnO पर प्रवाहित करने पर कीटोन बनते हैं |

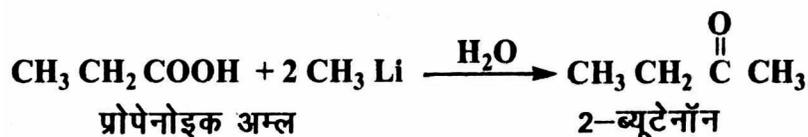


(ग) ऐल्केनोइक अम्ल की ऐल्किल लीथियम के अभिक्रिया से साथ -

ऐल्केनोइक अम्ल के दो अणुओं की ऐल्किल लीथियम के साथ अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद का जल अपघटन करने पर ऐल्केनॉन बनते हैं |



उदाहरणार्थ -



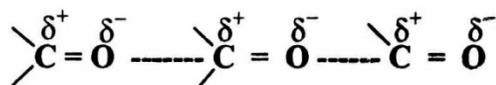
बोध प्रश्न 3 मेथेनाइड्राइल की मेथिल मैग्नेसियम ब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया से क्या उत्पाद मिलेगा? पूर्ण अभिक्रिया दीजिए।

7.5 भौतिक गुण (Physical Properties)

(i) **भौतिक अवस्था** - सामान्य तापक्रम पर मेथेनैल एक गैस है, जिसका 40 प्रतिशत जलीय विलयन फॉर्मेलिन कहलाता है। ऐसीटैल्डिहाइड निम्न क्वथनांक (21°C) वाला द्रव है। अणुसूत्र C₁₁H₂₂O तक के सभी ऐल्केनैल द्रव और इसके आगे ठोस है। 11 कार्बन परमाणुओं तक के कीटोन भी द्रव है जबकि उच्चतर सदस्य ठोस होते हैं।

(ii) क्वथनांक (Boiling Point)

ऐल्डिहाइडों व कीटोनो के क्वथनांक मात ऐल्कोहॉलों की तुलना में कम परन्तु संगत ऐल्केनों से अधिक होते हैं। इसका कारण यह है कि इसमें ऐल्कोहॉलों की भाँति अन्तराणुक हाइड्रोजन बन्ध नहीं होते। अतः अणुओं का संगुणन नहीं होता लेकिन अणुओं में ध्रुवता के कारण अन्तराणुक आकर्षक बल आ जाता है जो कि ऐल्केनों में नहीं होता।



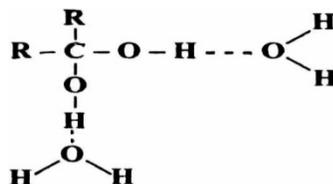
(iii) गन्ध (Odour)

निम्नतर ऐल्केनैल की गन्ध अरुचिकर होती है परन्तु उच्चतम सदस्यों की फल वत् गंध होती है। C₈-C₁₃ तक के ऐल्केनैल सुगन्ध के रूप में प्रयोग किए जाते हैं।

ऐल्केनॉन रुचिकर गन्ध वाले द्रव होते हैं। C-11 तक के ऐल्केनॉन सुगन्ध के रूप में प्रयुक्त होते हैं।

(iv) घुलनशीलता (Solubility)

निम्नतर ऐल्केनैल तथा ऐल्केनॉन जल में विलयशील होते हैं जबकि अणुभार बढ़ने के साथ विलेयता कम होती जाती है। इसका कारण यह है कि निम्नतर कार्बोनिल यौगिक जल के साथ हाइड्रेंट बनाकर जलयोजित हो जाते हैं जबकि उच्चतम यौगिक ऐल्किल मूलक का बड़ा आकार होने के कारण ऐसा नहीं कर पाते।

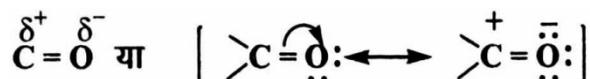


बोध प्रश्न 4 निम्न यौगिकों को बढ़ते हुए क्वथनांक के क्रम में व्यवस्थित कीजिये |

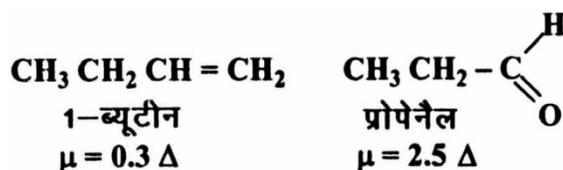


7.6 कार्बोनिल समूह की ध्रुवणता (Polarity of Carbonyl group)

कार्बोनिल समूह में ऑक्सीजन परमाणु की विद्युतऋणता कार्बन परमाणु की अपेक्षा बहुत अधिक है, अतः दोनों के मध्य स्थित द्विबन्ध के इलेक्ट्रॉन युग्मों का आवेश घनत्व कार्बन की तुलना में ऑक्सीजन पर अधिक हो जाएगा। फलतः बन्ध में आयनिक गुण व अणु में ध्रुवता आ जाएगी। अतः कार्बोनिल समूह को निम्न दो संरचनाओं का अनुनादी संकर मान सकते हैं -

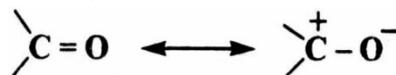


कार्बोनिल यौगिकों का द्विध्रुव आधूर्ण संगत ऐल्कीन की अपेक्षा काफी अधिक होता है। उदाहरणार्थ-



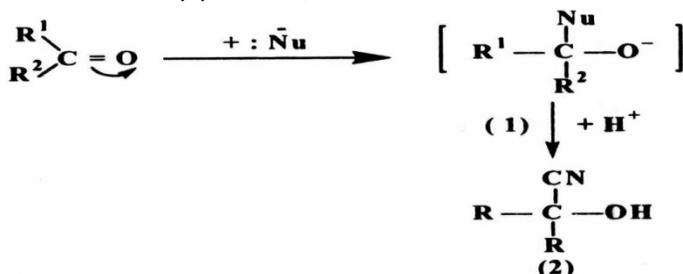
7.7 कार्बोनिल यौगिकों में नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि (Mechanism of Nucleophilic addition in Carbonyl Compounds)

खण्ड 7.6 में हमने देखा कि कार्बोनिल समूह ध्रुवीय होते हैं, इनमें कार्बन इलेक्ट्रॉन न्यून और ऑक्सीजन इलेक्ट्रॉन धनी होता है।



ऑक्सीजन की ऋणावेश वहन करने की क्षमता ही कार्बोनिल समूह को नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के प्रति क्रियाशीलता का मुख्य कारण है।

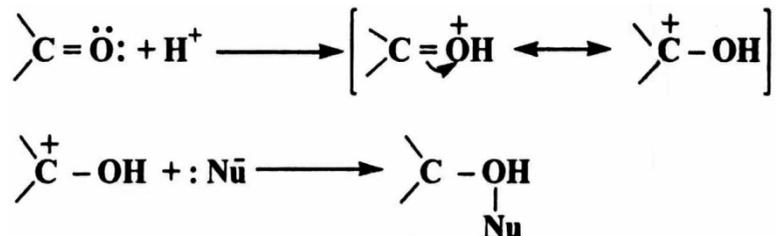
प्रथम पद में इलेक्ट्रॉन न्यून कार्बन पर नाभिकस्नेही का आक्रमण, अणु के ऊपर या नीचे से होता है। क्योंकि $>C=O$ समूह की संरचना समतलीय होती है तथा एक अस्थायी मध्यवर्ती (1) का निर्माण होता है। यह मध्यवर्ती विलायक या क्रियाकारी अभिकर्मक से एक प्रोटॉन खींच लेता है एवं उत्पाद (2) बनता है।



इस योग को अम्ल या क्षार द्वारा उत्प्रेरित किया जा सकता है -

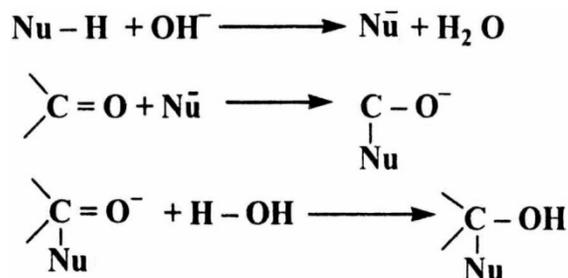
(i) **अम्ल उत्प्रेरित नाभिकस्नेही योग (Acid catalysed nucleophilic addition)**

अम्ल द्वारा मुक्त हुआ प्रोटॉन कार्बोनिल ऑक्सीजन से जुड़ जाता है और कार्बन पर इलेक्ट्रॉन न्यूनता को बढ़ा देता है। इस प्रकार कार्बन पर धनावेश बढ़ जाता है और नाभिक स्नेही का आक्रमण त्वरित हो जाता है।



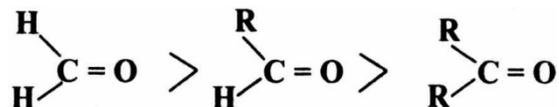
(ii) **क्षार उत्प्रेरित नाभिकस्नेही योग (Base catalysed nucleophilic addition)**

नाभिकस्नेही योग क्षार की उपस्थिति में कराया जाए तो क्षार द्वारा प्रोटॉन के निष्कासन के कारण नाभिकस्नेही तेजी से बनता है। अतः क्षार अभिकर्मक के नाभिकस्नेही लक्षण को बढ़ा देता है।

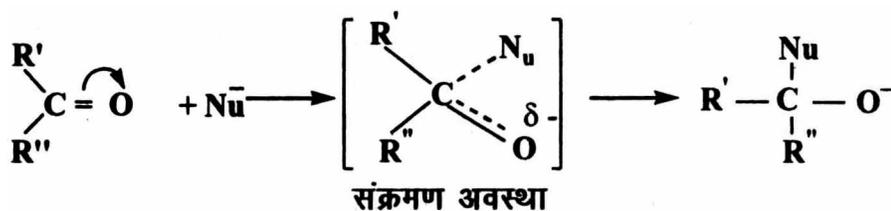


7.7.1 कार्बोनिल यौगिकों की क्रियाशीलता का क्रम (Order of reactivity of Carbonyl Compounds)

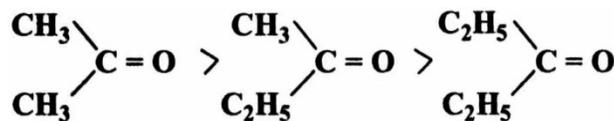
- (i) नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया की क्रियाविधि से स्पष्ट है कि अधिकतम क्रियाशीलता हेतु कार्बन पर अधिक से अधिक धनावेश होना चाहिए।
- (ii) **+I प्रभाव** - हमें ज्ञात है कि कीटोन में कार्बोनिल कार्बन पर दो ऐल्किल समूह होते हैं जबकि - ऐल्डिहाइड में एक ऐल्किल समूह होता है, अतः दो ऐल्किल समूहों के इलेक्ट्रॉन दाता +I प्रभाव के कारण कीटोन में कार्बोनिल कार्बन पर धनावेश कम हो जाता है एवं फलस्वरूप नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं में कीटोन, ऐल्डिहाइड से कम क्रियाशील होते हैं।



- (iii) **त्रिविमीय प्रभाव** - जैसे-जैसे ऐल्किल समूह का आकार बड़ा होता जाता है संक्रमण अवस्था में त्रिविमीय समूहन (steric crowding) नाभिकस्नेही के आक्रमण का प्रतिरोध करता है। अतः योग धीमा हो जाता है, कीटोन की कम क्रियाशीलता का यह दूसरा कारण है।

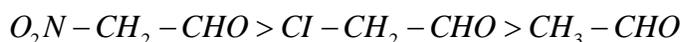


अतः कीटोन की क्रियाशीलता का क्रम -



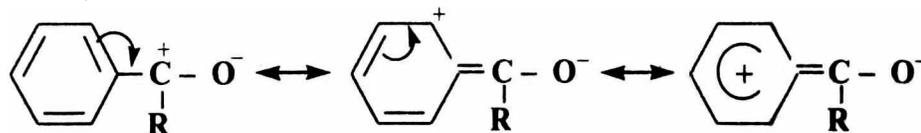
(iv) प्रतिस्थापियों का प्रभाव - कार्बोनिल कार्बन पर -I प्रभाव वाले समूह जुड़े होने से उस पर धनावेश बढ़ जाता है। परिणामस्वरूप योगात्मक अभिक्रिया का वेग बढ़ जाएगा।

जैसे -



(v) ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड व कीटोन की क्रियाशीलता -

बेन्जीन वलय में धनावेश के विस्थानीकरण के कारण, आरम्भिक ऐल्डिहाइड और कीटोन का अनुनाद द्वारा स्थायित्व बढ़ जाता है अतः ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड व कीटोन ऐलीफैटिक ऐल्डिहाइड व कीटोन से कम क्रियाशील होते हैं।

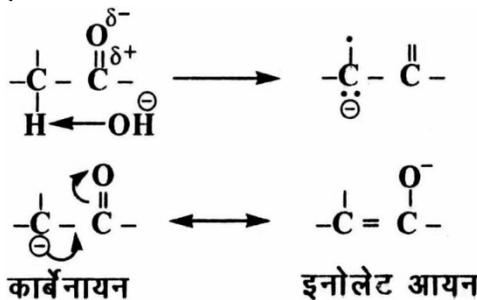


(vi) α - हाइड्रोजन परमाणु की अम्लीयता

कार्बोनिल समूह के समीपवर्ती कार्बन पर जो हाइड्रोजन होते हैं उन्हें α - हाइड्रोजन कहते हैं। यह अम्लीय लक्षण दर्शाते हैं, जिसे निम्न प्रकार समझा जा सकता है -

(क) जैसा आप पढ़ चुके हैं कि कार्बोनिल कार्बन ध्रुवता के कारण आंशिक धनावेशित होता है, इलेक्ट्रान न्यून होने के कारण यह α -कार्बन से सहभाजित एकल बंध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है एवं परिणामस्वरूप α - कार्बन, C-H एकल बंध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर खींचता है जिससे C-H बंध कमजोर हो जाता है एवं α -हाइड्रोजन अम्लीयता हो जाता है।

(ख) अम्लीय α -हाइड्रोजन को एक क्षार आसानी से हटा सकता है जिसके परिणामस्वरूप एक कार्बेनायन या अनुनाद द्वारा स्थायी इनोलेट आयन बनता है।



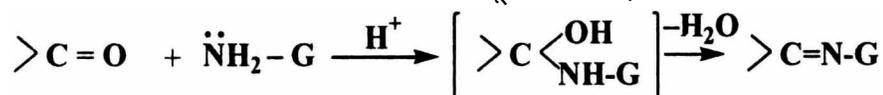
(ग) यह कार्बोनायन एक अच्छे नाभिकस्नेही की भाँति व्यवहार करता है और दूसरे अणु के कार्बोनिल समूह पर आक्रमण कर सकता है इस व्यवहार के कारण कार्बोनिल यौगिक एक विशेष प्रकार की अभिक्रियाएँ दर्शाते हैं जिनके विषय में आप इकाई 8 में पढ़ेंगे ।

बोध प्रश्न 5 निम्नलिखित योगिकों को नाभिकस्नेही के प्रति बढ़ती हुई सक्रियता के क्रम में व्यवस्थित कीजिये ।

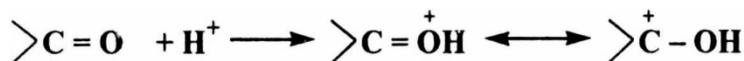
- (i) ऐथेनैल, प्रोपेनैल, प्रोपेनॉन, ब्यूटेनॉन
(ii) बेन्जैल्डिहाइड, p-नाइट्रोबेन्जैल्डिहाइड, ऐसिटोफिनॉन

7.8 अमोनिया के व्युत्पन्नों के साथ कार्बोनिल यौगिकों का संघनन (Condensation of Carbonyl Compounds with Ammonia derivatives)

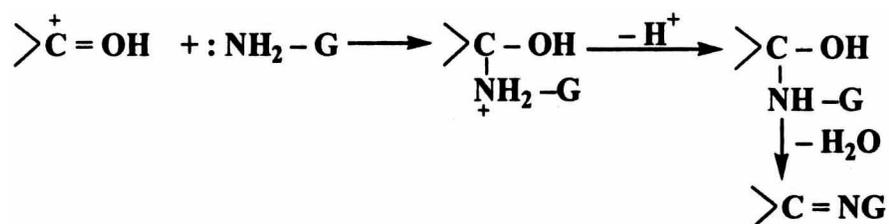
अमोनिया व्युत्पन्न जैसे $\text{NH}_2\text{-G}$ जहाँ $[\text{G} = \text{OH}, \text{NH}_2\text{इत्यादि}]$ नाइट्रोजन पर असहभाजित युग्म की उपस्थिति के कारण नाभिकस्नेही की भाँति व्यवहार करते हैं तथा कार्बोनिल यौगिकों के साथ क्रिया करके क्रिस्टलीय व्युत्पन्न देते हैं ।



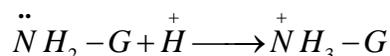
ये अभिक्रियाएं प्रथम कोटि वेग नियम का पालन करती हैं । अभिक्रिया का वेग विलयन के pH पर निर्भर करता है । दुर्बल अम्लीय माध्यम (pH लगभग 5-6) में अभिक्रिया का वेग उच्चतम होता है क्योंकि दुर्बल अम्ल कार्बोनिल ऑक्सीजन का प्रोटोनीकरण करके अभिक्रिया को उत्प्रेरित करते हैं ।



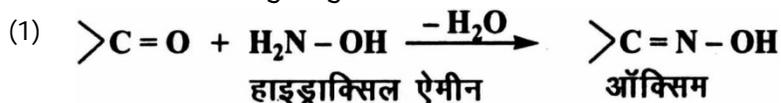
अभिक्रिया में कार्बोनिल समूह पर अमोनिया व्युत्पन्न का नाभिकस्नेही आक्रमण होता है।



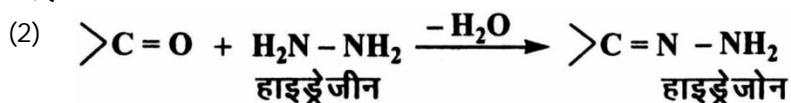
यदि विलयन की अम्लता बढ़ा दी जाए तो अमोनिया व्युत्पन्न का भी प्रोटोनीकरण हो जाएगा जिससे उसका नाभिकस्नेही गुण ही समाप्त हो जाएगा ।



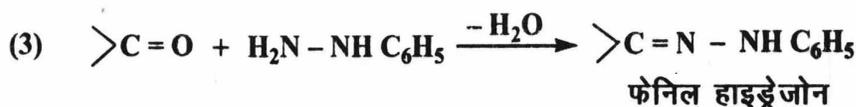
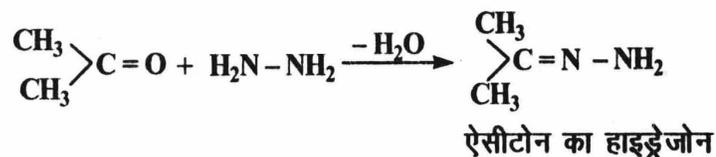
इस प्रकार की कुछ मुख्य अभिक्रियाएँ निम्न हैं -



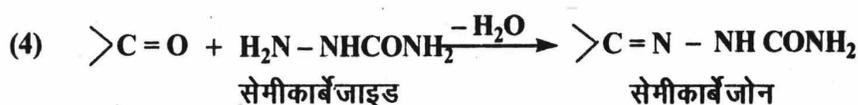
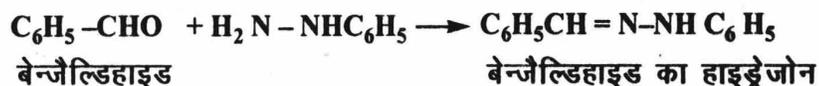
उदाहरणार्थ-



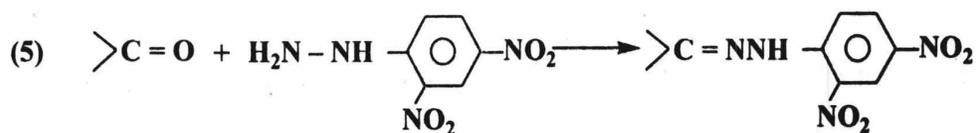
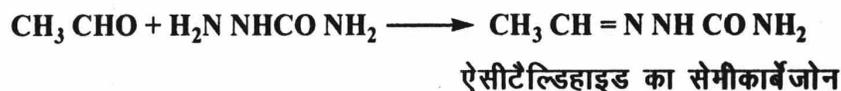
उदाहरणार्थ-



उदाहरणार्थ -

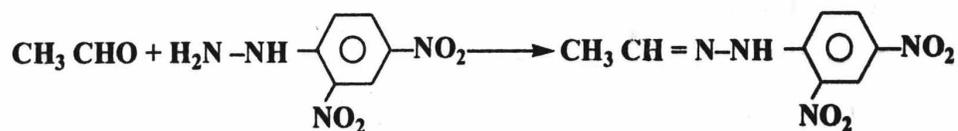


उदाहरणार्थ



2, 4 - डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन

उदाहरणार्थ



ऐसीटैल्डहाइड-2,4
डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजोन

7.9 कार्बोनिल यौगिकों की अमोनिया के साथ संघनन(Condensation of Carbonyl Compounds with Ammonia)

विभिन्न कार्बोनिल यौगिक अमोनिया के साथ भिन्न-भिन्न उत्पाद देते हैं ।

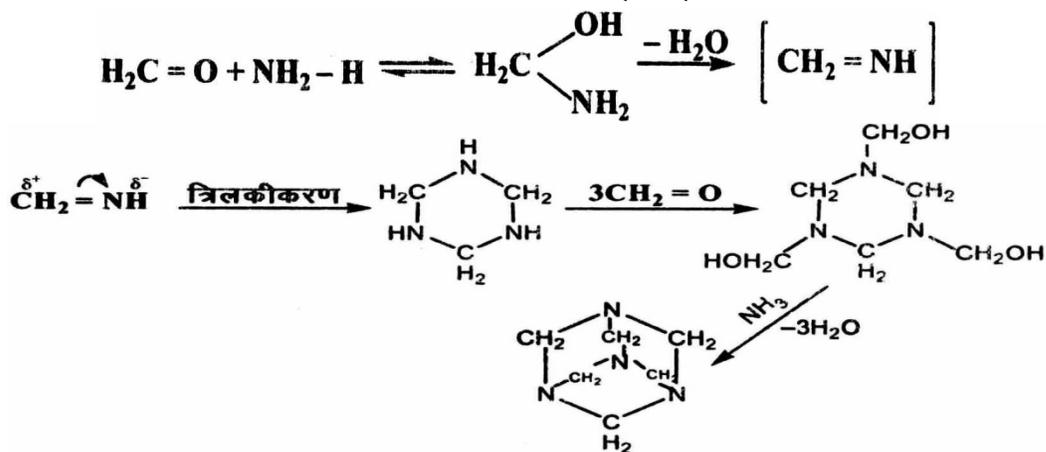
(i) फॉर्मैल्डिहाइड के साथ अभिक्रिया (Reaction with Formaldehyde)

फॉर्मैल्डिहाइड अमोनिया के साथ जुड़कर यूरोट्रोपीन (हैक्सामेथिलीन टेट्रामीन) देता है



यूरोट्रोपीन

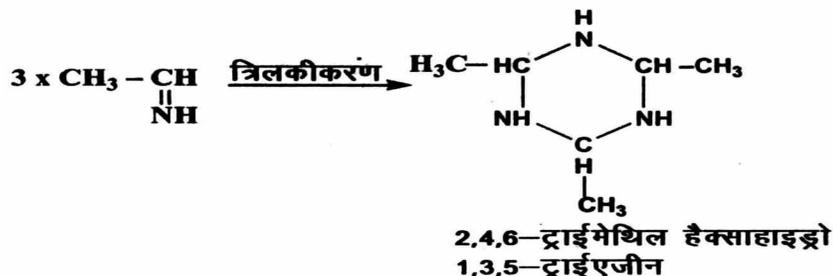
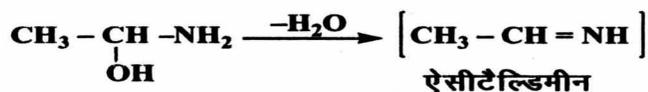
क्रियाविधि: अभिक्रिया निम्न चरणों में सम्पन्न होती है ।



यूरोट्रोपीन

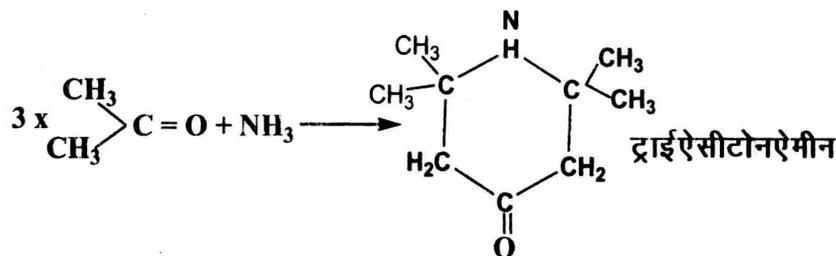
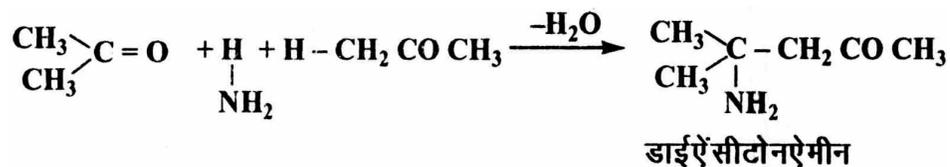
(ii) ऐसीटैल्डिहाइड के साथ अभिक्रिया (Reaction with Acetaldehyde)

जब ऐसीटैल्डिहाइड को अमोनिया के ईथरीकृत विलयन में डाला जाता है तो एक अस्थायी ऐसीटैल्डिहाइड-अमोनिया बनता है जो निर्जलीकृत होकर अस्थायी ऐसीटैल्डिमीन बनाता है |चक्रीकृत होकर त्रिलक् 2,4,6-ट्राईमेथिल-हैक्साहाइड्रो- 1,3,5- ट्राईएजीन बनाता है ।



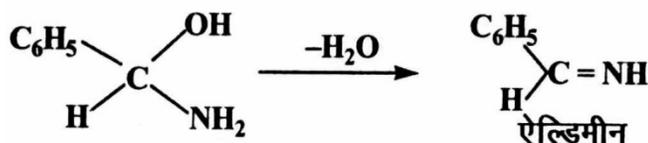
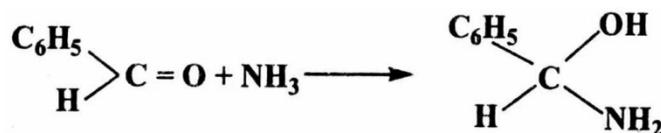
(iii) ऐसीटोन के साथ अभिक्रिया (Reaction with acetone)

ऐसीटोन की अमोनिया के साथ अभिक्रिया कराने पर डाईऐसीटोनऐमीन और ट्राईऐसीटोनऐमीन प्राप्त होते हैं ।

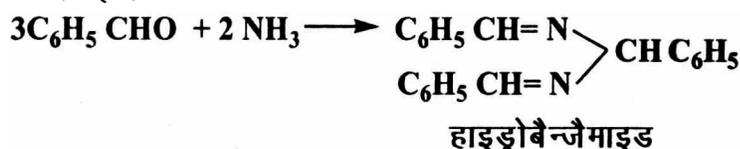


(iv) बेन्जैल्डिहाइड की अमोनिया के साथ अभिक्रिया (Reaction of Benzaldehyde with Ammonia)

बेन्जैल्डिहाइड अमोनिया के साथ बेन्जैल्डिहाइड अमोनिया बनाता है जो जल का एक अणु खो कर अस्थायी ऐल्डिमिन बनाता है जिसे शिफ क्षार या ऐनिल भी कहते हैं ।



बेन्जैल्डिहाइड की अमोनिया के साथ यदि 3:2 के अनुपात में संघनन करवायी जाए तो हाइड्रोबेन्जैमाइड बनता है ।



बोध प्रश्न 6 (i) कार्बोनिल योगिकों पर अमोनिया व्युत्पन्न का योग कराने पर अधिक मात्रा में उत्पाद बनने हेतु माध्यम पर नियंत्रण क्यों आवश्यक है ।

7.10 सारांश (summary)

- वे कार्बोनिक यौगिक जिनमें कार्बोनिल समूह ($>C=O$) पाया जाता है उन्हें कार्बोनिल यौगिक कहते हैं। $C=O$ से जुड़े समूहों के आधार पर इन्हें ऐल्डिहाइड और कीटोन में विभक्त किया गया है।
- IUPAC पद्धति में ऐल्डिहाइड का नामकरण ऐल्केन के अन्तिम अक्षर 'ई' को 'ऐल' द्वारा तथा कीटोन में 'ई' को 'ऑन' से प्रतिस्थापित करते हैं।
- ऐल्डिहाइड व कीटोन में कार्बन-ऑक्सीजन द्विबंध की औसत लम्बाई 1.20\AA एवं कार्बन-ऑक्सीजन के मध्य 120° के निकट का बंध कोण होता है।
- रोजेनमुण्ड अभिक्रिया में अम्ल क्लोराइड का अपचयन $Pd/BaSO_4$ उत्प्रेरक व जाइलन में हाईड्रोजन प्रवाहित कर करते हैं, जिससे ऐल्डिहाइड प्राप्त होते हैं।
- ऐल्केनॉयल क्लोराइड की अभिक्रिया ग्रीन्यार अभिकर्मक अथवा ऑर्गेनोकेडमियम के साथ करने पर कीटोन प्राप्त होता है।
- 1,3- डाइथायरेन की अभिक्रिया ब्यूटिल लीथियम के साथ फिर प्राथमिक हैलाइड के साथ कराई जाए और उत्पाद का जल अपघटन CH_3OH में $HgCl_2$ के साथ कराने पर कार्बोनिल यौगिक प्राप्त होते हैं।
- नाइट्राइल की ग्रीन्यार अभिकर्मक अथवा कार्बलीथियम अभिकर्मक से अभिक्रिया से कीटोन प्राप्त होता है।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों के कैल्सियम लवणों के शुष्क आसवन से कीटोन संश्लेषित किया जाता है।
- कार्बोनिल यौगिकों का क्वथनांक संगत ऐल्कोहॉलों से कम व ऐल्केनों से अधिक होता है।
- निम्नतर ऐल्केनैल व ऐल्केनॉन जल में विलयशील होते हैं।
- कार्बोनिल समूह ध्रुवीय होते हैं इनमें कार्बन इलेक्ट्रॉन न्यून और ऑक्सीजन इलेक्ट्रॉन धनी होता है।
- ध्रुवीय प्रवृत्ति के कारण यह नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया देते हैं।
- +I प्रभाव तथा त्रिविमीय समूह के कारण कीटोन नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं में ऐल्डिहाइड से कम क्रियाशील होते हैं।
- अमोनिया के व्युत्पन्न जैसे हाइड्राजीन, फेनिल हाइड्राजीन, सेमीकार्बेजाइड आदि के साथ योगात्मक अभिक्रिया देते हैं।
- अमोनिया के साथ फॉर्मैल्डिहाइड यूरोट्रोपीन, ऐसीटैल्डिहाइड 2,4,6 - ट्राईमेथिल- हैक्साहाइड्रो-1,3,5 - ट्राईएजीन ऐसीटोन डाईऐसीटोनऐमीन व ट्राईऐसीटोनऐमीन और बेन्जैल्डिहाइड शेफ क्षार बनाते हैं।

7.11 शब्दावली (Glossary)

1. ध्रुवता विपरीतन – (Polarity reversal) अभिक्रिया में कार्बन परमाणु की ध्रुवता का विपरीत हो जाना ध्रुवता विपरीतन कहलाता है।

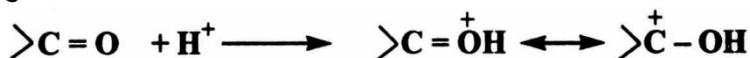
2. द्विध्रुव आघूर्ण – (Dipole moment) दो ध्रुवों का आवेश व उनके मध्य दूरी के गुणनफल को द्विध्रुव अछूता कहते हैं ।
3. त्रिविमीय समूहन – (Steric crowding) त्रिविम में किसी परमाणु के इर्दगिर्द बड़े समूहों की उपस्थिति ।

7.12 संदर्भ ग्रन्थ (References)

- (i) ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री – वाल्यूम-1, आई.एल. फिनार, पियरसन एजुकेशन, दिल्ली
- (ii) ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री – मॉरिसन एण्ड बायड, प्रिंटिस हॉल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली।
- (iii) ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री – ब्रुइस, प्रिंटिस हॉल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।

7.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

- 1) (i) 2-मेथिल प्रोपेनैल
(ii) पेन्टेन-3-ऑन
(iii) 2,4-डाईमेथिल पेन्टेन-3-ऑन
- 2) (i) $CH_3CH_2CHO + HCl$
(ii) $CH_3CH_2COCH_3 + Mg(OH)I + HCl$
(iii) $CH_3CH_2COCH_3 + CdCl_2$
- 3)
- $$CH_3C \equiv N + CH_3MgBr \longrightarrow -CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = O + Mg(Br)NH_2$$
- 4) $CH_3CH_2CH_3 < CH_3COCH_3 < CH_3CHO < CH_3CH_2OH$
- 5) (i) ब्यूटेनॉन < प्रोपेनॉन < प्रोपेनैल < ऐथेनैल
(ii) ऐसिटोफिनॉन < बेन्जैल्डिहाइड < p-नाइट्रोबेन्जैल्डिहाइड
- 6) अभिक्रिया का वेग दुर्बल अम्लीय माध्यम (pH लगभग 5-6) में उच्चतम होता है क्योंकि दुर्बल अम्ल कार्बोनिल ऑक्सीजन का प्रोटॉनीकरण करके अभिक्रिया को उत्प्रेरित करते हैं।



7.14 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Question)

- कार्बोनिल यौगिकों की लाक्षणिक क्रिया कौन-सी होती है?
- ऐसिटैल्डिहाइड से ऐसीटोन कम क्रियाशील क्यों है?
- कार्बोनिल यौगिकों में नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया होती है जबकि ऐल्कीनों में इलेक्ट्रॉन स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं सम्पन्न होती हैं । समझाइए ।
- क्या होता है जब (HCHO व CH₃OH की पृथक-पृथक NH₃ से क्रिया करवाते हैं ।
- नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया की क्रियाविधि बताइए ।
HCHO, CH₃COH तथा (CH₃)₂CO में नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाशीलता का क्रम समझाइए।

6. कार्बोनिल समूह यदि (i) दो मेथिल समूह (ii) एक हाइड्रोजन व एक एथिल समूह से जुड़ा हो तो इसके क्या गुण होंगे, इन पदार्थों का विभेद कीजिए व संश्लेषण की विधि दीजिए ।
7. रोजनमुण्ड अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए ।
8. कार्बोनिल समूह की संरचना बताते हुए इसकी क्रियाशीलता का वर्णन करो ।
9. ऐल्डिहाइडो तथा कीटोनो में α - हाइड्रोजन की प्रकृति अम्लीय क्यों होती है ।

इकाई की रूपरेखा

- 8.0 उद्देश्य
- 8.1 प्रस्तावना
- 8.2 बेंजोइन संघनन
- 8.3 ऐल्डोल संघनन
 - 8.3.1 विषमाणु ऐल्डोल संघनन
 - 8.3.2 अन्तः आण्विक ऐल्डोल संघनन
- 8.4 पर्किन अभिक्रिया
- 8.5 नोवेनैजेल अभिक्रिया
- 8.6 क्लेजन संघनन
- 8.7 विटिग अभिक्रिया
- 8.8 मैनिच अभिक्रिया
- 8.9 कैनिजारो अभिक्रिया
 - 8.9.1 विषम कैनिजारो अभिक्रिया
 - 8.9.2 आंतरिक कैनिजारो अभिक्रिया
- 8.10 सारांश
- 8.11 शब्दावली
- 8.12 संदर्भ ग्रन्थ
- 8.13 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 8.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

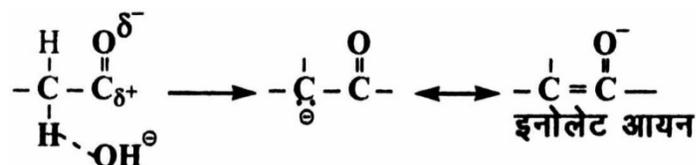
8.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको कार्बोनिल यौगिकों के विषय में निम्न जानकारी प्राप्त होगी -

- कार्बोनिल यौगिकों की विशिष्ट अभिक्रियाएँ जैसे बेंजोइन ऐल्डॉल, नाइवेनजेल, पर्किन, विटिग व मैनिच अभिक्रिया तथा क्लेजन संघनन एवं कनिजारो अभिक्रिया ।
- इन सभी अभिक्रियाओं की क्रियाविधियाँ तथा, इनके विभिन्न अनुप्रयोग के बारे में भी आप को जानकारी मिलेगी ।

8.1 प्रस्तावना (Introduction)

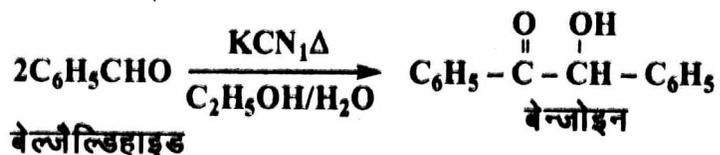
इकाई 7 में आप ऐल्डिहाइड व कीटोनों की संरचना के बारे में जानकारी प्राप्त कर चुके हैं । अब आप यह जानते हैं कि कार्बोनिल कार्बन के समीपवर्ती हाइड्रोजन जिसे α - हाइड्रोजन कहते हैं, अम्लीय लक्षण दर्शाता है । एक क्षार, ऐसे हाइड्रोजन को आसानी से हटा सकता है तथा परिणामस्वरूप अनुनाद द्वारा स्थायी इनोलेट आयन बनता है ।



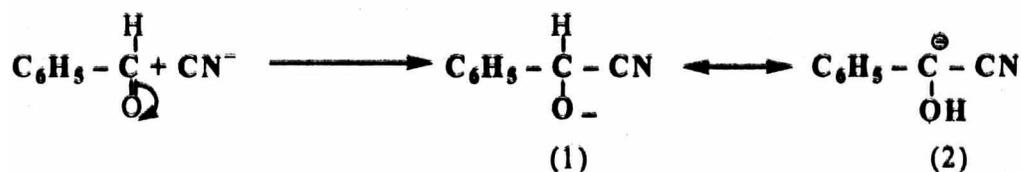
यह कार्बेनायन एक अच्छे नाभिकस्नेही की भाँति कार्य कर सकता है और दूसरे अणु के कार्बोनिल समूह पर आक्रमण कर सकता है। इस व्यवहार के कारण कार्बोनिल यौगिक एक विशेष प्रकार की अभिक्रियाएँ दर्शाते हैं। कुछ विख्यात उदाहरण इस प्रकार हैं - ऐल्डॉल, पर्किन संघनन, नोवेनैजेल संघनन, α -हैलोजेनीकरण इत्यादि। ये सभी अभिक्रियाएँ इस अध्याय में वर्णित की गई हैं।

8.2 बेंजोइन संघनन (Benzoin Condensation)

यह ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइडों की विशिष्ट अभिक्रिया है। ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड को जलीय एथेनॉलिक पोटैशियम सायनाइड के साथ पश्चवाहित (reflux) किया जाता है, तो α -हाइड्रॉक्सी कीटोन बनता है। बेन्जैल्डिहाइड इस अभिक्रिया द्वारा बेन्जोइन देता है, इसीलिए इस अभिक्रिया को बेंजोइन संघनन कहते हैं।

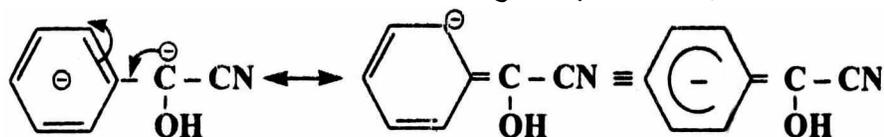


क्रियाविधि : इस अभिक्रिया की क्रियाविधि में ऐल्डिहाइड के कार्बोनिल समूह पर सायनाइड के आक्रमण द्वारा एनायन (1) बनता है जो पुनर्विन्यासित हो कार्बेनायन (2) बनाता है।



पुनर्विन्यास के मुख्य दो कारण होते हैं -

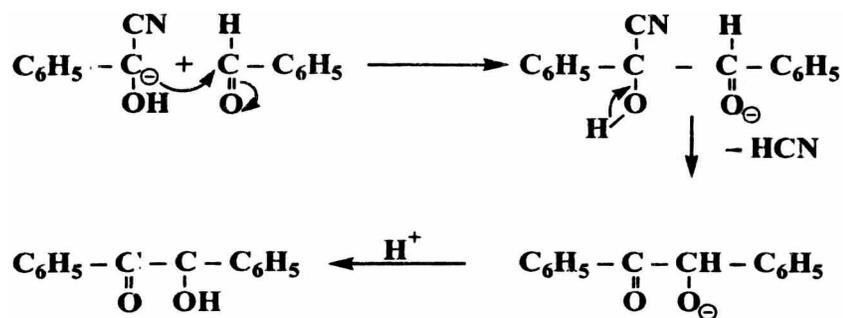
(क) पुनर्विन्यास से बेन्जिल कार्बेनायन बनता है, जो अनुनाद द्वारा स्थायीकृत होता है।



(ख) कार्बेनायन, सायनाइड समूह द्वारा भी स्थायीकृत हो सकता है।



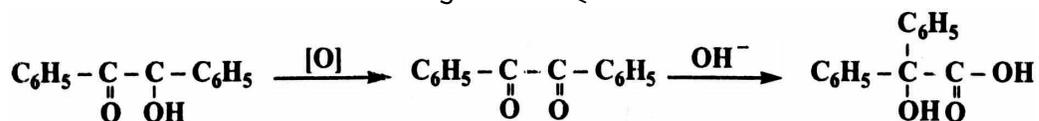
कार्बेनायन (2) दूसरे ऐल्डिहाइड अणु के कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण करता है जिससे सायनाइड आयन का विलोपन होकर बेन्जोइन प्राप्त होता है। (स्कीम 8.1)



बेन्जोइन

स्कीम (8.1)

अभिक्रिया में बने बेन्जोइन का यदि ऑक्सीकरण करवाया जाए तो बेन्जिल (Benzil) बनता है और बेन्जिल के क्षार उत्प्रेक्षित पुनर्विन्यास द्वारा बिन्जिलक अम्ल प्राप्त होता है।

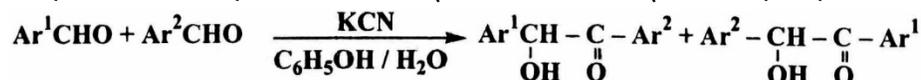


बेन्जोइन

बेन्जिल

बेन्जिलिक अम्ल

जब दो भिन्न ऐल्डिहाइडों के मिश्रण को जलीय एथेनॉलिक पोटेशियम सायनाइड के साथ पश्चवाहित किया जाता है तो मिश्रित बेन्जोइन और एकल बेन्जोइन प्राप्त होते हैं।



यह अभिक्रिया ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड नहीं देते हैं।

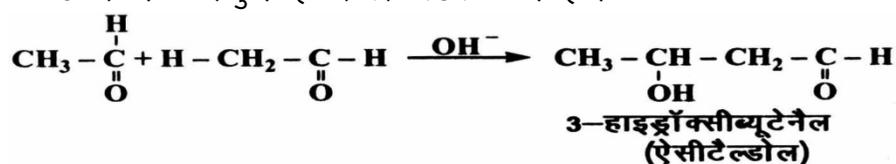
बोध प्रश्न - (1)

1. निम्न अभिक्रिया का समीकरण दीजिए और बताइये यह अभिक्रिया किस नाम से जानी जाती है?
- (i) बेन्जोल्डिहाइड को जलीय एथेनॉलिक पोटेशियम सायनाइड के साथ पश्चवाहित किया जाता है।

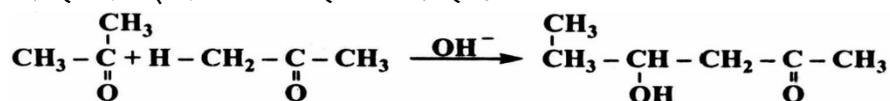
8.3 ऐल्डोल संघनन (Aldol Condensation)

ऐसे कार्बोनिल यौगिक (ऐल्केनैल अथवा ऐल्केनॉन) के दो अणु जिनमें α -कार्बन परमाणु पर एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होते हैं, दुर्बल तनु क्षार विलयन की उपस्थिति में स्वतः संघनित होकर β -हाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड या β -हाइड्रॉक्सीकीटोन (ऐल्डोल) बनाते हैं। यह अभिक्रिया ऐल्डोल संघनन कहलाती है।

एथेनैल के दो अणु आपस में दुर्बल क्षार K_2CO_3 अथवा Na_2CO_3 , अथवा $\text{Ba}(\text{OH})_2$ विलयन की उपस्थिति में संयुक्त होकर ऐसीटैल्डोल बनाते हैं।

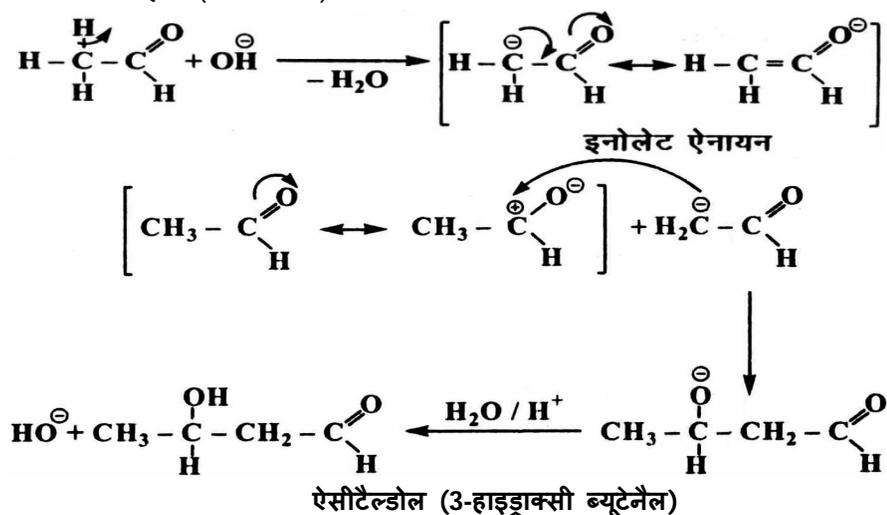


इसी प्रकार प्रोपेनॉन के दो अणु भी आपस में $\text{Ba}(\text{OH})_2$ की उपस्थिति में स्वतः संघनित होकर डाइसेसिटोन ऐल्कोहॉल बनाते हैं ।



4-हाइड्रॉक्सी-4-मेथिल 2-पेन्टेनान

क्रियाविधि : ऐल्केनेल अथवा ऐल्केनॉन का एक अणु तनु क्षार विलयन के साथ अभिकृत होकर α -कार्बन परमाणु से एक प्रोटॉन त्यागकर ऐनायन बनाता है जो अनुनाद द्वारा स्थायी होता है, इसमें ऋणावेश कार्बन तथा ऑक्सीजन दोनों परमाणुओं पर अस्थानीकृत रहता है । ऐसे ऐनायन एनोलेट (enolate) कहलाते हैं । ये ऐनायन कार्बन-नाभिक स्नेही की भाँति ऐल्केनेल अथवा ऐल्केनॉन के दूसरे अणु से योगात्मक अभिक्रिया करके ऐल्डोल दे देते हैं । इसे ऐथेनैल का उदाहरण लेकर समझाया जा सकता है - (स्कीम 8.2)



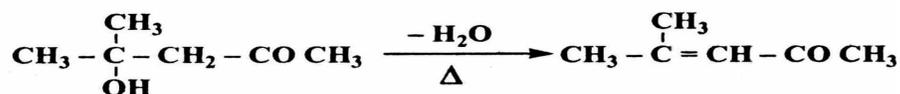
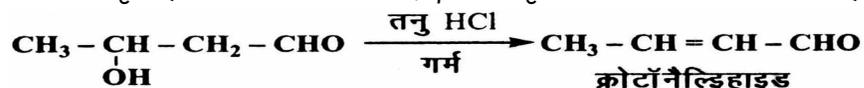
स्कीम (8.2) ऐल्डोल संघनन की क्रियाविधि

इस प्रकार ऐल्डॉल संघनन में कार्बोनिल समूह दो कार्य करता है -

- (i) कार्बेनायन (इनोलेट आयन) बनाने हेतु α -हाइड्रोजन को पर्याप्त अम्लीय बनाता है अर्थात् नाभिकस्नेही के निर्माण में सहायता करता है ।
- (ii) नाभिकस्नेही के योग हेतु स्थान उपलब्ध करवाता है ।

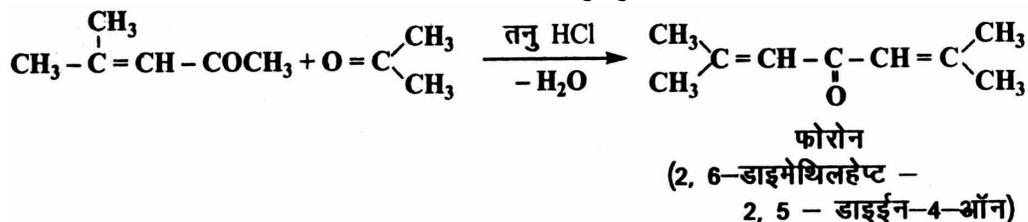
ऐल्डॉल का निर्जलीकरण :

ऐल्डॉल उत्पाद (तनु) HCl , NaHSO_4 या केवल गर्म करने पर या क्षार की उपस्थिति में निर्जलीकृत होकर अधिक स्थायी α , β - असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक बनाते हैं ।

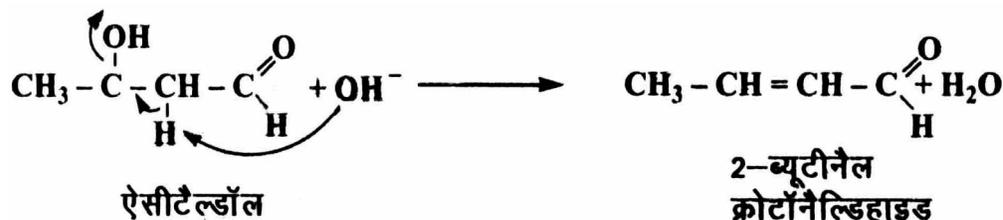


मेसीटिल ऑक्साइड

मेसिटिल ऑक्साइड पर ऐसीटोन का एक अणु जुड़ने से फोरॉन बनता है

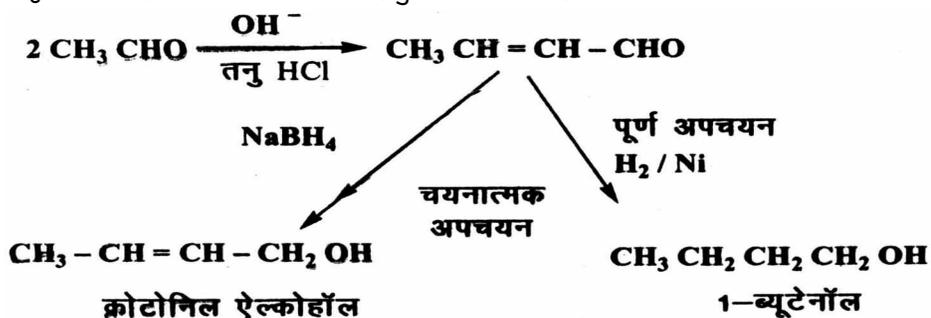


ऐल्डॉल केई निर्जलीकरण की क्रियाविधि -



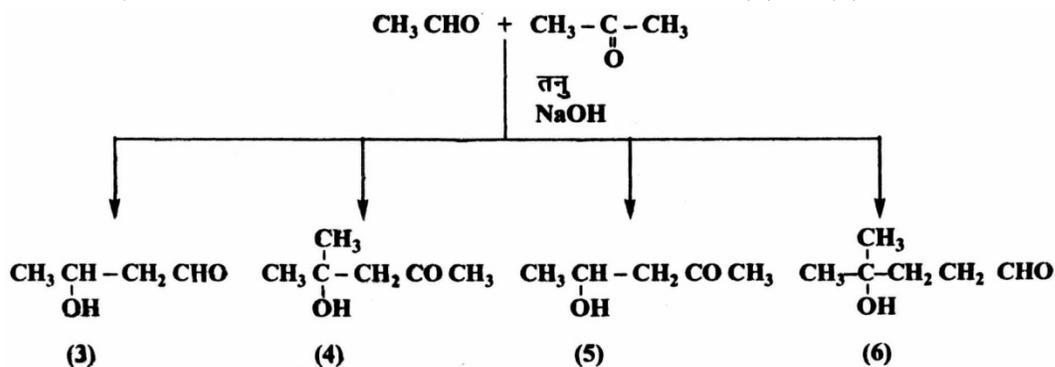
संश्लेषणात्मक अनुप्रयोग (Synthetic Application)

ऐल्डोल संघनन का प्रयोग ऐल्डॉल उत्पाद के पूर्ण या चयनात्मक अपचयन से संतृप्त या असंतृप्त ऐल्कोहॉलों को प्राप्त करने हेतु किया जाता है -

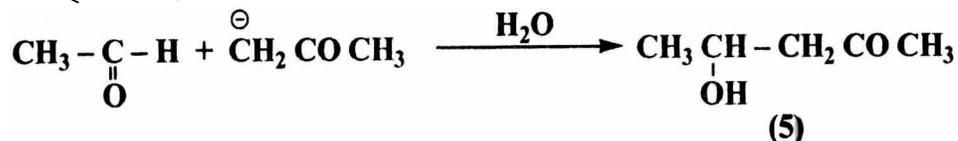


8.3.1 विषमाणु ऐल्डोल संघनन (Cross aldol Condensation)

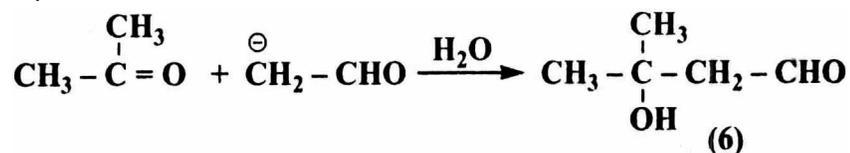
ऐल्डोल संघनन केवल ऐल्केनैल के दो अणुओं अथवा ऐल्केनॉन के दो अणुओं के मध्य ही नहीं होती वरन् यह एक अणु ऐल्केनैल और एक अणु ऐल्केनॉन के मध्य भी सम्भव है, ऐसी अभिक्रिया को विषमाणु ऐल्डोल संघनन कहते हैं। उदाहरणार्थ तनु NaOH की उपस्थिति में ऐसीटैल्डिहाइड और ऐसीटोन का संघनन करवाने पर ऐल्डोल उत्पाद (3) से (6) मिल सकते हैं।



उत्पाद (3) एवं (4) का बनना सामान्य ऐल्डोल संघनन द्वारा बताया जा सकता है ।
उत्पाद (5) ऐसीटोन के इनोलेट आयन का ऐसीटैल्डिहाइड के कार्बोनिल समूह पर नाभिकस्नेही आक्रमण द्वारा समझाया जा सकता है ।



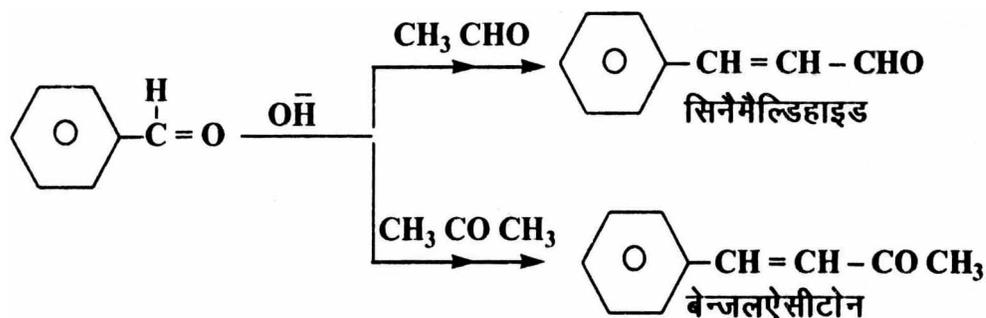
दूसरी ओर उत्पाद (6) ऐसीटैल्डिहाइड के इनोलेट आयन द्वारा ऐसीटोन पर आक्रमण से बन सकता है ।



उत्पाद (5) एवं (6) क्रॉस ऐल्डॉल उत्पाद कहलाते हैं । इस अभिक्रिया की कोई संश्लेषणात्मक उपयोगिता नहीं है क्योंकि जटिल मिश्रण प्राप्त होता है । हालांकि एक उत्पाद की अच्छी लब्धि प्राप्त हो सकती है यदि -

- (अ) कार्बोनिल यौगिक का एक अभिकारक α -हाइड्रोजनयुक्त न हो ।
- (ब) अभिकर्मक को उत्प्रेरक (अम्ल या क्षार) के साथ मिलाया जाए एवं
- (स) दूसरा कार्बोनिल यौगिक जिसमें α -हाइड्रोजन हो, उसे धीरे-धीरे इस मिश्रण में मिलाया जाए।

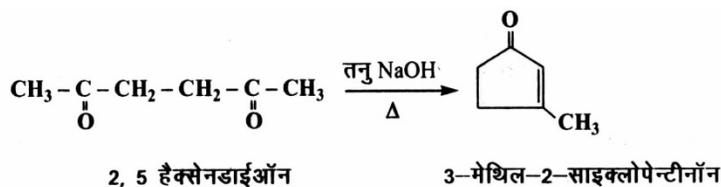
उदाहरणार्थ -



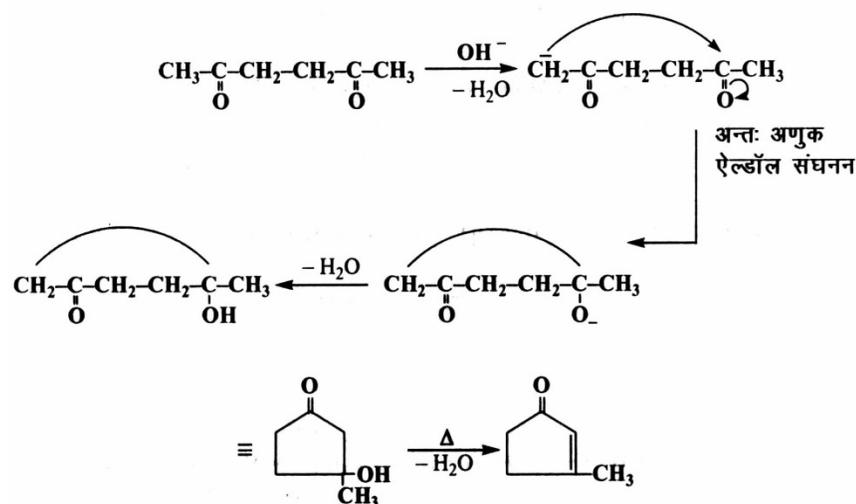
8.3.2 अन्तः आण्विक ऐल्डोल संघनन (Intramolecular aldol Condensation)

जब एक ही अणु में दो कार्बोनिल समूह सुनियोजित ढंग से उपस्थित हो तो अन्तः आण्विक ऐल्डॉल संघनन होता है एवं चक्रिय ऐल्डिहाइड एवं कीटोन प्राप्त होते हैं ।

उदाहरणार्थ -



क्रियाविधि :



अन्तः आण्विक ऐल्डॉल अभिक्रिया, अनेक प्राकृतिक उत्पादों के संश्लेषण में उपयोग में लाई जाती है ।

बोध प्रश्न- 2

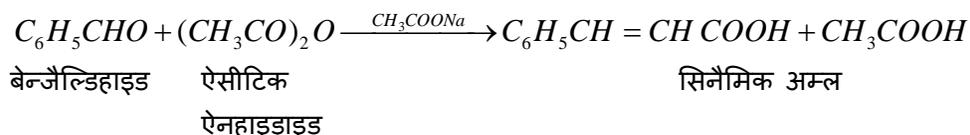
- 2 (i) ऐसिटोन की फॉर्मैल्डिहाइड के साथ क्षार की उपस्थिति में क्या क्रिया होगी?
 (ii) बेंजैल्डिहाइड की ऐसीटैल्डिहाइड के साथ क्षार की उपस्थिति में क्या क्रिया होगी?

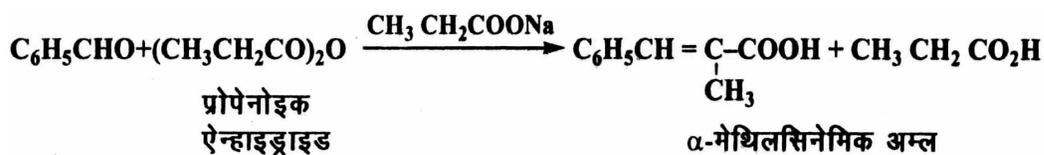
8.4 पर्किन अभिक्रिया (Perkin reaction)

जब बेन्जैल्डिहाइड (या अन्य ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड) को किसी α -हाइड्रोजन परमाणु वाले ऐलीफैटिक अम्ल के ऐनहाइड्राइड और उसके सोडियम लवण के साथ गर्म किया जाए तो β -ऐरिल ऐक्रिलिक अम्ल (α, β असंतृप्त अम्ल) बनता है । इसे पर्किन अभिक्रिया कहते हैं ।

उदाहरणार्थ -

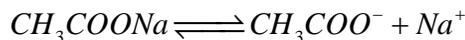
बेन्जैल्डिहाइड को ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड और सोडियम ऐसीटेट के साथ गर्म करने पर सिनेमिक अम्ल प्राप्त होता है ।





क्रियाविधि :

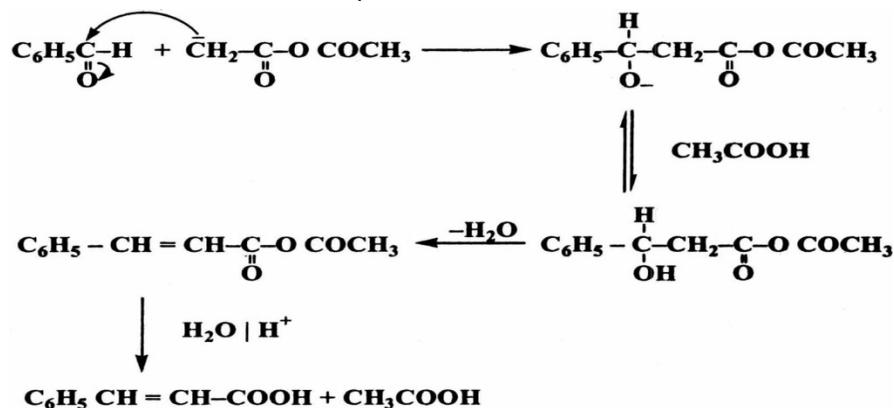
बेन्जैल्डहाइड की ऐसीटिकऐन्हाइड्राइड एवं सोडियम ऐसीटेट के साथ अभिक्रिया को निम्न प्रकार समझ सकते हैं ।



(i) अम्ल का सोडियम लवण ऐन्हाइड्राइड से एक प्रोटॉन खींचकर एनायन (नाभिकस्नेही) बनाने हेतु क्षार की भाँति व्यवहार करता है ।

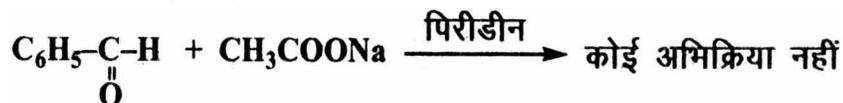


(ii) अब ऐन्हाइड्राइड एनायन ऐरोमैटिक ऐल्डहाइड के कार्बोनिल समूह पर आक्रमण करता है जिसे निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है ।



नोट:

इस तथ्य का प्रमाण है कि अम्ल का सोडियम लवण अभिक्रिया में एक अभिकर्मक की भाँति व्यवहार नहीं करता है इस प्रेक्षण से प्रमाणित होता है कि जब ऐल्डहाइड की अभिक्रिया अम्ल के सोडियम लवण के साथ किसी अन्य क्षार जैसे पिरिडीन की उपस्थिति में करायी जाये तो कोई अभिक्रिया नहीं होती है ।



दूसरी ओर यदि ऐल्डहाइड और ऐन्हाइड्राइड की अभिक्रिया अन्य क्षारों जैसे Et_3N , पिरिडीन तब भी α, β - असंतृप्त अम्ल अर्थात् सिनेमिक अम्ल प्राप्त होता है। इससे यह सिद्ध होता है कि सोडियम ऐसीटेट एक उत्प्रेरक की भाँति कार्य करता है, न कि अभिकर्मक के समान ।

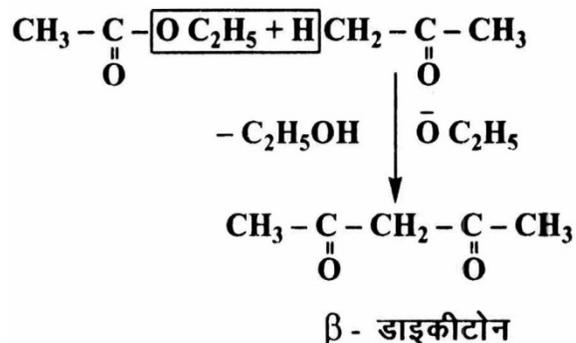
बोध प्रश्न - 3

बेन्जैल्डहाइड से सिनेमिक अम्ल किस अभिक्रिया से बनाया जा सकता है | अभिक्रिया तथा उसका नाम लिखिए |

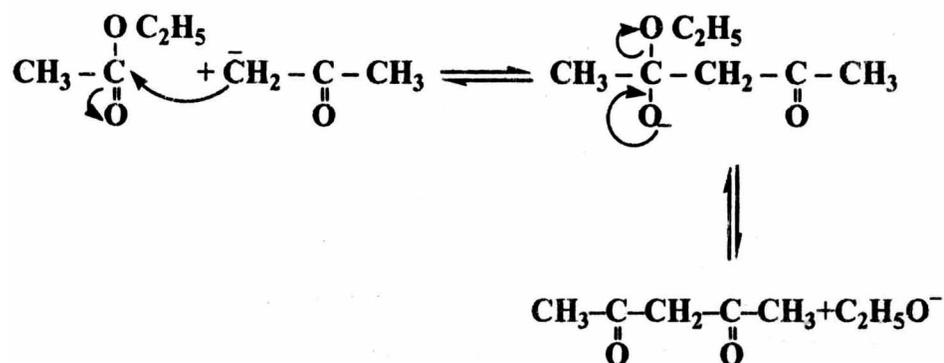
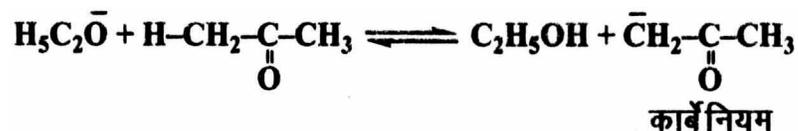
8.6 क्लेजिन संघनन (Claisen's Condensation)

कीटोन अथवा एस्टर जिसमें α -हाइड्रोजन परमाणु को किसी एस्टर के साथ संघनित होकर β - डाइकीटोन अथवा β -कीटोएस्टर देते हैं। यह क्रिया क्लेजिन संघनन कहलाती है। यह अभिक्रिया सोडियम एथाॅक्साइड, सोडामाइड जैसे क्षारीय उत्प्रेरकों की उपस्थिति में सम्पन्न होती हैं।

उदाहरणार्थ -



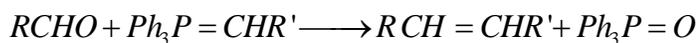
क्रियाविधि :



स्कीम (8.4) क्लेजिन संघनन की क्रियाविधि

8.7 विटिग अभिक्रिया (Wittig reaction)

ऐल्डिहाइड एवं कीटोन फॉस्फोरस इलाइड (Phosphorus ylide) के साथ शुष्क ईथर या THF में अभिक्रिया करके प्रतिस्थापित ऐल्कीन बनाते हैं। इस अभिक्रिया को विटिग अभिक्रिया और फॉस्फोरस इलाइड को विटिग अभिकर्मक कहते हैं।



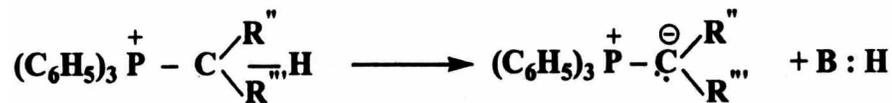
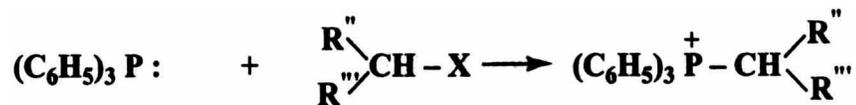
ऐल्किलिडीन ट्राइफेनिल

ट्राइफेनिल

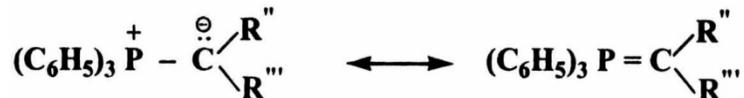
फॉस्फोरेन

फॉस्फीन

फॉस्फोरस इलाइड को ऐल्किल हैलाइड की ट्राइफेनिल फॉस्फीन के साथ प्रोटॉन ग्राही क्षार की उपस्थिति में निम्न अभिक्रिया से बनाया जाता है ।

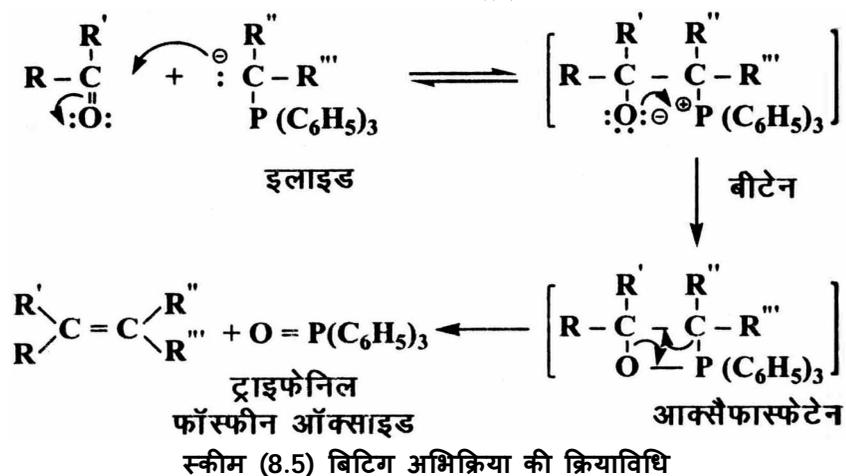


फॉस्फोरस इलाइड को निम्न दो संरचनाओं का अनुनाद स्वरूप माना जाता है -

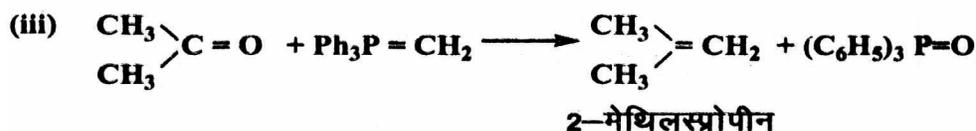
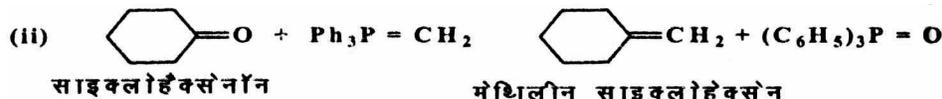
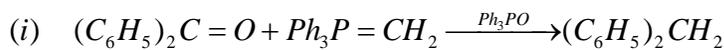


क्रियाविधि :

अभिक्रिया की क्रियाविधि में इलाइड एक कार्बेनियम की भाँति कार्बोनिल समूह पर नाभिकस्नेही आक्रमण करता है और एक अस्थायी माध्यमिक बीटेन (betaine) बनाता है जो एक चार सदस्यों की चक्रीय संरचना ऑक्सैफास्फेटेन (Oxaphosphatane) में बदल जाता है । अन्त में ऑक्सैफास्फेटेन विघटित होकर ऐल्कीन एवं ट्राइफेनिल फॉस्फीन बनाता है ।



उदाहरणार्थ -



अनुप्रयोग (Applications)

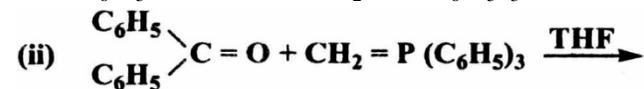
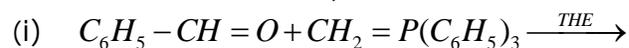
यह ऐल्कीन संश्लेषण की एक अत्यन्त उत्तम विधि है जिसमें E व Z ऐल्कीनों का मिश्रण तो बन सकता है, लेकिन उत्पाद में द्विबन्ध की स्थिति की कोई शंका नहीं रहती है। इस अभिक्रिया में द्विबन्ध की स्थिति वही होती है जो कार्बोनिल समूह की होती है। सारी अभिक्रियाएँ एक ही अभिक्रिया पात्र में बड़ी आसानी से सम्पन्न कराई जा सकती हैं और कुछ ही घण्टों में संश्लेषण को पूर्ण लिया जा सकता है।

बोध प्रश्न - 5

विटिग अभिकर्मक क्या है? इसे कैसे बनाया जाता है?

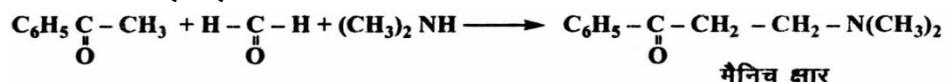
बोध प्रश्न - 6

निम्न अभिक्रिया पूरी कीजिए।

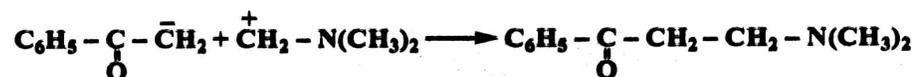
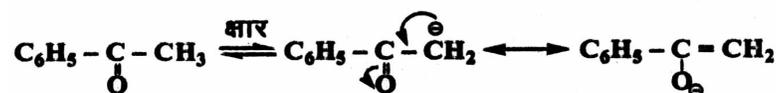
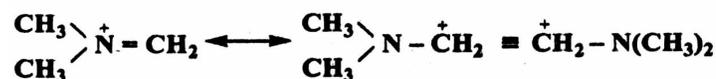
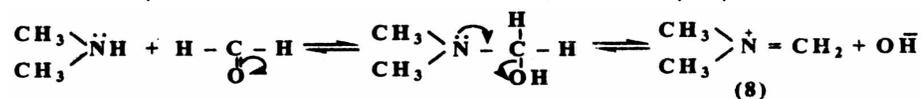


8.8 मैनिच अभिक्रिया (Mannich reaction)

फॉर्मल्डिहाइड की अभिक्रिया सक्रिय हाइड्रोजन युक्त यौगिक, (कार्बोनिल यौगिक, β -कीटोएस्टर या नाइट्रोयौगिक तथा प्राथमिक या द्वितीयक ऐमीन) से कराने पर β -ऐमीनोकार्बोनिल यौगिक का निर्माण होता है जिसे मैनिच क्षार भी कहते हैं तथा इस अभिक्रिया को मैनिच अभिक्रिया कहते हैं।



क्रियाविधि : अभिक्रिया की क्रियाविधि में इमिनियम लवण (8) का निर्माण होता है जो सक्रिय हाइड्रोजन यौगिक के इन्डोलेट एनायन पर आक्रमण करता है। स्कीम (8.6)



मैनिच क्षार

स्कीम (8.6) मैनिच अभिक्रिया की क्रियाविधि

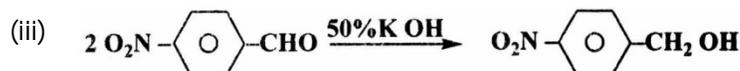
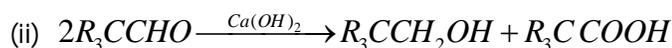
बोध प्रश्न - 7

निम्न अभिक्रिया का समीकरण दीजिए तथा बताइए यह अभिक्रिया किस नाम से जानी जाती है ? ऐसीटोन की फार्मैल्डिहाइड एवं डाइएथिल ऐमीन के साथ अभिक्रिया।

8.9 कैनिजारो अभिक्रिया (Cannizaro reaction)

ऐसे ऐल्केनैल जिनमें α -हाइड्रोजन परमाणु, उपस्थित नहीं होते हैं, जैसे -HCHO मेथेनैल C_6H_5CHO (बेंजऐल्डिहाइड), $(CH_3)_3C-CHO$ (पिक्वैल्डिहाइड) तथा CCl_3-CHO (क्लोरल) आदि के दो अणु सान्द्र क्षार विलयन में गर्म करने पर आपस में अभिक्रिया कर लेते हैं। इनमें से एक अणु का ऐल्केनॉल में अपचयन और दूसरे अणु का ऐल्केनोइक अम्ल में ऑक्सीकरण हो जाता है जो क्षार की उपस्थिति के कारण लवण के रूप में प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया कैनिजारो अभिक्रिया (Cannizaro reaction) कहलाती है।

उदाहरणार्थ -



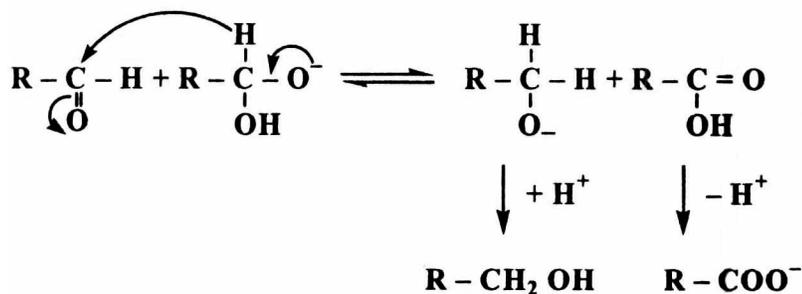
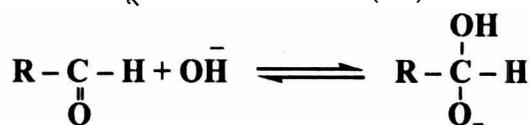
p-नाइट्रोबैन्जेल्डिहाइड

+ P-नाइट्रोबेन्जिल ऐल्कोहॉल



पोटेशियम p-नाइट्रोबेन्जोएट

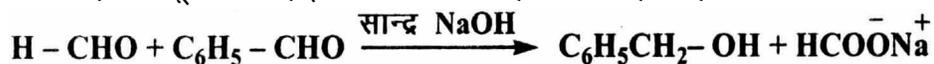
क्रियाविधि : कैनिजारो अभिक्रिया नाभिकस्नेही योग का उदाहरण है, इस अभिक्रिया में लगातार दो योग होते हैं। पहला OH^- का एवं दूसरा H^- का। स्कीम (8.7)



स्कीम (8.7) कैनिजारो अभिक्रिया की क्रियाविधि

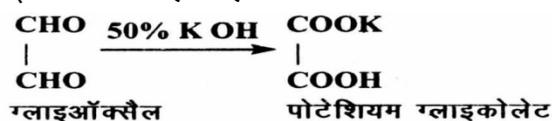
8.9.1 विषम कैनिजारो अभिक्रिया (Cross Cannizaro reaction)

जब दो विभिन्न ऐल्डिहाइडों की अभिक्रिया करवायी जाए तो इसे विषम कैनिजारो अभिक्रिया कहते हैं। इस अभिक्रिया में भी विषम ऐल्डॉल संघन के अनुरूप चार उत्पाद प्राप्त होते हैं। यदि एक ऐल्डिहाइड फॉर्मैल्डिहाइड हो तो इस अभिक्रिया में एक उत्पाद सोडियम फॉर्मेट बनता है एवं दूसरे ऐल्डिहाइड से संगत ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

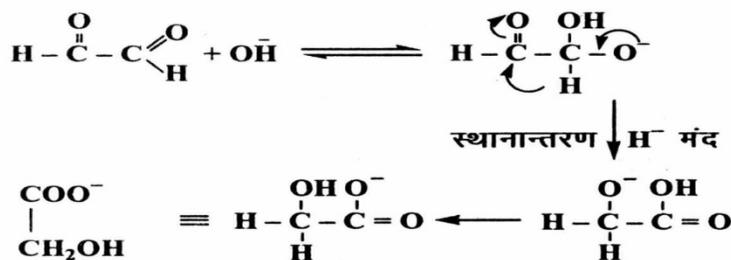


8.9.2 आंतरिक कैनिजारो अभिक्रिया (Internal Cannizaro reaction)

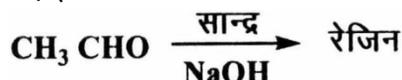
कुछ डाइऐल्डिहाइड एवं डाइकार्बोनिल यौगिक सान्द्र क्षार के साथ अभिक्रिया करवाने पर अन्तः आण्विक कैनिजारो अभिक्रिया भी देते हैं। उदाहरणार्थ - ग्लाइऑक्सैल की अभिक्रिया 50% KOH से करवाने पर पोटैशियम ग्लाइकोलेट प्राप्त होता है।



क्रियाविधि :

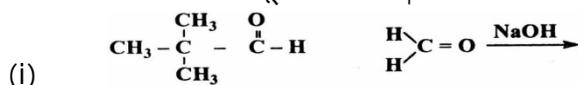


α -हाइड्रोजन युक्त ऐल्डिहाइड सान्द्र क्षारों के साथ रेजिन देते हैं।



बोध प्रश्न - 8

निम्न अभिक्रिया को पूरा कीजिए।



8.10 सारांश (Summary)

- **वेंजोइन संघनन** - ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड जलीय एथेनॉलिक पोटैशियम सायनाइड के साथ पश्चवाहित करने पर α -हाइड्रॉक्सी कीटोन देते हैं।
- **ऐल्डोल संघनन** - कार्बोनिल यौगिक के दो अणु जिनमें α -कार्बन परमाणु पर एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होते हैं, दुर्बल तनु क्षार विलयन की उपस्थिति में स्वतः संघनित होकर β -हाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड या β -हाइड्रॉक्सी कीटोन बनाते हैं।

- **पर्किन अभिक्रिया** - ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड की क्रिया α -हाइड्रोजन परमाणु युक्त ऐलीफैटिक अम्ल के ऐनहाइड्राइड और उसके सोडियम लवण के साथ करवाने पर α,β -असंतृप्त अम्ल बनता है ।
- **नोवेनैजेल अभिक्रिया** - कार्बोनिल यौगिक की किसी सक्रिय मेथिलीन समूह युक्त यौगिक के साथ क्षार उत्प्रेरक की उपस्थिति में क्रिया कराने पर α,β -असंतृप्त अम्ल प्राप्त होता है ।
- **क्लेजन संघनन** - कीटोन का एस्टर के साथ क्षारीय उत्प्रेरक जैसे सोडियम एथाॅक्साइड की उपस्थिति में संघनन करवाने पर β -डाइकीटोन प्राप्त होते हैं ।
- **विटिग अभिक्रिया** - ऐल्डिहाइड एवं कीटोन फॉस्फोरस इलाइड के साथ शुष्क ईथर में अभिक्रिया करके प्रतिस्थापित ऐल्कीन बनाते हैं ।
- **मैनिच अभिक्रिया** - फॉर्मैल्डिहाइड की अभिक्रिया सक्रिय हाइड्रोजन युक्त यौगिक तथा प्राथमिक या द्वितीयक ऐमीन से कराने पर β -ऐमीनोकार्बोनिल यौगिक बनते हैं, इन्हें मैनिच क्षार भी कहते हैं।
- **कैनिजारो अभिक्रिया** - ऐल्केनैल जिनमें α -हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित नहीं होते (जैसे- HCHO) के दो अणु सान्द्र क्षार विलयन में गर्म करने पर अभिक्रिया कर एक अणु ऐल्केनॉल तथा एक ऐल्केनोइक अम्ल का देते हैं ।

8.11 शब्दावली (Glossary)

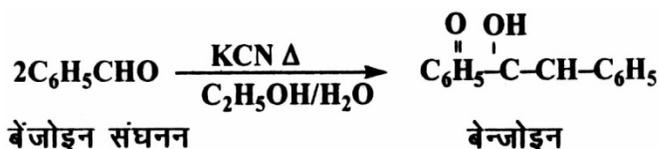
1. स्थिरक्वांथी मिश्रण - (Azeotropic mixture) दो द्रवों का वह मिश्रण जिसका क्वथन स्थिर ताप पर होता है तथा यह मिश्रण इस ताप पर बिना संघटन में परिवर्तन के पूर्ण रूप से आस्वित हो जाता है।
2. विषमाणु संघनन - (Cross Condensation) दो भिन्न-भिन्न अणुओं का संघनन
3. चयनात्मक अपचयन - (Selective reduction) एक क्रियात्मक समूह की उपस्थिति में दूसरे क्रियात्मक समूह का अपचयन

8.12 सन्दर्भ ग्रन्थ (References)

- ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री - मॉरिसन एण्ड बॉयड, प्रिंटिस हॉल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली
 ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री - वाल्यूम-1 आई.एल. फिनार पियरसन एजुकेशन दिल्ली
 ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री - ब्रुइस, प्रिंटिस हॉल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली

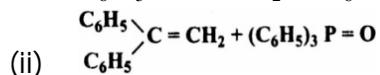
8.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

बोध प्रश्न (1)

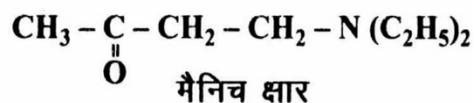


बोध प्रश्न (2)

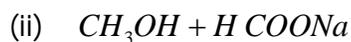
- (i) विषाणु ऐल्डोल संघनन



बोध प्रश्न (7) मैनिच अभिक्रिया



बोध प्रश्न (8)



8.14 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise)

1. कार्बोनिल यौगिकों पर नाभिकस्नेही योग से आप क्या समझते हैं ? एक उपयुक्त उदाहरण द्वारा इस अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइए ।
2. निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए ।
 - (i) ऐल्डोल संघनन
 - (ii) नोवेनैजेल अभिक्रिया
 - (iii) क्लेजन संघनन
 - (iv) कैनिजारो अभिक्रिया
 - (v) विटिग अभिक्रिया
3. पर्किन अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइए ।
4. विटिग अभिक्रिया के अनुप्रयोग पर टिप्पणी कीजिए ।

इकाई-9

ऐल्डिहाइड एवं कीटोन-III

(Aldehyde and Ketones-III)

इकाई की रूपरेखा

- 9.0 उद्देश्य
- 9.1 प्रस्तावना
- 9.2 ऐल्डिहाइड का ऑक्सीकरण
- 9.3 कीटोन का ऑक्सीकरण
 - 9.3.1 कीटोन का बेयर- विलिजर ऑक्सीकरण
 - 9.3.2 सेलिनियम ऑक्साइड ऑक्सीकरण
- 9.4 कार्बोनिल यौगिकों का अपचयन
 - 9.4.1 मीरवीन पॉन्डार्फ-वर्ली अपचयन
 - 9.4.2 क्लीमेंसन अपचयन
 - 9.4.3 वुल्फ-किशनेर अपचयन
 - 9.4.4 लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड अपचयन
 - 9.4.5 सोडियम बोरो हाइड्राइड अपचयन
- 9.5 ईनालीकृत होने योग्य कीटोनों का हैलोजनीकरण
 - 9.5.1 क्षार- उत्प्रेरित हैलोजनीकरण
 - 9.5.2 अम्ल-उत्प्रेरित हैलोजनीकरण
- 9.6 α, β -असंतृप्त ऐल्डिहाइड व कीटोन का परिचय
 - 9.6.1 क्रियाशीलता एवं विन्यास
 - 9.6.2 इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ
 - 9.6.3 नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ
 - 9.6.4 इलेक्ट्रॉनस्नेही एवं नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं में तुलना
 - 9.6.5 ऐक्रोलीन
 - 9.6.6 क्रोटोनैल्डिहाइड
 - 9.6.7 मेथिल वाइनिल कीटोन
- 9.7 सारांश
- 9.8 शब्दावली
- 9.9 सन्दर्भ ग्रन्थ
- 9.10 बोध प्रश्न के उत्तर
- 9.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

9.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के विषय में निम्न जानकारी प्राप्त होगी -

- ऐल्डिहाइडों के ऑक्सीकरण की विभिन्न विधियाँ

- कीटोनों का बेयर-विलिजर एवं सेलिनियम ऑक्साइड ऑक्सीकरण की क्रियाविधियाँ
- कार्बोनिल यौगिकों की विशिष्ट अपचयन अभिक्रियाएँ जैसे मीरवीन-पॉण्डार्फ-वर्ले, क्लेमेन्सन, वुल्फ-किशनर LiAlH_4 व NaBH_4 अपचयन आदि
- ईनालीकृत होने योग्य कीटोनों के हैलोजनीकरण की प्रक्रिया
- α, β असंतृप्त ऐल्डिहाइड व कीटोन का परिचय
- उनकी विभिन्न अभिक्रियाएँ एवं उनकी क्रियाविधियाँ
- α, β असंतृप्त कार्बोनिल समूह के कुछ सदस्यों का परिचय

9.1 प्रस्तावना (Introduction)

इकाई 7 व 8 में आप कार्बोनिल यौगिकों के विषय में जानकारी प्राप्त कर चुके हैं। उनकी संरचना व आबन्धन को भली प्रकार समझ चुके हैं।

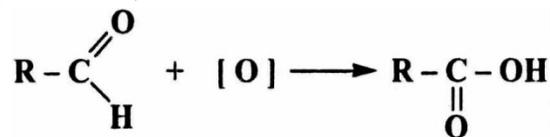
इस इकाई में आप कार्बोनिल यौगिकों के कुछ विशिष्ट ऑक्सीकरण एवं अपचयन अभिक्रियाओं के बारे में पढ़ेंगे। आप यह जानेंगे कि विभिन्न परिस्थितियों में तथा अलग-अलग अभिकर्मक प्रयोग में लाने से विशिष्ट उत्पाद प्राप्त होते हैं।

इस इकाई में आप α, β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिकों का भी परिचय प्राप्त करेंगे। द्विविबन्ध व $\text{C}=\text{O}$ परस्पर संयुग्मित अवस्था में होने से द्विविबन्ध की इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया का वेग कम और नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है। α, β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिकों के कुछ सदस्यों के रसायन के विषय में भी जानकारी खण्ड 9.65-9.67 में दी गई है।

9.2 ऐल्डिहाइडों का ऑक्सीकरण (Oxidation of aldehydes)

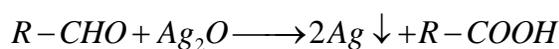
ऐल्डिहाइडों का आसानी से संगत अम्ल में ऑक्सीकरण हो जाता है जबकि कीटोन आसानी से ऑक्सीकृत नहीं होते हैं। यह अन्तर इनकी संरचना से स्पष्ट हो जाता है। जैसा कि हम जानते हैं कि ऐल्डिहाइड समूह में कार्बोनिल समूह के साथ एक हाइड्रोजन परमाणु जुड़ा होता है जबकि कीटोन में नहीं होता। ऑक्सीकरण प्रक्रिया के दौरान इसी हाइड्रोजन परमाणु का निकास (abstraction) होता है। जबकि कीटोनों में ऐल्किल समूह का निकास आसान नहीं है।

अतः इस अभिक्रिया द्वारा ऐल्डिहाइडों को कीटोनों से विभेदित किया जा सकता है।



प्रयोग में लिए जाने वाले विभिन्न ऑक्सीकारक निम्न हैं -

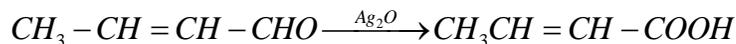
- अम्लीय डाइक्रोमेट या परमैंगनेट ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ या $\text{KmnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$)
- सिल्वर ऑक्साइड अर्थात् टॉलेन अभिकर्मक (अमोनियमय सिल्वर नाइट्रेट) के साथ ऐल्डिहाइड रजत दर्पण बनाते हैं।



(दर्पण)

इस अभिकर्मक से असंतृप्त ऐल्डिहाइडों से असंतृप्त अम्लों का निर्माण सुगमतापूर्वक किया जा सकता है क्योंकि यह अभिकर्मक C = C पर आक्रमण नहीं करता है ।

उदाहरणार्थ -



क्रोटोनैल्डिहाइड

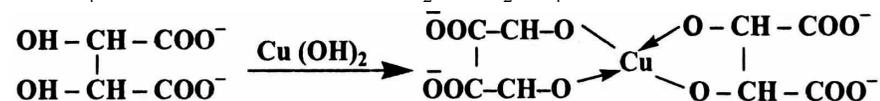
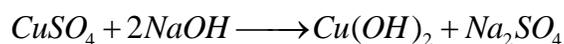
क्रोटोनिक अम्ल

(iii) फेलिंग विलयन के साथ गरम करने पर ऐल्डिहाइड, क्यूप्रिक ऑक्साइड का लाल भूरा अवक्षेप बनाते हैं ।

फेलिंग विलयन निम्न दो विलयनों से मिलाकर बनाते हैं ।

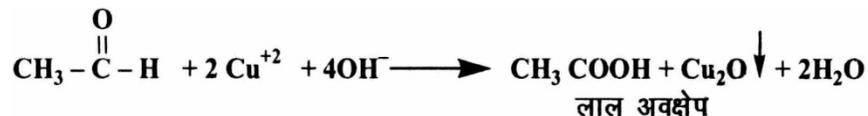
(अ) फेलिंग विलयन A - जलीय $CuSO_4$ विलयन

(ब) फेलिंग विलयन B - $NaOH$ + सोडियम पोटेशियम टार्टरेट - रोशेल लवण (Rochelle's Salt) फेलिंग विलयन A व B को मिलाने पर विलयन का रंग गहरा नीला से जाता है ।



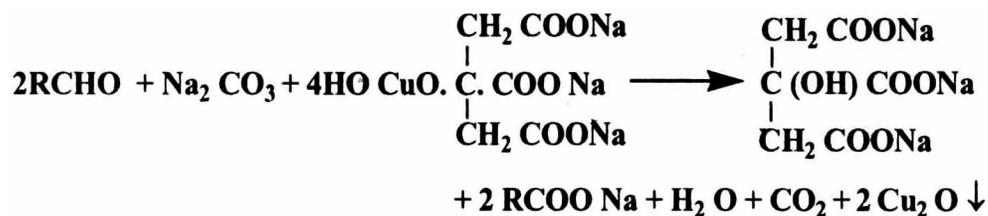
क्यूप्रिटार्टरेट संकुल

जब फेलिंग विलयन में ऐल्केनैल मिलाकर गर्म किया जाता है तो इस जटिल यौगिक से Cu^{+2} आयन का Cu_2^{+2} आयन में अपचयन हो जाता है और यह क्यूप्रस ऑक्साइड के रूप में लाल रंग का अवक्षेप बनाता है ।



ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड फेलिंग विलयन का अपचयन नहीं करते हैं ।

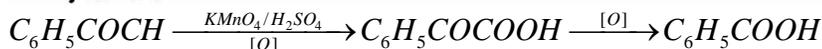
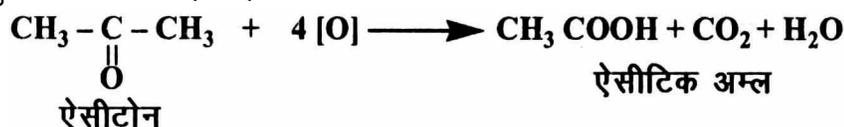
(iv) बेनेडिक्ट विलयन - ऐल्डिहाइड को बेनेडिक्ट विलयन के साथ गर्म करने पर क्यूप्रस ऑक्साइड का लाल अवक्षेप प्राप्त होता है । यह कॉपर सल्फेट (17.3 ग्राम) सोडियम साइट्रेट (173.0 ग्राम) एवं सोडियम कार्बोनेट (100 ग्राम) प्रति लीटर जलीय विलयन है ।



9.3 कीटोनों का ऑक्सीकरण (Oxidation of Ketones)

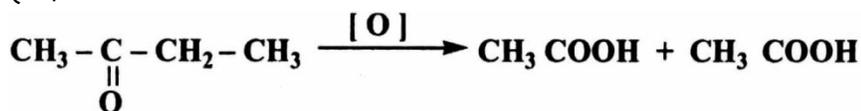
कीटोनों का ऑक्सीकरण ऊपर वर्णित अभिकर्मकों द्वारा नहीं होती है अतः यह अभिक्रिया ऐल्डिहाइड व कीटोनों के विभेदन हेतु काम में ली जाती है, किन्तु प्रबल ऑक्सीकारकों जैसे क्रोमिक अम्ल अथवा नाइट्रिक अम्ल के साथ लम्बे समय तक गर्म करने पर $>C=O$

समूह के दोनों ओर के C-C बन्धों में से किसी एक बन्ध का विदलन हो जाता है एवं कम कार्बन युक्त अम्ल प्राप्त होते हैं ।

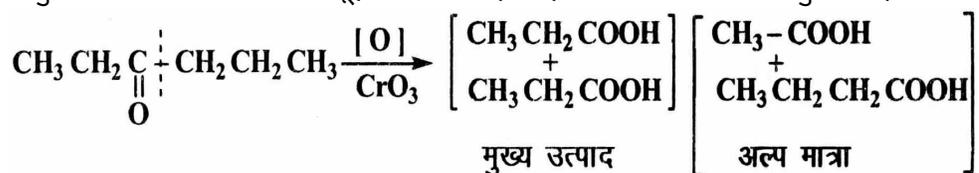


पोपॉफ का नियम (Popoff's rule) - एक असममित कीटोन में किस ओर का C-CO बन्ध टूटे, इस संबंध में पोपॉफ नियम यह कहता है कि -

(i) कार्बोनिल समूह के उस तरफ का C-CO बन्ध टूटता है जिधर α -H परमाणुओं की संख्या कम हो ।

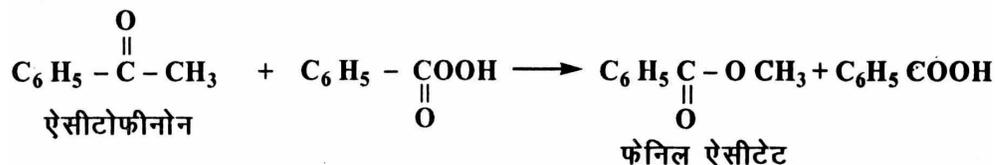
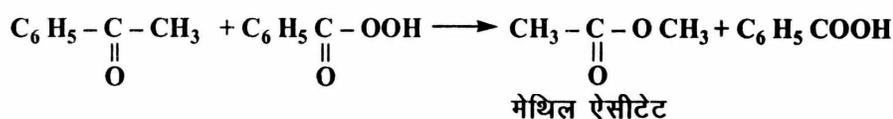
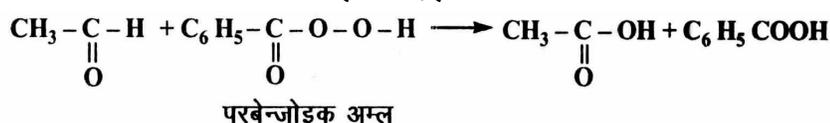


(ii) यदि कार्बोनिल समूह के दोनों ओर α -H परमाणुओं की संख्या समान हो तो CO समूह प्रमुख रूप से उस ऐल्किल समूह पर लगा रहता है जिसमें कार्बन परमाणु कम हो ।

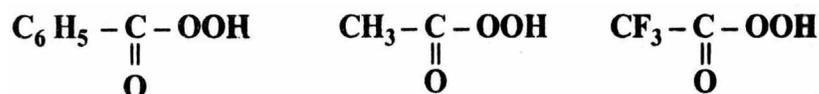


9.3.1 कीटोनों का बेयर विलिजर ऑक्सीकरण (Baeyer-Villiger oxidation of Ketones)

परअम्लों द्वारा ऑक्सीकरण कराने पर ऐल्डिहाइड व कीटोन दोनों ही ऑक्सीकृत हो जाते हैं और क्रमशः कार्बोक्सिलिक अम्ल व एस्टर बनाते हैं । इस ऑक्सीकरण को बेयर विलिजर ऑक्सीकरण कहा जाता है और यह कीटोनों के ऑक्सीकरण के लिए विशेष उपयोगी है, क्योंकि इससे कार्बोक्सिलिक एस्टर बनते हैं । उदाहरणार्थ -



परअम्ल के रूप में सर्वप्रथम केरो अम्ल (Caro's acid) H_2SO_5 का उपयोग किया गया था, परन्तु अब विभिन्न परअम्लों का प्रयोग किया जाता है । जैसे -

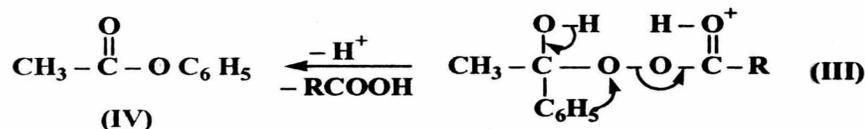
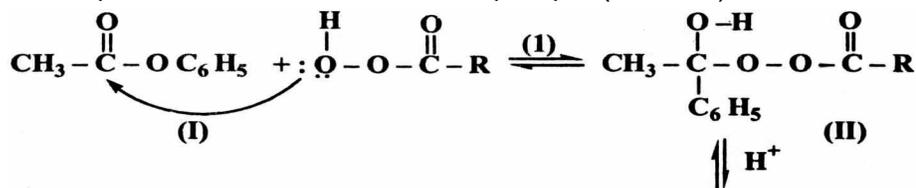


परबेन्जोइक अम्ल

परऐसीटिक अम्ल

परट्राइफ्लोरोऐसीटिक अम्ल

क्रियाविधि - यह अभिक्रिया निम्न पदों में सम्पन्न होती है। (स्कीम-9.1)



(IV)

स्कीम (9.1) बेयर बिलिजर ऑक्सीकरण की क्रियाविधि

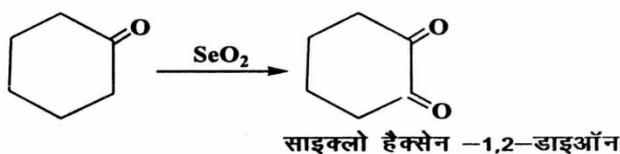
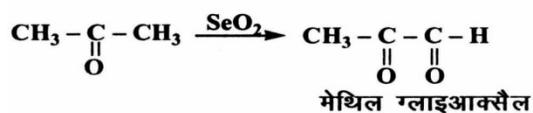
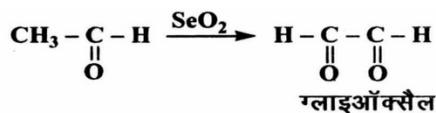
तीसरे पद में जब (III) में से एक अणु RCOOH का निकलता है उसी समय कार्बन से जुड़ा समूह (ऐल्किल या ऐरिल) अपने बन्धी इलेक्ट्रॉन युग्म सहित विस्थापित होकर ऑक्सीजन परमाणु पर आ जाता है। इस अभिक्रिया के उत्पाद से यह ज्ञात होता है कि मेथिल समूह की अपेक्षा फेनिल समूह के स्थानान्तरण की प्रवृत्ति अधिक है। इसलिए फेनिल ऐसीटेट प्राप्त होता है। यदि मेथिल समूह के स्थानान्तरण की प्रवृत्ति अधिक होती है तो मेथिल बेजोएट $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOCH}_3$ प्राप्त होता है। विभिन्न समूहों के स्थानान्तरण की प्रवृत्ति अथवा अभिगामी अभिवृत्ति (migratory aptitude) का क्रम निम्न होता है -

$\text{H} > \text{फेनिल} > 3^\circ \text{ ऐल्किल} > 2^\circ \text{ ऐल्किल} > 1^\circ \text{ ऐल्किल} > \text{मेथिल}$

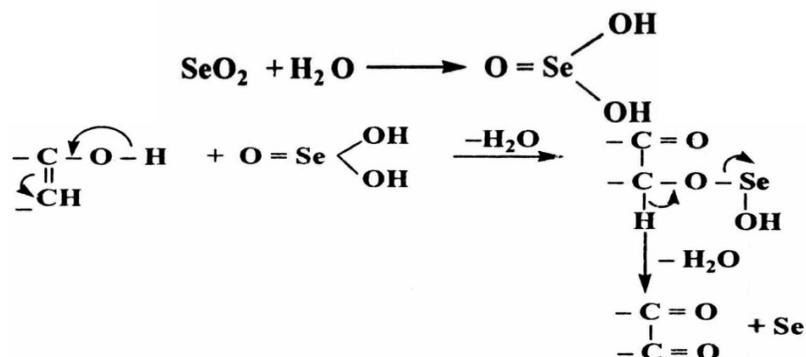
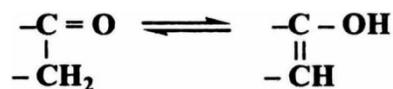
9.3.2 सेलिनियम ऑक्साइड ऑक्सीकरण (Selenium Oxide Oxidation)

ऐल्डिहाइड व कीटोन का सेलिनियम ऑक्साइड द्वारा ऑक्सीकरण करने पर, CO समूह का निकटवर्ती α -मेथिलीन या मेथिल समूह ऑक्सीकृत हो जाता है और डाइकार्बोनिल यौगिक बनते हैं।

उदाहरणार्थ -



क्रियाविधि - स्कीम 9.2



स्कीम (9.2) सेलिनियम ऑक्साइड द्वारा ऑक्सीकरण की क्रियाविधि

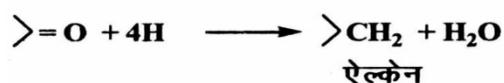
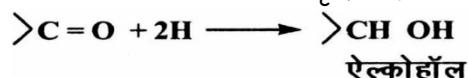
बोध प्रश्न (1) निम्न में से कौनसा यौगिक फेलिंग विलयन परीक्षण देगा ?

(i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (ii) CH_3COCH_3 (iii) CH_3CHO

बोध प्रश्न (2) ऐसीटोफीनोन से फेनिल ऐसीटेट बनाने में किस अभिकर्मक का प्रयोग करेंगे? अभिक्रिया का नाम भी लिखिए ।

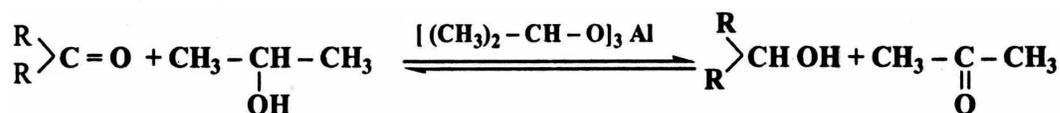
9.4 कार्बोनिल यौगिकों का अपचयन (Reduction of Carbonyl Compounds)

कार्बोनिल यौगिकों के अपचयन से दो प्रकार के उत्पाद ऐल्कोहॉल व ऐल्केन मिलते हैं । उत्पाद की प्रवृत्ति काम में लिए गए अपचायक की प्रकृति पर निर्भर करती है ।



9.4.1 मीरवीन पॉन्डॉर्फ-वर्ली अपचयन (Meerwein-Pondorf-Verly reduction)

कार्बोनिल यौगिकों का, ऐलुमिनियम आइसोप्रोपॉक्साइड के साथ आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल में आसवन करने पर ऐल्कोहॉलों में अपचयन हो जाता है । अभिक्रिया में आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से ऐसीटोन भी बनता है जिसे मंद आसवन द्वारा पृथक कर लिया जाता है । कार्बोनिल यौगिक के अपचयन की यह विधि मीरवीन पॉन्डॉर्फ-वर्ली या MPV अपचयन कहलाती है।



कीटोन आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल

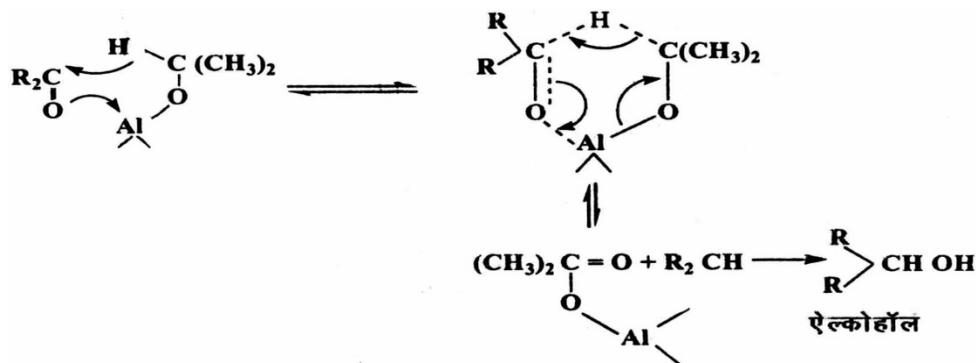
द्वितीयक ऐल्कोहॉल ऐसीटोन

यह अपचयन कार्बोनिल समूह के अपचयन के लिए विशिष्ट है । यदि यौगिक में कार्बोनिल समूह के अतिरिक्त अन्य अपचयन योग्य समूह जैसे- NO₂ या द्विबंध भी उपस्थित हो तो भी केवल कार्बोनिल समूह का ही अपचयन होता है ।

क्रियाविधि :

इस अपचयन में ऐलुमिनियम आइसोप्रोपाॅक्साइड से कार्बोनिल समूह पर हाइड्राइड आयन का स्थानान्तरण होता है और अभिक्रिया चक्रीय संक्रमण अवस्था के द्वारा सम्पन्न होती है ।

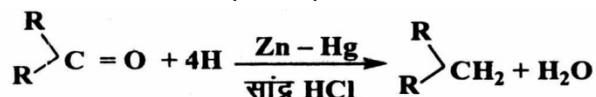
स्कीम 9.3



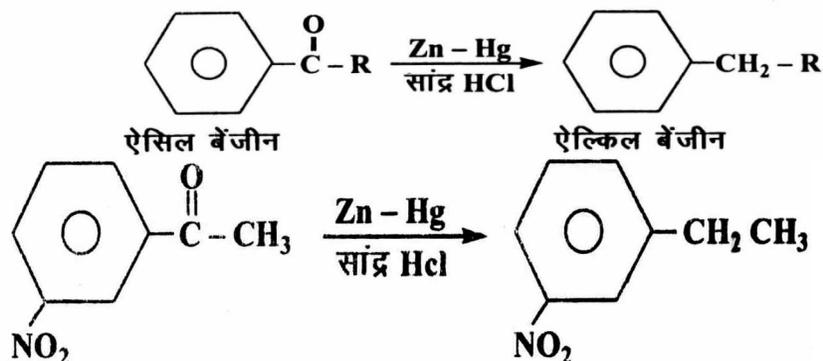
स्कीम (9.3) मीरबीन पॉन्डोर्फ-वर्ली अपचयन की क्रियाविधि

9.4.2 क्लीमेंसन अपचयन (Clemmensen reduction)

कार्बोनिल यौगिकों, विशेषकर कीटोनों की क्रिया जिंक अमलगम तथा सान्द्र HCl के साथ ही जाये तो कार्बोनिल समूह का -CH₂ में अपचयन हो जाता है और ऐल्केन प्राप्त होते हैं। अपचयन की यह विधि क्लीमेंसन अपचयन कहलाती है ।



उदाहरणार्थ -

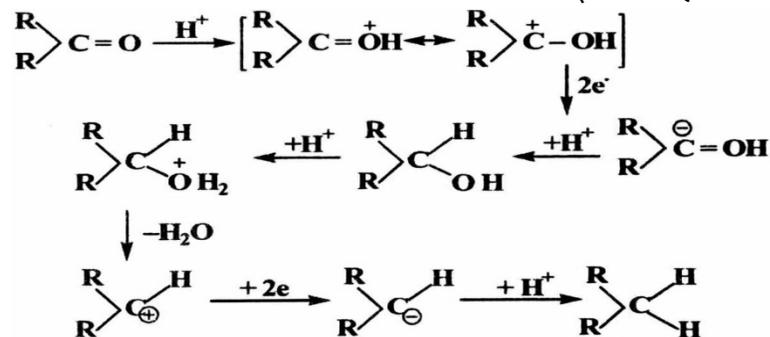


3-नाइट्रोऐसीटोफीनॉन

3-एथिल नाइट्रोबेंजीन

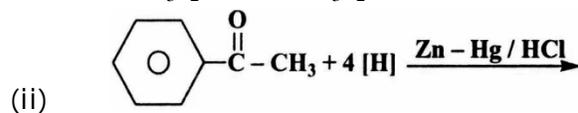
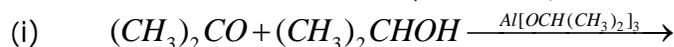
क्लीमेंसन अपचयन से ऐल्केनैल का अपचयन भली भाँति नहीं हो पाता है क्योंकि सान्द्र अम्ल की उपस्थिति में ऐल्केनैल का बहुलकीकरण हो जाता है ।

क्रियाविधि : क्लीमेन्सन अपचयन की क्रियाविधि निम्न प्रकार समझ सकते हैं - स्कीम 9.4



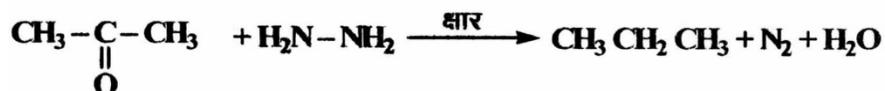
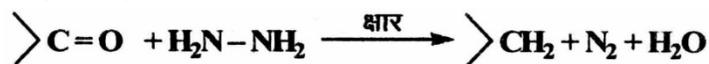
स्कीम 9.4 - क्लीमेन्सन अपचयन की क्रियाविधि

बोध प्रश्न (3) निम्न अभिक्रिया पूर्ण कीजिए |

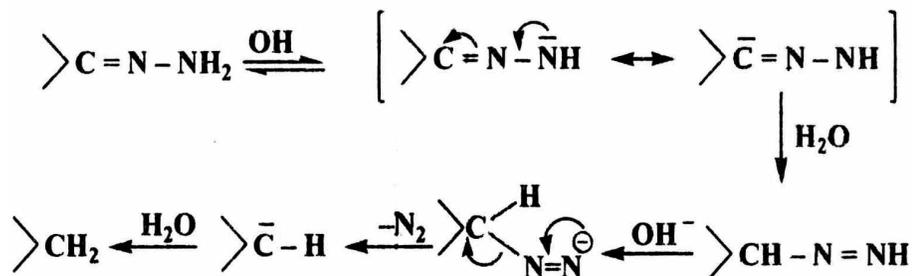
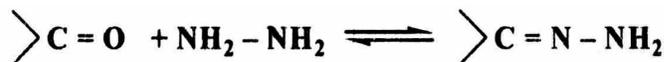


9.4.3 वुल्फ-किशनेर अपचयन (Wolff-Kishner reduction)

कार्बोनिल यौगिक को हाइड्रोजन में परिवर्तित करके, उसे तीव्र क्षार के साथ डाइएथिलीन ग्लाइकाल विलायक में गर्म करने पर कार्बोनिल $>\text{C}=\text{O}$ समूह मेथिलीन $>\text{CH}_2$ समूह में परिवर्तित हो जाता है और ऐल्केनों का निर्माण होता है। अपचयन की यह विधि वुल्फ-किशनेर अपचयन कहलाती है।



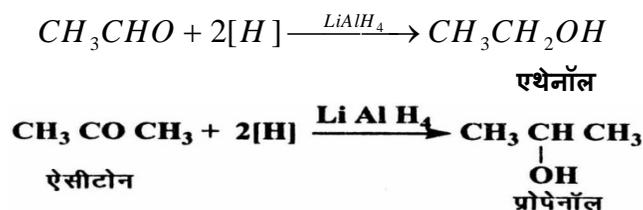
क्रियाविधि - इसकी क्रियाविधि निम्न प्रकार समझी जा सकती है स्कीम 9.5



स्कीम 9.5 वुल्फ-किशनेर अपचयन की क्रियाविधि

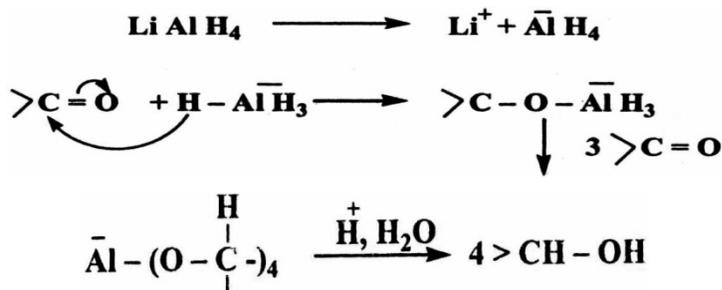
9.4.4 लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड अपचयन (LiAlH₄ reduction)

>C=O समूह का LiAlH₄ से अपचयन करने पर यह >CH-OH समूह में बदल जाता है। ऐल्डिहाइड के अपचयन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा कीटोन के अपचयन से द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनते हैं।



क्रियाविधि :

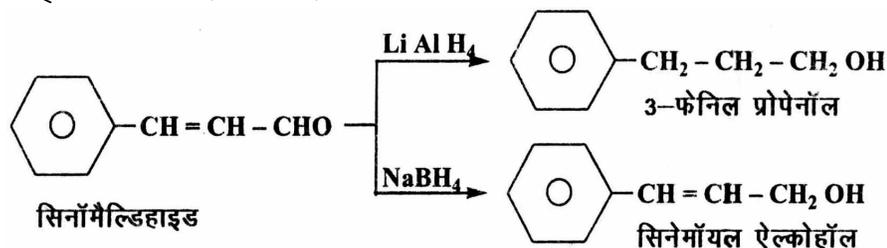
अभिक्रिया में LiAlH₄ के चारों हाइड्रोजन परमाणु कार्बोनिल समूह पर हाइड्राइड आयन के रूप में आक्रमण करते हैं और एक धात्विक संकुल (metal complex) बनाते हैं जो अम्ल के साथ विघटित होकर ऐल्कोहॉल देता है। स्कीम 9.6



स्कीम 9.6 धातु-हाइड्राइड अपचयन की क्रियाविधि

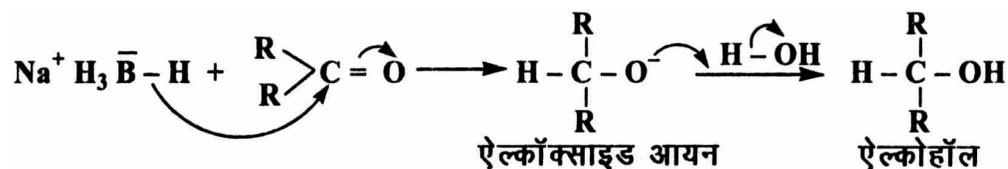
9.4.5 सोडियम बोरो हाइड्राइड अपचयन (Sodium Boro hydride reduction)

LiAlH₄ की भाँति सोडियम बोरोहाइड्राइड के साथ भी कार्बोनिल समूह का ऐल्कोहॉल में अपचयन NaBH₄, α,β-असंतृप्त ऐल्डिहाइडों के चयनात्मक अपचयन में प्रयोग में लाया जाता है क्योंकि द्विआबन्ध पर इसका कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।



क्रियाविधि :

अभिक्रिया की क्रियाविधि में कार्बोनिल समूह पर हाइड्राइड आयन द्वारा नाभिकस्नेही आक्रमण होता है। क्रियाविधि को निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है। स्कीम 9.7



9.5 ईनाॅलीकृत होने योग्य कीटोनों का हैलोजनीकरण(Halogenation of Enolisable Ketones)

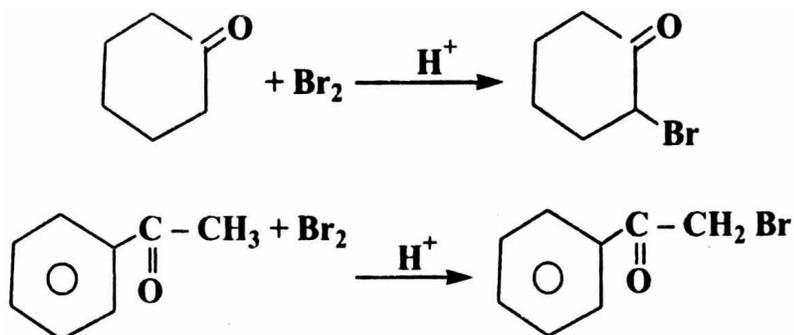
वे ऐल्डिहाइड एवं कीटोन जिनमें α -H परमाणु उपस्थित होते हैं, हैलोजन (Cl_2, Br_2 या I_2) के साथ अभिक्रिया करके α -हैलोजन प्रतिस्थापी ऐल्डिहाइड एवं कीटोन बनाते हैं। अभिक्रिया का वेग अम्ल या क्षार की उपस्थिति में बढ़ जाता है।



यह कीटोनों के दो गुणों को इंगित करता है-

- (i) कीटोनों के α -हाइड्रोजन परमाणुओं की अम्लीय प्रकृति।
- (ii) कीटोनों का ईनाॅलाकरण की प्रवृत्ति।

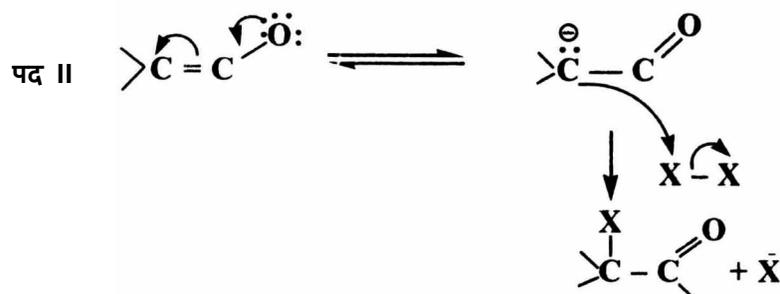
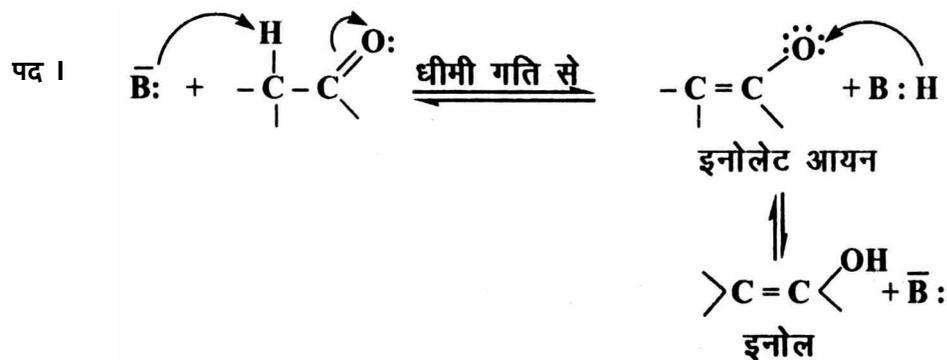
उदाहरणार्थ -



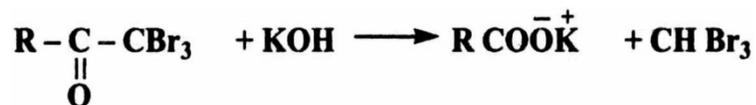
क्रियाविधि : अम्ल व क्षार का उद्देश्य कीटोन को ईनाॅलीकृत करना होता है। वास्तव में इनोलेट आयन ही हैलोजन से अभिक्रिया करता है। क्षार व अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार अलग-अलग समझ सकते हैं।

9.5.1 क्षार-उत्प्रेरित हैलोजनीकरण (Base Catalysed Halogenation)

कीटोन के क्षार उत्प्रेरित हैलोजनीकरण में इनोलेट आयन धीमी गति से बनता है। यह इनोलेट आयन हैलोजन के साथ तीव्रता से अभिक्रिया कर लेता है।

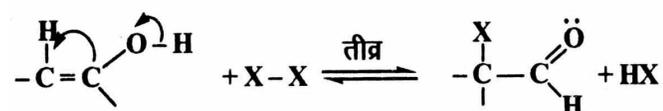
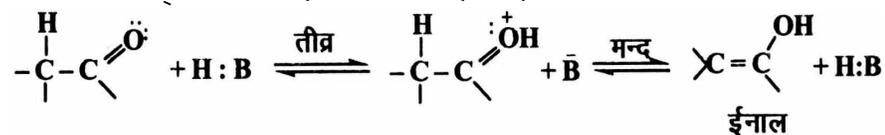


यदि कीटों समूह के α -C परमाणु पर H-परमाणुओं की संख्या अधिक है तो एक से अधिक बार हैलोजनीकरण सम्भव है। जैसे मेथिल कीटोनों से क्षार उत्प्रेरित हैलोकीटोन प्राप्त होता है जो सामान्यतया पृथक नहीं होता है और क्षार के साथ क्रियाकर हैलोफॉर्म का निर्माण करता है।



9.5.2 अम्ल उत्प्रेरित हैलोजनीकरण (Acid Catalysed halogenation)

अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में एक मंद पद द्वारा पहले कीटोन का ईनोलीकरण होता है और फिर तीव्र पद द्वारा उसका हैलोजनीकरण होता है।



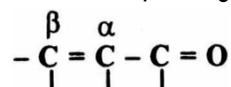
अम्ल उत्प्रेरित अभिक्रिया में मोनोहैलोजनीकृत उत्पाद को पृथक करना सम्भव होता है क्योंकि दूसरे हैलोजन का प्रवेश प्रथम की तुलना में कम गति से होता है।

बोध प्रश्न 4 कार्बोनिल समूह का मेथिलिन समूह ($>C=O$ से $>CH_2$) में अपचयन करने की दो विधियों के नाम लिखिए ।

बोध प्रश्न 5 $CH_3CH=CHCHO$ का $NaBH_4$ से अपचयन कराने पर क्या उत्पाद मिलेंगे?

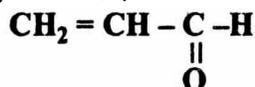
9.6 α, β -असंतृप्त ऐल्डिहाइड व कीटोन का परिचय (Anintroduction to α, β -unsaturated aldehydes and ketones)

ऐसे कार्बोनिल यौगिक जिनमें कार्बोनिल समूह ($>C=O$) के α तथा β कार्बन परमाणुओं के मध्य द्विबन्ध उपस्थित होता है, α, β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक कहलाते हैं ।



कुछ महत्वपूर्ण असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक हैं -

α, β - असंतृप्त ऐल्डिहाइड



ऐक्रोलीन (2-प्रोपीनैल)

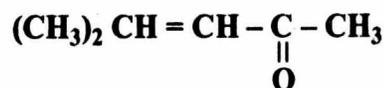


क्रोटॉनैल्डिहाइड (2-ब्यूटीनैल)

α, β - असंतृप्त कीटोन



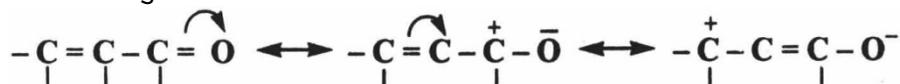
मेथिल वाइनिल कीटोन
(3-ब्यूटीन -2-ऑन)



मेसिटिल ऑक्साइड (4-मेथिल
3-पेन्टीन-2-ऑन)

9.6.1 क्रियाशीलता एवं विन्यास (Reactivity and Orientation)

α, β -कार्बोनिल यौगिकों में $C = C$ व $C = O$ परस्पर एक $C-C$ एकल बन्ध द्वारा जुड़े हुए हैं अर्थात् दोनों द्विबन्ध संयुग्मित अवस्था में हैं । इस संयुग्मन के कारण अणुओं में निम्न प्रकार का अनुनाद सम्भव है ।



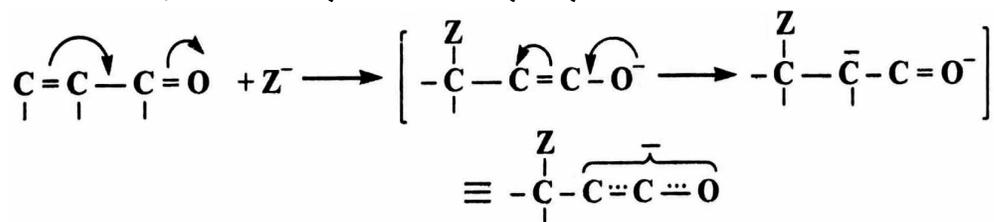
इस अनुनाद के कारण इनमें कुछ विशिष्ट गुण आ जाते हैं ।

- (i) $C = O$ समूह की इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने की प्रवृत्ति के कारण द्विबन्धित कार्बन परमाणु पर धनावेश आ जाता है जिससे ऐल्किनों की इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया का वेग कम हो जाता है । अर्थात् α, β स्थिति पर $C=O$ समूह की उपस्थिति से $C = C$ की सक्रियता घट जाती है ।

β -कार्बन परमाणु धनावेशित हो जाता है फलतः नाभिकस्नेही का आक्रमण $C = O$ के कार्बन परमाणु पर नहीं होता है वरन् $C=C$ के कार्बन पर होता है ।

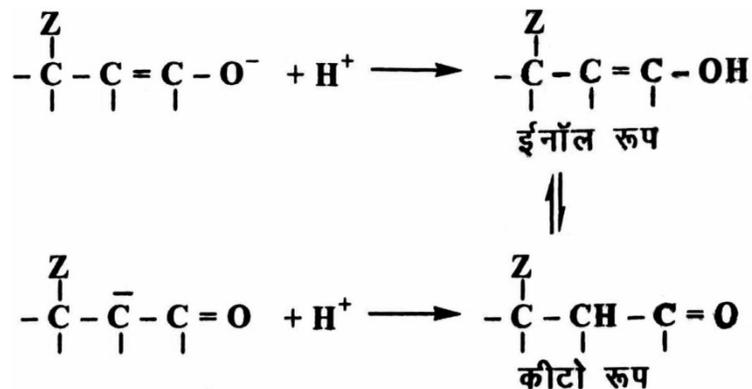
क्रियाविधि :

प्रथम पद में नाभिकस्नेही का आक्रमण होता है ।



मध्यावर्ती ऋणायन का अनुनादी संकर

यह मध्यावर्ती स्थायी है क्योंकि इसमें ऋणविद्युती ऑक्सीजन परमाणु पर आंशिक रूप से ऋणावेश है । दूसरे पद में यह मध्यावर्ती ऋणायन विलायक से प्रोटॉन ग्रहण करके उत्पाद बना लेता है । प्रोटॉनीकरण α -कार्बन परमाणु पर भी हो सकता है और ऑक्सीजन परमाणु पर भी हो सकता है । दोनों ही स्थितियों में बने हुए उत्पाद चलवयवता द्वारा एक-दूसरे में परिवर्तित हो जाते हैं और अन्ततः दोनों का मिश्रण प्राप्त होता है जिसमें मुख्य अवयव कीटो रूप होता है ।



9.6.4 इलेक्ट्रॉनस्नेही और नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं में तुलना (Comparison between Electrophilic and Nucleophilic Reactions)

उपर्युक्त क्रियाविधियों से यह प्रमाणित होता है कि α, β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिकों पर इलेक्ट्रॉनस्नेही व नाभिकस्नेही अभिकर्मकों में निम्नलिखित समानताएँ हैं -

- (i) दोनों अभिक्रियाएँ दो पदों में सम्पन्न होती हैं ।
- (ii) दोनों में प्रथम पद वेग निर्धारण पद है जिसमें एक मध्यावर्ती आयन बनता है ।
- (iii) दोनों स्थितियों के मध्यवर्ती आयन से यौगिक की क्रियाशीलता तथा उत्पाद की प्रकृति निर्धारित होती है ।
- (iv) दोनों के मध्यवर्ती आयन का स्थायित्व आवेश के विस्थानीकरण पर निर्भर करता है ।

लेकिन दोनों योगात्मक अभिक्रियाओं में एक अन्तर है - इलेक्ट्रॉनस्नेही योग में मध्यवर्ती कार्बोकैटायन होता है जबकि नाभिकस्नेही योग में मध्यवर्ती कार्बनायन होता है। अतः प्रतिस्थापियों का प्रभाव दोनों में बिल्कुल विपरीत होता है। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनआकर्षी $>C=O$ समूह इलेक्ट्रॉनस्नेही योग की ओर $C=C$ की क्रियाशीलता को कम कर देता है, जबकि इलेक्ट्रॉनआकर्षी $>C=O$ नाभिकस्नेही योग की ओर $>C=O$ की क्रियाशीलता को बढ़ा देता है।

α, β -असंतृप्त ऐल्डिहाइड में प्रमुख है -

(i) एक्रोलीन (ii) काटेनैल्डिहाइड

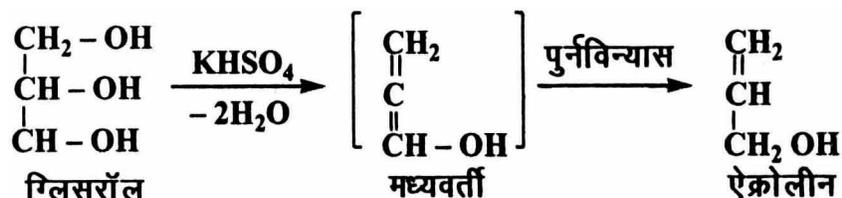
9.6.5 2-प्रोपीनैल, एक्रोलीन अथवा ऐक्रेल्डिहाइड (2-Propenal, Acrolein or Acraldehyde)

बनाने की विधियाँ (Methods of preparation)

एक्रोलीन को निम्न प्रमुख विधियों द्वारा बनाया जा सकता है -

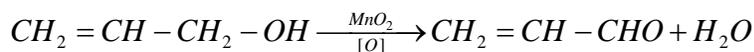
(i) ग्लिसरॉल के निर्जलीकरण से (Dehydration of Glycerol)

ग्लिसरॉल को सान्द्र H_2SO_4, P_2O_5 या पोटेशियम हाइड्रोजन सल्फेट के साथ गर्म करने पर एक्रोलीन प्राप्त होता है।



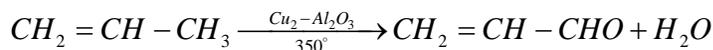
(ii) ऐलिल ऐल्कोहॉल से (From Alkyl Alcohol)

ऐलिल ऐल्कोहॉल का MnO_2 या निकल परॉक्साइड द्वारा आक्सीकरण करने पर एक्रोलीन मिलता है।



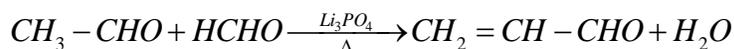
(iii) प्रोपीन से (from propene)

प्रोपीन को क्यूप्रस ऑक्साइड व ऐलुमिना उत्प्रेरक पर ऑक्सीजन के साथ मिलाकर $350^\circ C$ ताप पर प्रवाहित करने से प्रोपीन का एक्रोलीन में ऑक्सीकरण हो जाता है।



(iv) ऐसीटैल्डिहाइड एवं फॉर्म-ऐल्डिहाइड से (from Acetaldehyde and formaldehyde)

दोनों यौगिकों की वाष्प को लीथियम फास्फेट या सोडियम सिलिकेट पर प्रवाहित करने पर एक्रोलीन प्राप्त होती है।



गुणधर्म (Properties)

एक्रोलीन रंगहीन तीक्ष्ण गन्ध वाला द्रव है जिसका क्वथनांक 52°C है। इसकी वाष्प तीव्र अश्रुकारी (lachrymatory) होती है। यह एक अस्थायी यौगिक है जो शीघ्र ही बहुलकीकृत होकर एक सफेद रंग का ठोस पदार्थ बनाता है।

रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical Reactions)

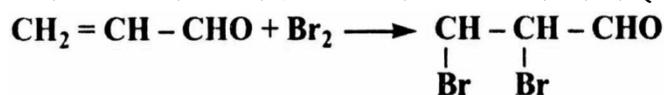
असंतृप्त ऐल्डिहाइड, ऐल्डिहाइड एवं ऐल्कीन दोनों के गुण दर्शाते हैं।

(क) कार्बन-कार्बन द्विबन्ध ($\text{C} = \text{C}$) की अभिक्रियाएँ

यह सामान्य ऐल्कीनों की समस्त अभिक्रियाएँ देता है। कुछ प्रमुख अभिक्रियाएँ निम्न हैं -

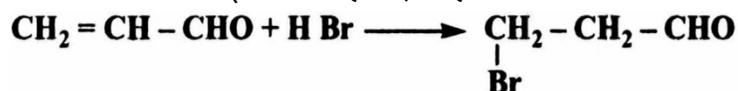
(i) हैलोजन के साथ योग -

ब्रोमीन जल से क्रिया करवाने पर ब्रोमीन के साथ योग कर उसे रंगहीन कर देता है।



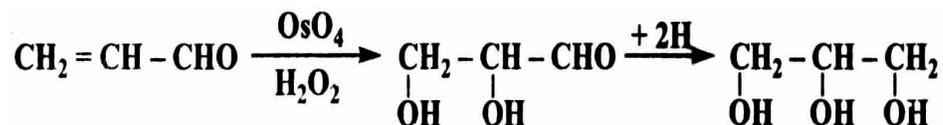
(ii) हाइड्रोजन हैलाइडों से योग -

हाइड्रोजन हैलाइडों का इन पर मार्कोनीकोफ नियम के विपरीत योग होता है। परॉक्साइड की उपस्थिति का HBr के योग पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।



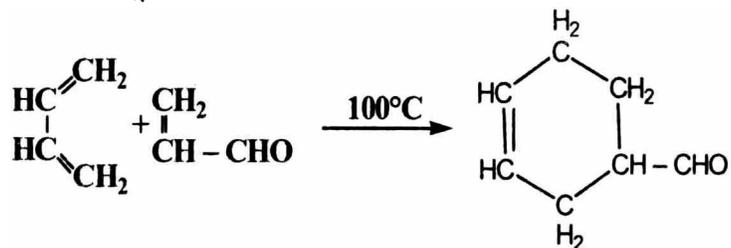
(iii) हाइड्रॉक्सिलीकरण -

आस्मियम टेट्राऑक्साइड और हाइड्रोजन परॉक्साइड से इनका हाइड्रॉक्सिलीकरण हो जाता है और ग्लिसरैल्डिहाइड बनता है जो अपचयित होकर ग्लिसरॉल बनाता है।



(iv) डील्स-एल्डर अभिक्रिया -

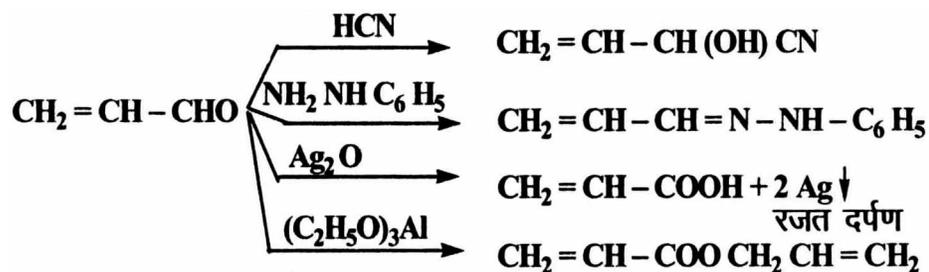
एक्रोलीन 1,3-ब्यूटाडाइन से क्रिया करके चक्रीय उत्पाद बनाता है।



1,2,5,6-टेट्राहाइड्रो-बेन्जैल्डिहाइड

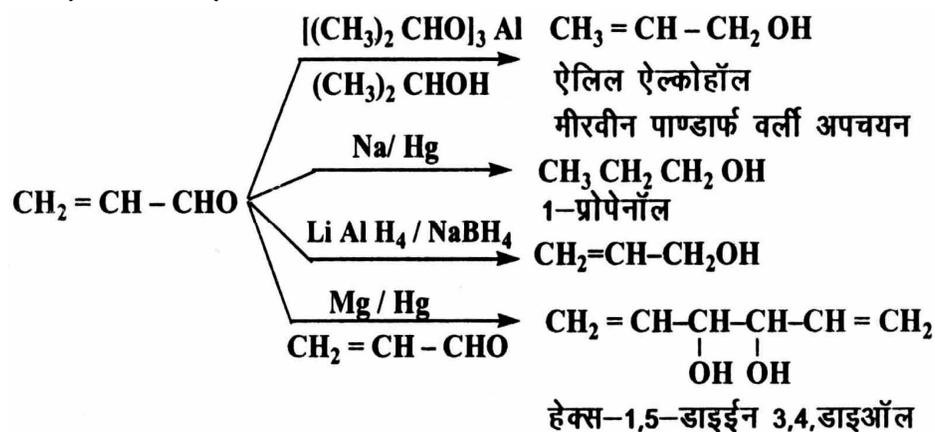
(ख) ऐल्डिहाइड समूह की अभिक्रियाएँ (Reactions of Aldehyde Group)

यह सामान्य ऐल्डिहाइड की अभिक्रियाएँ भी देता है जिसमें से कुछ प्रमुख निम्न प्रकार हैं -



टिशेन्को अभिक्रिया

(ग) अपचयन (Reduction)



(घ) ओजोनी-अपघटन (Ozonolysis)

α, β -असंतृप्त ऐल्डिहाइड असामान्य ओजोनी अपघटन दर्शाते हैं ।

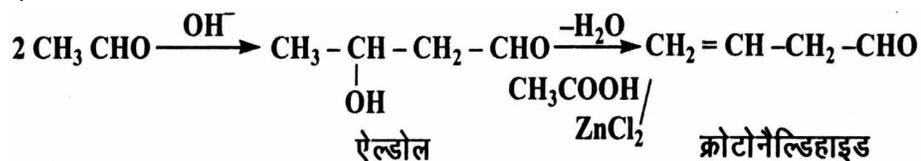


उपयोग

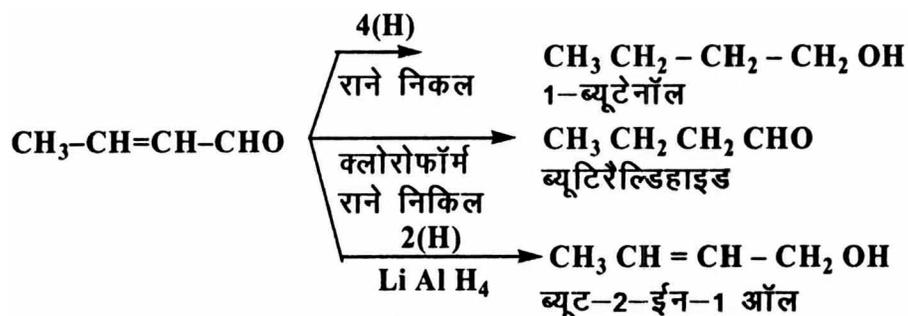
1. इसका उपयोग ऐलिल ऐल्कोहॉल के संश्लेषण में किया जाता है ।
2. इसका उपयोग कीटनाशक पदार्थ बनाने में होता है ।
3. प्रथम विश्व युद्ध में इसका उपयोग अश्रु गैस के रूप में किया गया था ।

9.6.6 2-ब्यूटीनैल अथवा क्रोटोनैल्डिहाइड (2-Butenal or Crotonaldehyde)

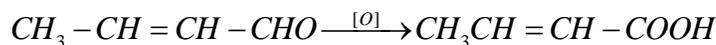
क्रोटोनैल्डिहाइड ऐक्रोलीन का उच्चतर सजात है । इसे ऐल्डोल को गर्म करके बनाया जा सकता है ।



यह एक रंगहीन, तीक्ष्ण गन्ध वाला द्रव है, जिसका क्वथनांक 104°C होता है । यह ऐक्रोलीन की भाँति ऐल्कीनों एवं ऐल्डिहाइड समूह की सभी सामान्य अभिक्रियाएँ देता है । इनकी कुछ अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार हैं -

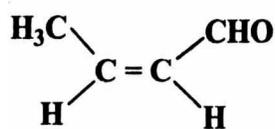


आक्सीकरण अभिक्रियाएँ (Oxidation reaction)

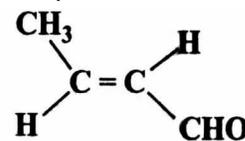


क्रोटोनिक अम्ल

क्रोटोनैल्डहाइड दो ज्यामितीय समावयवी रूपों में पाया जाता है।



समपक्ष-क्रोटोनैल्डहाइड



विपक्ष-क्रोटोनैल्डहाइड

उपयोग

- (i) विलायक के रूप में।
- (ii) कीटनाशक दवाई।
- (iii) n-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल बनाने में।

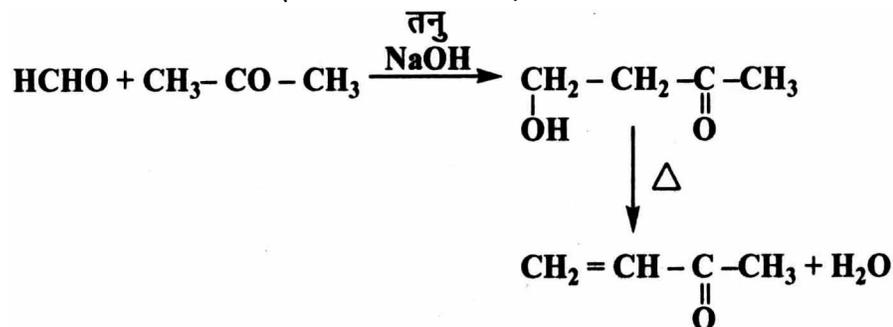
9.6.7 मेथिल वाइनिल कीटोन (Methyl Vinyl Ketone)

यह असंतृप्त कीटोन का सरलतम सदस्य है।

बनाने की विधियाँ (Methods of preparation)

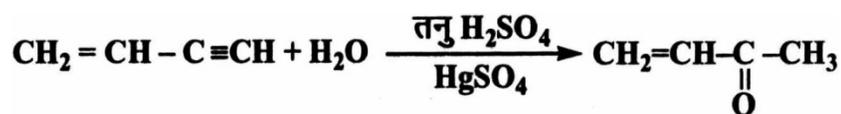
- (i) फार्मैल्डिहाइड एवं ऐसिटोन से -

फार्मैल्डिहाइड व ऐसिटोन के मध्य ऐल्डॉल संघनन से बने उत्पाद को गर्म करके निर्जलीकरण करने पर मेथिल वाइनिल कीटोन बनता है।



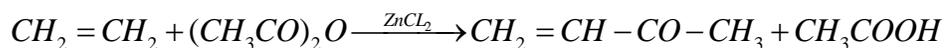
- (ii) वाइनिल ऐसीटिलीन से -

वाइनिल ऐसीटिलीन का तनु H_2SO_4 से HgSO_4 की उपस्थिति में जलयोजन करने पर मेथिल वाइनिल कीटोन बनता है।



(iii) एथिलीन से

जिंक क्लोराइड की उपस्थिति में एथिलीन की ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ क्रिया करवाने पर मेथिल वाइनिल कीटोन बनता है।



(iv) ग्रीनियार अभिकर्मक से -

वाइनिल मैग्नेशियम ब्रोमाइड की ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ THF में 60°C पर क्रिया करवाने पर मेथिल वाइनिल कीटोन बनता है।



गुणधर्म (Properties)

यह एक रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनांक 79°C होता है यह कार्बन-कार्बन द्विबन्ध एवं कीटोनिक समूह, दोनों की सामान्य अभिक्रियाएँ सम्पन्न करता है।

बोध प्रश्न 6 निम्न अभिक्रियाओं में क्या उत्पाद बनते हैं?

- (i) ऐक्रोलीन की NaOH विलयन के साथ क्रिया होती है।
- (ii) क्रोटोनेल्डिहाइड का LiAlH₄ के साथ अपचयन होता है।
- (iii) ऐक्रोलीन की क्रिया 1,3- ब्यूटाडाइन के साथ होती है।
- (iv) ऐक्रोलीन की क्रिया ऐलुमिनियम एथॉक्साइड से कराई जाती है।

9.7 सारांश (Summary)

- ऐल्डिहाइडो को विभिन्न ऑक्सीकारको से अम्ल में ऑक्सीकृत किया जाता है। विभिन्न उपयोग में लिए जाने वाले ऑक्सीकारक हैं-अम्लीय डाइक्रोमेट या परमैंगनेट, सिल्वर ऑक्साइड, फेलिंग अभिकर्मक, बेनेडिक्ट विलयन आदि।
- बेयर विलिजर ऑक्सीकरण-परअम्लों द्वारा कीटोन का ऑक्सीकरण कराया जाता है और कार्बोक्सिलिक एस्टर उत्पाद मिलता है।
- SeO₂ ऑक्सीकरण-सेलिनियम ऑक्साइड द्वारा ऑक्सीकरण करवाने से कार्बोनिल समूह का निकटवर्ती α मेथिलीन या α मेथिल समूह ऑक्सीकृत हो जाता है और डाइकार्बोनिल यौगिक प्राप्त होते हैं।
- मीरवीन पॉन्डॉर्फ-वर्ली अपचयन - कार्बोनिल यौगिकों का ऐलुमिनियम आइसोप्रोपॉक्साइड के साथ आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल में आसवन करने पर ऐल्कोहॉल में अपचयन हो जाता है। अभिक्रिया में आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से ऐसीटोन भी बनता है।
- क्लीमेंसन अपचयन - कार्बोनिल यौगिकों विशेषकर कीटोनों की क्रिया जिंक अमलगम तथा सान्द्र HCl के साथ की जाए तो कार्बोनिल समूह का -CH₂, में अपचयन हो जाता है और ऐल्केन प्राप्त होते हैं।

- वुल्फ-किश्नर अपचयन - कार्बोनिल समूह के हाइड्रोजन को तीर क्षार के साथ डाइएथिलीन ग्लाइकाल विलायक में गर्म करने पर $>C=O$ समूह $>CH_2$ समूह में परिवर्तित हो जाता है और ऐल्केन का निर्माण होता है ।
- $LiAlH_4$ से अपचयन कराने पर ऐल्डिहाइड प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा कीटोन द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनाते हैं ।
- $NaBH_4$, α,β -असंतृप्त ऐल्डिहाइडों के चयनात्मक अपचयन में काम लाया जाता है । इस अभिकर्मक का C-C द्विबन्ध पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है ।
- ऐल्डिहाइड एवं कीटोन जिनमें α -H परमाणु उपस्थित हो, हैलोजन के साथ अभिक्रिया कर हैलोजन प्रतिस्थापी ऐल्डिहाइड एवं कीटोन बनाते हैं । अभिक्रिया अम्ल अथवा क्षार से उत्प्रेरित की जा सकती है ।
- α,β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिकों में C=C व C=O संयुग्मन में होते हैं, जिससे C=C की इलेक्ट्रॉन स्नेही योगात्मक अभिक्रिया का वेग कम हो जाता है जबकि C=O की नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है ।

9.8 शब्दावली (Glossary)

1. फेलिंग विलयन (Fehlings Solution) फेलिंग A व फेलिंग B बराबर मात्रा में विलयन फेलिंगA-जलीय $CuSO_4$ फेलिंग B- $NaOH+$ सोडियम पोटेशियम टार्टरेट
2. बेनेडिक्ट विलयन (Benedicts Solution) यह कापर सल्फेट (17.3 ग्राम) सोडियम साइट्रेट(173.0 ग्राम) एवं सोडियम कार्बोनेट (100 ग्राम) प्रति लीटर जलीय विलयन
3. α,β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक (α,β - Unsaturated Carbonyl Compound)
यौगिक जिसमें $>C=O$ के α कार्बन तथा β कार्बन के मध्य में द्विबन्ध हो । जैसे

$$-\overset{\beta}{C}=\overset{\alpha}{C}-C=O$$
4. मार्कोनिकॉफ का नियम (Markonikoff's Rule)
असममित ऐल्कीन पर जब ध्रुवीय अणु का योग होता है तब योग करने वाला धनायन भाग ऐल्कीन के उस कार्बन परमाणु से जुड़ते हैं जिस पर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या पहले से ही अधिक होती हो ।
5. चलावयवता Tautomerism यह एक विशेष प्रकार की क्रियात्मक समूह समावयवता है जिसमें कीटो व ईनोल दो समावयवती होते हैं जो एक-दूसरे में परिवर्तित होते रहते हैं ।

9.9 सन्दर्भ ग्रन्थ (References)

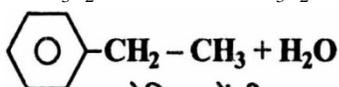
1. ऑर्गेनिक केमिस्ट्री - मॉरिसन एण्ड बॉयड: प्रिंटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।
 2. ऑर्गेनिक केमिस्ट्री - आई.एल. फीनार, पियरसन्न एजुकेशन, दिल्ली ।
 3. ऑर्गेनिक केमिस्ट्री - ब्रुइस, प्रिंटिस हाल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली ।
-

9.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

बोध प्रश्न (1) CH_3CHO ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड हीफेलिंग परीक्षण देते हैं ।

बोध प्रश्न (2) परबेन्जोइक अम्ल, बेयर विलिजर ऑक्सीकरण ।

बोध प्रश्न (3)

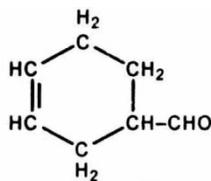
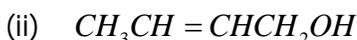
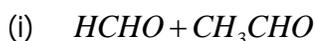


(ii)

बोध प्रश्न (4) क्लीमेंसन अपचयन तथा वुल्फ-किशर अपचयन

बोध प्रश्न (5) मुख्य उत्पाद $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (ब्यूट-2-ईन-1-अल) बनेगा ।

बोध प्रश्न (6)



(iii) **ऐलिल ऐक्रिलेट**

9.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

1. निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी कीजिए ।
 - (i) बेयर-विलिजर ऑक्सीकरण
 - (ii) मीरवीन पॉन्डार्फ-वर्लो अपचयन
 - (iii) क्लीमेंसन अपचयन
 - (iv) वुल्फ-किशर अपचयन
2. ऐल्डिहाइडों तथा कीटोनों में α -हाइड्रोजन की प्रकृति अम्लीय क्यों होती है? क्षार की उपस्थिति में इन यौगिकों के हैलोजेनीकरण का वर्णन कीजिए ।
3. α,β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिकों में इलेक्ट्रोफिलिक तथा न्यूक्लियोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की विवेचना कीजिए ।

4. α, β -असंतृप्त ऐल्डिहाइडों में दोनों समूह $C=C$ तथा $C=O$ है । कारण सहित समझाइए कि इनमें आसानी से इलेक्ट्रॉनस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं होंगी जो कि ऐल्कीनिक ($C=C$) द्विबन्ध का गुण है अथवा नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं होंगी जो कि कार्बोनिल ($C=O$) द्विबन्ध का गुण है ।

इकाई की रूपरेखा

- 10.0 उद्देश्य
- 10.1 प्रस्तावना
- 10.2 नामकरण
- 10.3 कार्बोक्सिलिक समूह की संरचना एवं आबन्धन
- 10.4 ऐल्किल व ऐरिल कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लीयता
 - 10.4.1 अम्लीयता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव
- 10.5 कार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन
- 10.6 कार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुण
- 10.7 कार्बोक्सिलिक अम्लों की रासायनिक अभिक्रिया
 - 10.7.1 हेल-वोल्हार्ड-जेलिंस्की अभिक्रिया
 - 10.7.2 अम्ल क्लोराइड, एस्टर एवं ऐमाइड का विरचन
 - 10.7.3 कार्बोक्सिलिक अम्ल का अपचयन
 - 10.7.4 विकार्षोक्सिलीकरण की क्रियाविधि
- 10.8 सारांश
- 10.9 शब्दावली
- 10.10 संदर्भ ग्रन्थ
- 10.11 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 10.12 अभ्यासार्थ प्रश्न

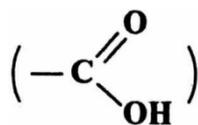
10.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको कार्बोक्सिलिक अम्ल के निम्न छबियों की जानकारी प्राप्त हो जाएगी ।

- कार्बोक्सिलिक समूह की संरचना एवं आबन्धन
- ऐल्किल व ऐरिल कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लीयता
- अम्ल सामर्थ्य पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव
- कार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन, भौतिक गुण एवं रासायनिक अभिक्रियाएँ
- विकार्षोक्सिलीकरण की क्रियाविधि

10.1 प्रस्तावना (Introduction)

इस इकाई में आप कार्बोक्सिलिक अम्ल के बारे में अध्ययन करेंगे ।



कार्बनिक यौगिक जिनमें कार्बोक्सिलिक अम्ल समूह पाया जाता है, कार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं। जब कार्बोक्सिलिक समूह संतृप्त हाइड्रोकार्बन श्रृंखला से जुड़ा होता है तो उन्हें ऐल्केनॉइक अम्ल कहते हैं। इनमें ऐल्केन का हाइड्रोजन कार्बोक्सिलिक समूह से प्रतिस्थापित रहता है। कार्बोक्सिलिक अम्लों को उनमें उपस्थित कार्बोक्सिलिक समूहों की संख्या के आधार पर मोनो, डाई, ट्राई कार्बोक्सिलिक अम्लों में वर्गीकृत कर सकते हैं जिनमें क्रमशः एक, दो व तीन कार्बोक्सिलिक समूह पाये जाते हैं। इस इकाई में हम मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों का ही अध्ययन करेंगे। ऐल्केनॉइक अम्लों को वसीय अम्ल भी कहते हैं क्योंकि इनके उच्च सदस्य वसाओं में पाये जाते हैं। ऐल्केनॉइक अम्लों का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n}O_2$ होता है। इनमें कार्बोक्सिलिक समूह होने के कारण इन्हें $RCOOH$ अर्थात् $C_nH_{2n+1}COOH$ द्वारा भी प्रदर्शित कर सकते हैं।

10.2 नामकरण (Nomenclature)

कार्बोक्सिलिक अम्लों का नामकरण तीनों पद्धतियों में निम्न प्रकार से किया जाता है -

10.2.1 रूढ़ पद्धति (Trival System)

इस पद्धति में निम्नतर ऐलिफैटिक सदस्यों को उनके स्रोत के आधार पर नाम दिया जाता है। जैसे -

सूत्र	रूढ़ नाम	स्रोत
$HCOOH$	फार्मिक अम्ल	फार्मिका (लाल चींटी)
CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल	ऐसीटम (सिरका)
C_3H_7-COOH	ब्यूटिरिक अम्ल	बटर (मक्खन)
C_4H_9-COOH	वैलेरिक अम्ल	वैलेरियन रूट (वैलेरियन पौधे की जड़)

प्रतिस्थापित अम्लों में प्रतिस्थापितों की स्थिति ग्रीक पूर्वलग्न $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ आदि के द्वारा दर्शायी जाती है।

10.2.2 व्युत्पन्न पद्धति (Derived System)

इस पद्धति में कार्बोक्सिलिक अम्लों को ऐसीटिक अम्ल का व्युत्पन्न मानकर नामकरण किया जाता है। ऐसीटिक अम्ल के हाइड्रोजन जिन समूहों से हटाते हैं उनका नाम लिखकर अन्त में ऐसीटिक अम्ल जोड़ देते हैं। जैसे -

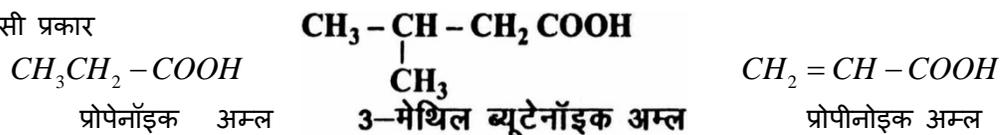
$CH_3CH_2 - COOH$	$CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - COOH$
मेथिल ऐसीटिक अम्ल	डाइमेथिल ऐसीटिक अम्ल
$CH_3CH_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - COOH$	$CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - COOH$
एथिल मेथिल ऐसीटिक अम्ल	आइसोप्रोपिल मेथिल ऐसीटिक अम्ल

10.2.3 IUPAC पद्धति (IUPAC System)

इस पद्धति में कार्बोक्सिलिक समूह युक्त शृंखला के नाम के अन्त में e के स्थान पर इनका वर्ग अनुलग्न, ऑइक अम्ल लगाते हैं। जैसे -

- CH_3COOH मुख्य शृंखला का नाम - एथेन (Ethane)
 $-\text{COOH}$ का अनुलग्न - ऑइक अम्ल (Oic acid)
 अतः इस यौगिक का नाम - एथेन + ऑइक अम्ल = एथेनॉइक अम्ल
 (Ethane+ Oic acid = Ethanoic acid)

इसी प्रकार



C_1-C_5 तक के सभी अम्लों के संरचना सूत्र, सामान्य (रूढ़) नाम एवं IUPAC नाम सारणी 10.1 में दिए गए हैं।

सारणी 10.1

संरचना सूत्र	सामान्य (रूढ़) नाम	IUPAC नाम
HCOOH	फार्मिक अम्ल	मेथेनॉइक अम्ल
CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल	एथेनॉइक अम्ल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	प्रोपिऑनिक अम्ल	प्रोपेनॉइक अम्ल
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	n- ब्यूटिरिक अम्ल	ब्यूटेनॉइक अम्ल
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$ CH_3	आइसोब्यूटिरिक अम्ल	2- मेथिल प्रोपेनॉइक अम्ल
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	n- वैलेरिक अम्ल	पेन्टेनॉइक अम्ल
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$ CH_3	आइसोवैरिक अम्ल	3- मेथिल ब्यूटेनॉइक अम्ल
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ CH_3	α - मेथिल ब्यूटिरिक अम्ल	2- मेथिल ब्यूटेनॉइक अम्ल
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}$ CH_3	α, α - डाइमेथिल प्रोपिऑनिक अम्ल	2,2-डाइमेथिल-प्रोपेनॉइक अम्ल

बोध प्रश्न- 1 निम्न यौगिकों के IUPAC पद्धति में नामकरण कीजिये ।

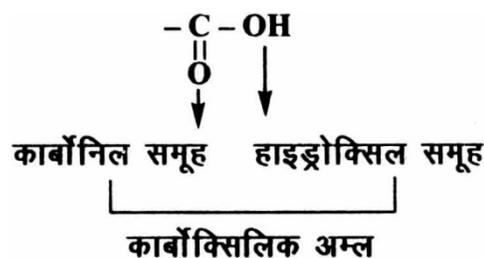
(i) $HCOOH$ (ii) CH_3COOH (iii) CH_3CH_2COOH (iv) $CH_3-(CH_2)_2COOH$

(v) $\begin{array}{c} CH_3-CH-COOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$ (vi) $\begin{array}{c} CH_3CH_2-CH-COOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$

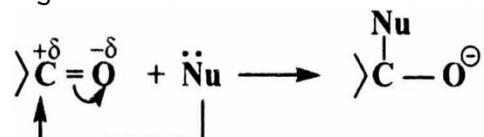
(vii) $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-COOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$

10.3 कार्बोक्सिलिक समूह की संरचना एवं आबन्धन (Structure and Bonding)

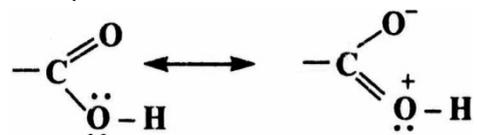
कार्बोक्सिलिक समूह में दो क्रियात्मक समूह - कार्बोनिल व हाइड्रॉक्सिल समूह के संयोग से बना है । दोनों समूह परस्पर एक σ -बन्ध से जुड़े होते हैं, इसी से इसका नाम कार्बोक्सिलिक समूह पड़ा ।



ये दोनों समूह परस्पर जुड़े होने के कारण एक-दूसरे की क्रियाशीलता को प्रभावित करते हैं, परिणामस्वरूप उस समूह के गुण प्रभावी होंगे जो अधिक प्रबल होता है ।

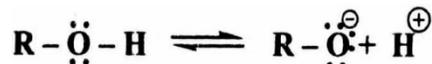


कार्बोक्सिल समूह में कार्बोनिल समूह से एक -OH समूह जुड़ा है जिसके ऑक्सीजन परमाणु पर दो आबन्धी इलेक्ट्रॉन युग्म (Lone pair of electrons or nonbonding electrons) उपस्थित हैं । ये इलेक्ट्रॉन युग्म अनुनाद द्वारा कार्बोनिल कार्बन का धनावेश समाप्त कर देते हैं, फलस्वरूप उस पर नाभिक आक्रमण नहीं हो पाता और उसकी अभिक्रियाशीलता क्षीण हो जाती है ।

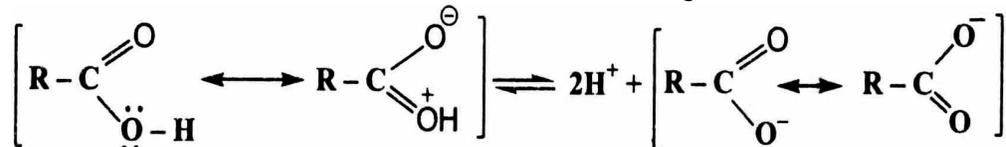


अतः हाइड्रॉक्सिल समूह की उपस्थिति के कारण कार्बोनिल समूह की क्रियाशीलता घट जाती है । कार्बोनिल समूह की इस अभिक्रियाशीलता के कारण कार्बोक्सिल समूह के कार्बोनिल समूह को छद्म कार्बोनिल (Pseudo Carbonyl Group) भी कहा जाता है ।

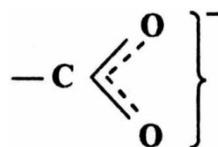
यहाँ हम हाइड्रॉक्सिल समूह की उपस्थिति के कारण कार्बोनिल समूह की क्रियाशीलता का अध्ययन करेंगे। ऐल्कोहॉल जिसमें कार्बन श्रृंखला से हाइड्रॉक्सिल समूह जुड़ा हुआ रहता है, दुर्बल अम्लीय प्रकृति दर्शाते हैं।



जब ऐल्किल व हाइड्रॉक्सिल समूह के मध्य कार्बोनिल समूह आ जाता है तो उसकी अम्लीय प्रकृति बहुत बढ़ जाती है। ऐल्कोहॉल अणु व ऐल्कोक्साइड आयन दोनों को हम एक-एक अकेली संरचना के द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं किन्तु कार्बोक्सिल अम्लों के लिए ऐसा सम्भव नहीं है। कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं कार्बोक्सिलेट दो अनुनादी संरचना दर्शाते हैं।



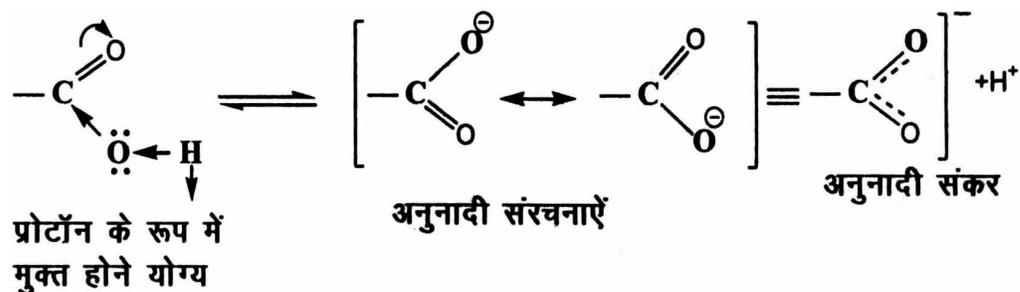
उपर्युक्त साम्य में हम देखते हैं कि कार्बोक्सिलिक अणु की दोनों अनुनादी संरचनाओं में से एक तो उदासीन अणु है जबकि दूसरा एक डाइआयन है जिसमें दो समान परमाणुओं पर विपरीत आवेश है, अतः दोनों की ऊर्जाओं में पर्याप्त अन्तर है परिणामस्वरूप अधिक अनुनाद नहीं होता। इसके विपरीत कार्बोक्सिलेट आयन की दोनों अनुनादी संरचनाएँ समान हैं, दोनों संरचनाओं में ऋणविद्युती ऑक्सीजन परमाणु पर ऋणआवेश पाया जाता है अतः इन संरचनाओं में ऊर्जा का अन्तर कम होता है फलस्वरूप प्रभावी अनुनाद होगा, तथा कार्बोक्सिलेट आयन में दोनों C-O बन्धों की बन्ध दूरी समान होती है और इसके अनुनादी संकर को निम्न संरचना द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं।



कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणुओं की तुलना में कार्बोक्सिलेट आयन, प्रभावी अनुनाद के कारण अधिक स्थायी होते हैं अतः कार्बोक्सिलिक समूह आयनित होकर कार्बोआक्सेलेट आयन के रूप में अधिक रहेगा। यही कारण है कि कार्बनिक यौगिकों में सबसे अधिक अम्लीय प्रकृति कार्बोक्सिल समूह की है, इसलिए हम कह सकते हैं कि **कार्बोनिल समूह की उपस्थिति के कारण -OH समूह की क्रियाशीलता बढ़ जाती है।**

10.4 ऐल्किल व ऐरिल कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लीयता (Acidity of alkyl and aryl carboxylic acids)

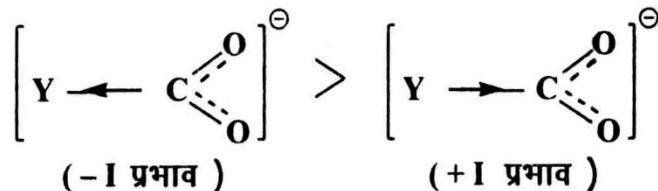
-COOH समूह एक अम्लीय समूह की भाँति गुण दर्शाता है क्योंकि कार्बोनिल कार्बन इलेक्ट्रॉन न्यून हो जाता है फलतः वह हाइड्रॉक्सिल ऑक्सीजन से इलेक्ट्रॉनों को आकर्षित करता है और ऑक्सीजन परमाणु हाइड्रोजन के इलेक्ट्रॉनों को आकर्षित करके उसे प्रोटॉन के रूप में मुक्त कर देता है। अतः कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता को दर्शाता है।



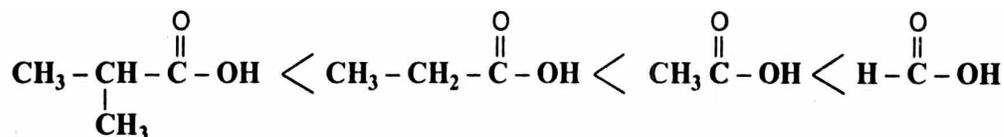
10.4.1 अम्लीयता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव (Effect of substituents on Acid strength)

कार्बोक्सिलिक समूह के एक संयोजकता मुक्त है, इससे यदि इलेक्ट्रॉन आकर्षी, ऋणात्मक प्रेरणिक (-I) प्रभाव वाला समूह जुड़ा हो तो कार्बोक्सिलिक समूह के कार्बन पर धन आवेश की मात्रा बढ़ती है और परिणामस्वरूप अम्ल सामर्थ्य में वृद्धि होती है। इसी प्रकार यदि कार्बोक्सिलिक समूह से इलेक्ट्रॉन दाता, धनात्मक प्रेरणिक (+I) प्रभाव वाला समूह जुड़ा हो तो कार्बन पर धन आवेश की मात्रा कम हो जाती है और अम्ल सामर्थ्य में कमी हो जाती है।

ऋणात्मक प्रेरणप्रभाव वाले समूह (-I प्रभाव) कार्बोक्सिलिक अम्लों के आयनन के पश्चात् बनने वाले कार्बोक्सिलेट आयन के स्थायित्व में सहायक होते हैं, जबकि धनात्मक प्रेरण प्रभाव वाले समूह (+I प्रभाव) कार्बोक्सिलेट आयन के स्थायित्व को कम करते हैं।

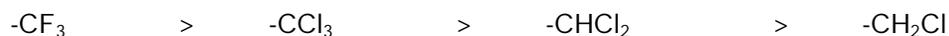


फार्मिक अम्ल में -COOH से हाइड्रोजन जुड़ा होता है जिसका प्रेरणिक प्रभाव शून्य माना जाता है। इसके विपरीत ऐसीटिक अम्ल, प्रोपिऑनिक अम्ल एवं आइसोब्यूटिरिक अम्ल में -COOH से क्रमशः मेथिल, एथिल एवं आइसोप्रोपिल समूह जुड़े हैं जिसका धनात्मक प्रेरण प्रभाव द्वारा अम्ल की अम्लता को दुर्बल कर देते हैं। कुछ इन अम्लों के सामर्थ्य का क्रम निम्न है -



आइसो ब्यूटिरिक अम्ल प्रोपिऑनिक अम्ल ऐसीटिक अम्ल फार्मिक अम्ल

फार्मिक अम्ल में कार्बोक्सिलिक समूह से जुड़े H के स्थान पर क्लोरोमेथिल, डाइक्लोरोमेथिल, ट्राइक्लोरोमेथिल एवं ट्राइफ्लुओरोमेथिल समूह जुड़े होते हैं जिसका ऋणात्मक प्रेरणिक (-I प्रभाव) होता है जिसका क्रम निम्न है-



अतः ट्राइफ्लुओरोऐसीटिक अम्ल इनमें प्रबलतम अम्ल होगा और अन्य अम्ल भी फार्मिक की अपेक्षा अधिक प्रबल होंगे ।

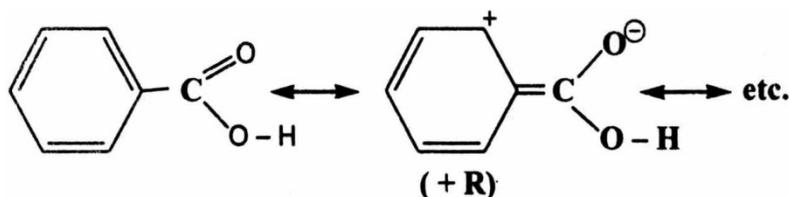


फार्मिक अम्ल क्लोरोऐसीटिक अम्ल डाइक्लोरोऐसीटिक अम्ल

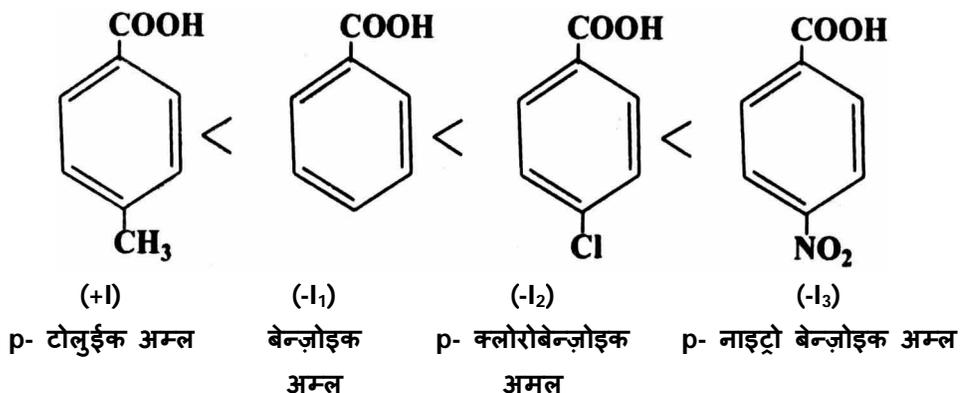


ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल ट्राइफ्लुओरोऐसीटिक अम्ल

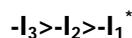
वलय प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्ल में वलय के ऋणात्मक प्रेरणिक प्रभाव के उपरान्त भी फार्मिक अम्ल की अपेक्षा दुर्बल होते हैं परन्तु ऐसीटिक अम्ल के अपेक्षा प्रबल होते हैं । ऐरोमैटिक अम्लों में वलय का +R उसके -I प्रभाव से अधिक होता है जिससे >C=O समूह एवं -OH के मध्य अनुनाद बाधित हो जाता है और हाइड्रोजन की सक्रियता कम हो जाती है ।



बेन्जीन वलय में इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूहों की उपस्थिति, विशेषकर कार्बोक्सिलिक समूह o/p स्थिति पर, से अम्ल सामर्थ्य में वृद्धि होती है, जबकि वलय पर इलेक्ट्रॉनदाता समूह की उपस्थिति से अम्ल सामर्थ्य में कमी आती है । इसी कारण कुछ ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों के सामर्थ्य क्रम निम्न होते हैं -



क्योंकि



कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के Ka का मान सारणी 10.2 में दर्शाया गया है जिसके द्वारा आपेक्षिक अम्ल सामर्थ्य का पता लगाया जा सकता है ।

सारणी 10.2

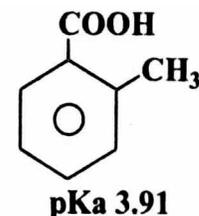
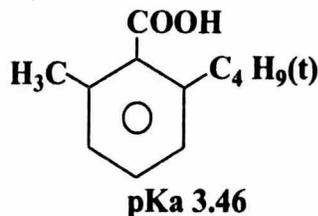
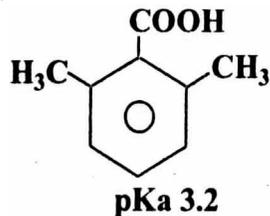
कार्बोक्सिलिक अम्ल	$K_a \times 10^{-5}$
$HCOOH$	17.7
CH_3COOH	1.75
CH_3-CH_2-COOH	1.33

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	1.52
ICH_2COOH	67.2
$BrCH_2COOH$	125.0
$Cl-CH_2COOH$	136.0
$F-CH_2COOH$	260.0
$Cl-CH_2COOH$	5530
Cl_3CCOOH	23200
$p-CH_3-C_6H_4COOH$	4.2
C_6H_5COOH	6.3
$p-ClC_6H_4COOH$	10.3
$p-O_2N-C_6H_4-COOH$	36.0

बोध प्रश्न-2 निम्न कार्बोक्सिलिक अम्ल को अम्ल सामर्थ्य के क्रम में व्यवस्थित करो ।



आर्थो प्रभाव (Ortho Effect) : कार्बोक्सिलिक अम्लों के सामर्थ्य पर पड़ने वाला यह एक विशेष प्रभाव है जिसके कारण लगभग सभी *o*-प्रतिस्थापित अम्ल उनके *m*- एवं *p*- समावयव तथा बेन्जोइक अम्ल की अपेक्षा प्रबल होते हैं । आर्थो प्रभाव का कारण पूर्णतः स्पष्ट नहीं है फिर भी मुख्य कारण त्रिविमीय प्रभाव (Steric Effect) एवं हाइड्रोजन बन्धन को मानते हैं । बेन्जोइक अम्ल में अनुनाद पाया जात है और उसमें बेन्जीन वलय एवं $COOH$ समूह एक ही तल में (Co-planar) होते हैं लेकिन *o*-प्रतिस्थापित समूह की उपस्थिति से त्रिविमीय बाधा के कारण बेन्जीन वलय एवं $-COOH$ समूह एक ही तल में नहीं रह पाते हैं जिससे अनुनाद में कमी आ जाती है या अनुनाद नहीं हो पाता है । इस कारण $-COOH$ में OH के ऑक्सीजन पर धन आवेश की मात्रा बढ़ जाती है और अम्ल सामर्थ्य बढ़ जाता है । *o*-प्रतिस्थापित समूह के कारण त्रिविमीय बाधा में वृद्धि के साथ-साथ अम्ल सामर्थ्य में वृद्धि होती है ।

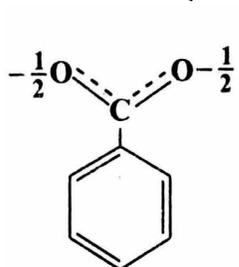


कार्बोक्सिलेट आयन में भी त्रिविमीय बाधा के कारण बेन्जीन वलय का, +R प्रभाव प्रभावी नहीं होता जिससे उसका स्थायित्व बढ़ जाता है और अम्ल सामर्थ्य में वृद्धि होती है ।

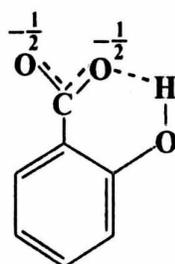
o-हाइड्रॉक्सीबेन्जोइक अम्ल उसके *m*- एवं *p*- समावयवों की अपेक्षा बहुत अधिक अम्लीय होता है जिसे सिर्फ त्रिविमीय बाधा से नहीं बताया जा सकता क्योंकि उसके समकक्ष

मेथाक्सी बेन्जोइक अम्लों का सामर्थ्य लगभग समान होता है। इसे हाइड्रोजन बन्ध के द्वारा समझाया जा सकता है। जिसमें -OH का हाइड्रोजन -COO[⊖] के साथ बन्ध बनाकर स्थायित्व प्रदान करता है जबकि -OCH₃ का मेथिल समूह हाइड्रोजन बन्ध बनाने में असमर्थ होता है।

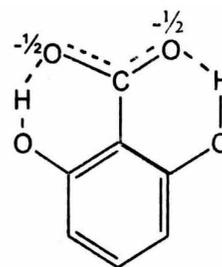
m/p समावयवों की अपेक्षा आर्थो-नाइट्रो बेन्जोइक अम्ल अधिक प्रबल होने को भी हाइड्रोजन बन्ध द्वारा समझाया जाता है।



बेन्जोइक अम्ल



o-हाइड्रॉक्सी बेन्जोएट

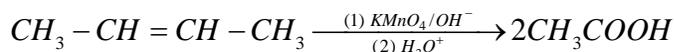


1,6-डाइहाइड्रॉक्सी बेन्जोएट आयन

10.5 कार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन (Preparation of Carboxylic Acids)

(क) ऐल्कीनों का ऑक्सीकरण (Oxidation of Alkenes)

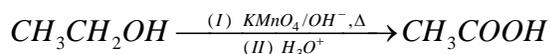
ऐल्कीनों को क्षारीय KMnO₄ के साथ ऑक्सीकृत कराके फिर उन्हें अम्लीकृत कराने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनते हैं। उदाहरणार्थ,



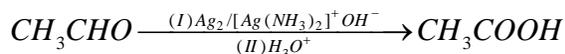
ऐसीटिक अम्ल

(ख) प्राथमिक ऐल्कोहॉल एवं ऐल्डिहाइडों का ऑक्सीकरण (Oxidation of Primary alcohol and aldehydes)

प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा ऐल्डिहाइडों को उपयुक्त ऑक्सीकारक की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्लों में परिवर्तित किया जा सकता है। उदाहरणार्थ,



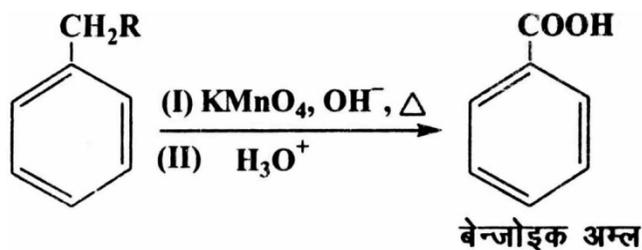
ऐसीटिक अम्ल



ऐसीटिक अम्ल

(ग) ऐल्किल बेन्जीनों के ऑक्सीकरण से (By Oxidation of alkyl benzenes)

यदि किसी बेन्जीन वलय पर प्राथमिक (1⁰) या द्वितीयक (2⁰) ऐल्किल समूह सीधा जुड़ा हुआ हो तो ऐसे यौगिक ऑक्सीकृत होकर बेन्जोइक अम्ल बनाते हैं। उदाहरणार्थ,



(घ) साइनाइडों के जल-अपघटन द्वारा (By the hydrolysis of Cyanides)

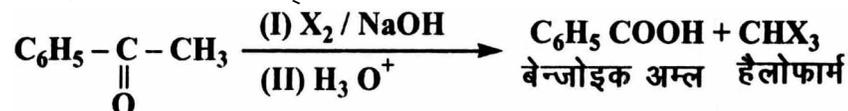
साइनाइड विशेष रूप से प्राथमिक ऐल्किल साइनाइड जल अपघटित होकर कार्बोक्सिलिक अम्लों का निर्माण करते हैं। उदाहरणार्थ,



प्रोपेनोइक अम्ल

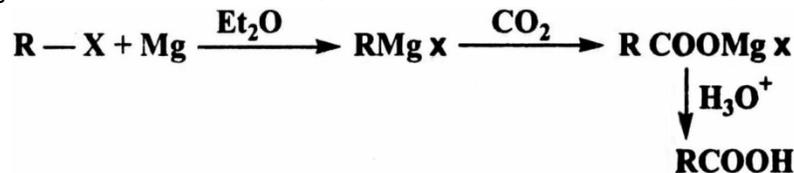
(च) फेनिल कीटोनों से (From phenyl ketones)

फेनिल कीटोन हैलोफार्म अभिक्रिया द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्ल का निर्माण करते हैं। उदाहरणार्थ,



(छ) ग्रिन्यार अभिकर्मक के कार्बोनीकरण द्वारा (By the Carbonation of Grignard's reagent)

ग्रिन्यार अभिकर्मक कार्बनडाइआक्साइड से क्रिया करके मैग्नीशियम कार्बोक्सिलेट बनाते हैं जो अम्लीकृत करने पर जल अपघटित होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल बना लेता है। अर्थात्

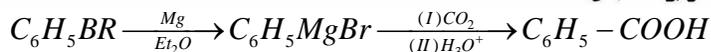
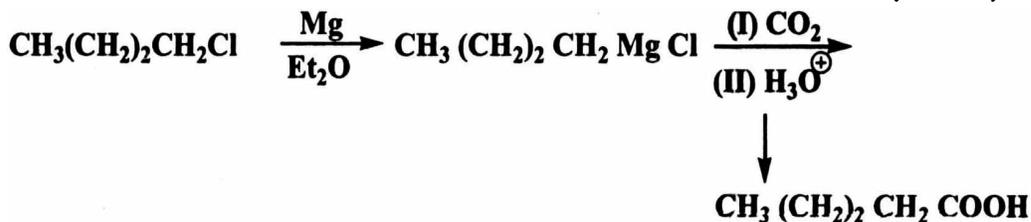


इस विधि की सहायता से किसी भी प्रकार के कार्बोक्सिलिक अम्लों को संश्लेषित किया जा सकता है। उदाहरणार्थ,



2,2-डाइमेथिल प्रोपेनोइक

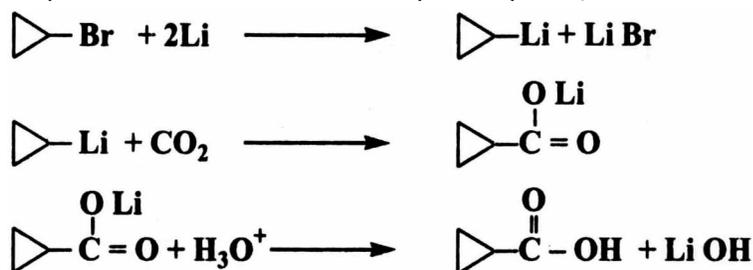
अम्ल (79-80%)



बेन्जोइक अम्ल (85%)

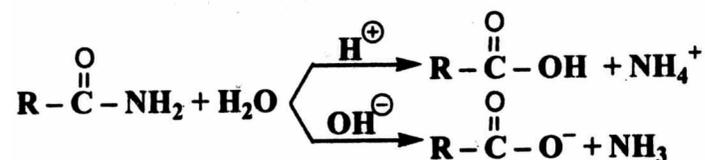
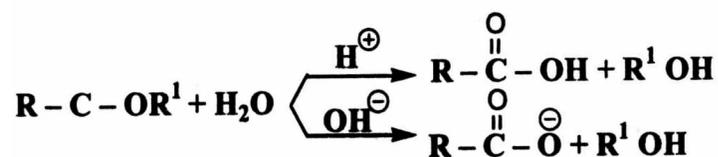
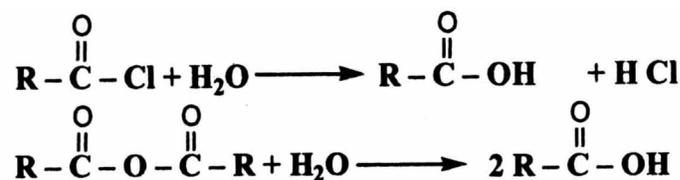
(ज) कार्बलीथियम यौगिकों के कार्बोनीकरण द्वारा (By the Carbonation of Organolithium Compounds)

ग्रिन्यार अभिकर्मकों की भाँति कार्बलीथियम यौगिक भी CO₂ द्वारा कार्बोनेटीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं। उदाहरणार्थ,

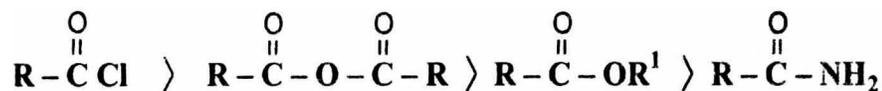


(झ) ऐसिड क्लोराइड, ऐनहाइड्राइड, एस्टर तथा ऐमाइड के जल अपघटन से (By the hydrolysis of acid chlorides, anhydrides, esters and amides)

ऐसिल व्युत्पन्न यौगिक, जल अपघटन के उपरान्त अपघटित होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं। ऐसिल क्लोराइड तथा ऐनहाइड्राइड आसानी से जल अपघटित हो जाते हैं जकि एस्टर तथा ऐमाइड, अम्ल अथवा क्षार उत्प्रेरक की उपस्थिति में जल अपघटित होते हैं। अतः

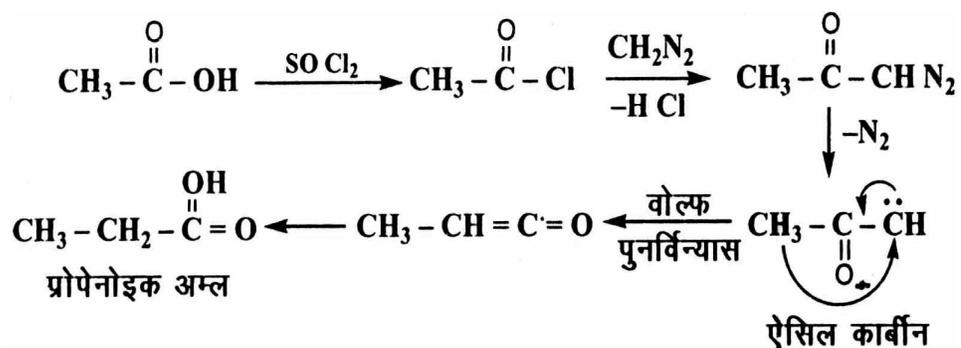


जल अपघटन क्षमता का क्रम निम्न होता है -



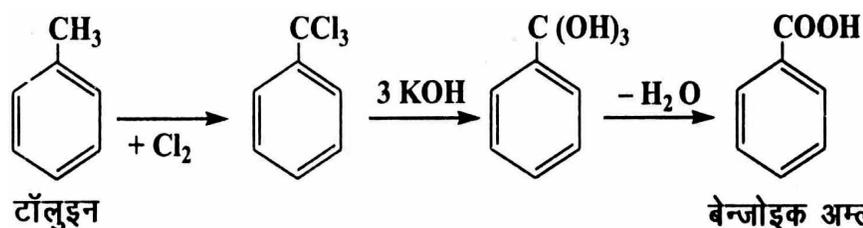
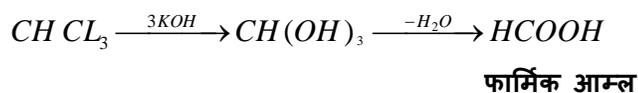
(त) आर्न्ट-इस्टर्ट संश्लेषण (Arndt-Eistert synthesis)

इस विधि द्वारा निम्नतर कार्बोक्सिलिक अम्ल से उच्चतर सजातीय कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाया जाता है। इस अभिक्रिया क्रम में वोल्फ पुनर्विन्यास द्वारा सम्पन्न होती है। उदाहरणार्थ,

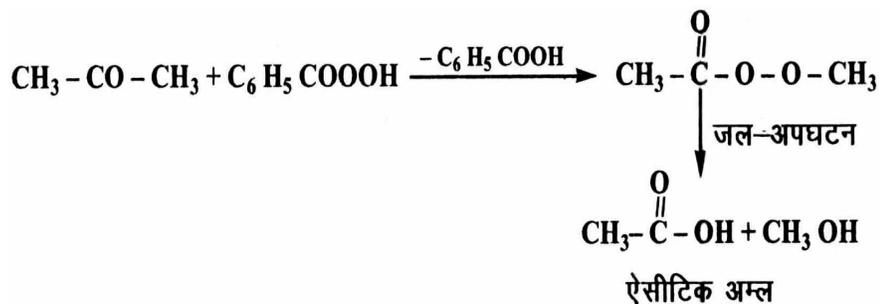


(थ) ट्राइहैलोजन व्युत्पन्नों के जल-अपघटन द्वारा (By the hydrolysis of trihalogen derivatives)

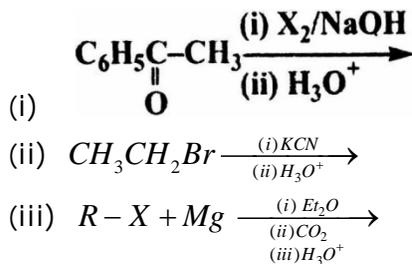
ट्राइहैलोमिथिल व्युत्पन्न जल अपघटित होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं ।
उदाहरणार्थ,



(द) बेयर-विलिगर ऑक्सीकरण (Baeyer-Villiger's Oxidation) पराम्लों के द्वारा कीटोनो के आक्सीकरण पर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनते हैं । उदाहरणार्थ,



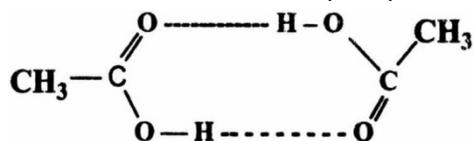
बोध प्रश्न- 3 निम्न अभिक्रिया को पूरा करो ।



10.6 कार्बोक्सिलिक अम्लों के भौतिक गुण (Physical Properties of Carboxylic Acids)

कार्बोक्सिलिक अम्ल ध्रुवीय प्रकृति के होते हैं और हाइड्रोजन बन्धन की उपस्थिति के कारण इनके अणु परस्पर तथा अन्य अणुओं के साथ हाइड्रोजन बन्धन बनाते हैं।

प्रथम चार सदस्य जल में पूर्णतः विलय हैं। जल में विलेयता जल के साथ हाइड्रोजन बन्धन के कारण होती है लेकिन उच्चतर सदस्यों की विलेयता अणुभार के साथ-साथ घटती जाती है क्योंकि उच्चतर सदस्यों में हाइड्रोजन बन्धन का अभाव होता है। कार्बोक्सिलिक यौगिकों में प्रबल अन्तराणुक हाइड्रोजन बन्धन के कारण ये वाष्प अवस्था में द्विलक के रूप में पाये जाते हैं। इनका वाष्प घनत्व दुगना आता है इसी कारण ऐसीटिक अम्ल का वाष्प घनत्व विधि से अणुभार निकालने पर 60 के स्थान पर 120 प्राप्त होता है।



ऐसीटिक अम्ल का द्विलक

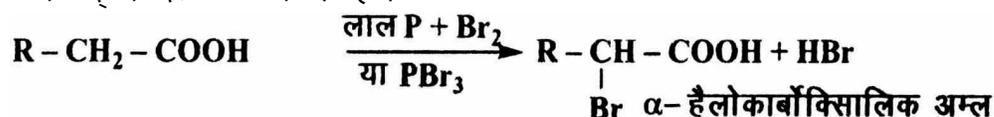
कार्बोक्सिलिक अम्लों के द्विलकीय रूप में पाये जाने के कारण इनका क्वथनांक इनके समावयवी यौगिकों एवं समानअणुभार वाले यौगिकों से अपेक्षाकृत अधिक पाया जाता है। इनके एस्टर, ऐसिड हैलाइड व्यूत्पन्नों में हाइड्रोजन बन्धन नहीं पाया जाता। अतः ऐसिड व्यूत्पन्नों का क्वथनांक कम होता है तथा ये अम्लों की अपेक्षा अधिक वाष्पशील होते हैं।

बोध प्रश्न- 4: अधिकतर कार्बोक्सिलिक अम्लों के द्विलकीय रूप में पाये जाते हैं, समझाइये।

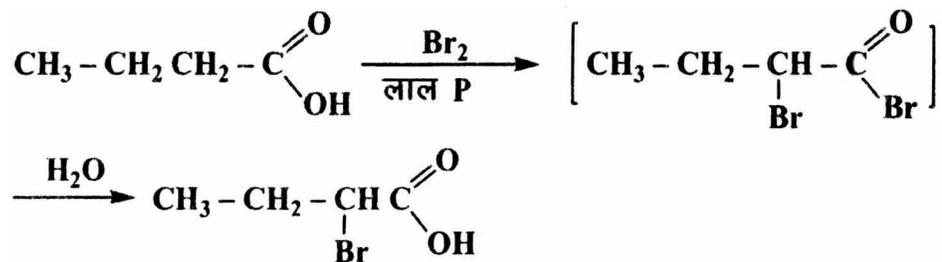
10.7 कार्बोक्सिलिक अम्लों की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical Reactions)

10.7.1 हैल-व्होलाड-जेलिन्सकी अभिक्रिया (Hell-Volhard-Zelinsky Reaction)

ऐसे कार्बोक्सिलिक अमल जिनमें α - हाइड्रोजन उपस्थित हो, लाल फास्फोरस की अल्पमात्रा की उपस्थिति में क्लोरीन या ब्रोमीन के साथ क्रिया करवाने पर α - हैलो कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं। यह अभिक्रिया आयोडीन एवं फ्लुऑरीन के लिए अनुपयुक्त है। लाल फास्फोरस के स्थान पर उत्प्रेरक के रूप में फास्फोरस हैलाइड भी ले सकते हैं। एक सामान्य HVZ अभिक्रिया को निम्न समीकरण द्वारा दर्शाया जा सकता है।

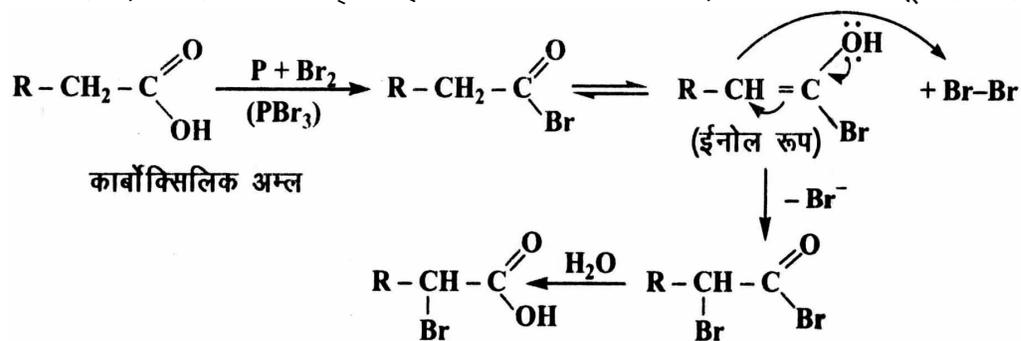


जब एक से अधिक α - हाइड्रोजन उपस्थित होते हैं तो एक या दो या तीन हाइड्रोजनों का हैलोजनों से विस्थापित किया जा सकता है यद्यपि बीच में हैलोजनीकरण को रोकना कठिन है। उदाहरणार्थ



2-ब्रोमोब्यूटेनाइक अम्ल

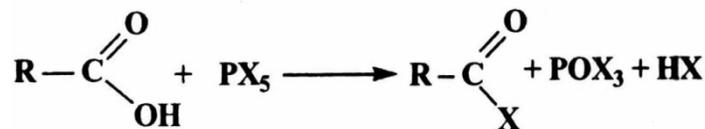
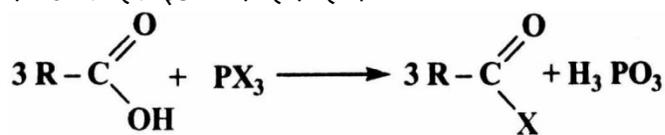
क्रियाविधि : प्रथम पद में हैलोजनीकरण, कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं उत्प्रेरक की क्रिया से बने ऐसिल हैलाइड में होता है। तदपश्चात् अभिक्रिया की क्रियाविधि ईनोल माध्यम से पूर्ण होती है।



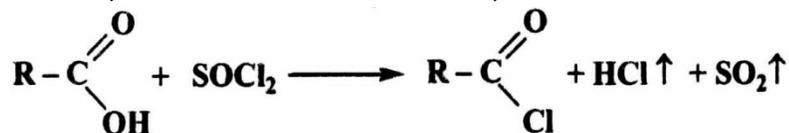
α -ब्रोमो कार्बोक्सिलिक अम्ल

10.7.2 (क) एसिड क्लोराइडों का संश्लेषण (Synthesis of acid chlorides)

जब कार्बोक्सिलिक अम्लों को फास्फोरस क्लोराइड या थायोनिल क्लोराइड के साथ क्रिया करवाते हैं तो अम्ल हैलाइड प्राप्त होते हैं।



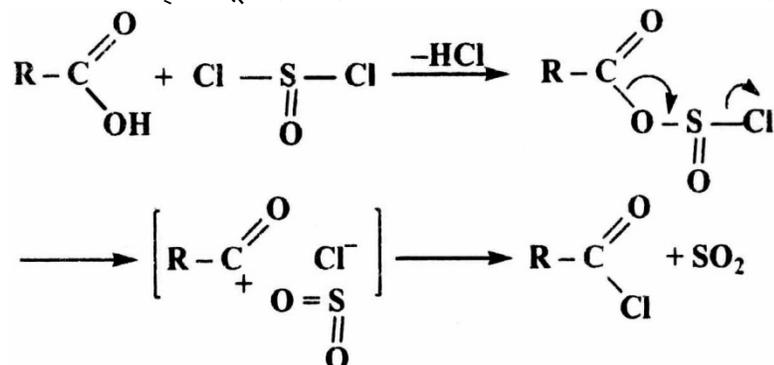
एसिड क्लोराइड बनाने के लिए थायोनिल क्लोराइड सबसे उत्तम अभिकर्मक होता है।



अभिक्रिया के पश्चात् बने हुए अन्य दोनों उत्पाद गैसीय हैं और क्रियाकारक थायोनिल क्लोराइड भी कम क्वथनांक वाला द्रव होता है, अतः आसानी से आसवन द्वारा रहे हुए

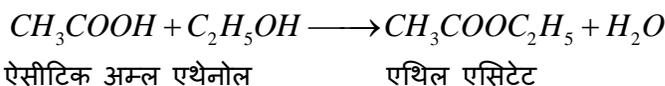
थायोनिल क्लोराइड को भी दूर किया जा सकता है और शुद्ध अवस्था में अम्ल क्लोराइड प्राप्त होता है ।

यह अभिक्रिया SN^1 विधि द्वारा पूर्ण होती है जिसे निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है-

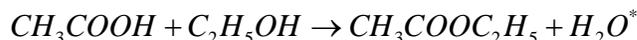


10.7.2 (ख) एस्टीरीकरण या एस्टरों का संश्लेषण (Esterification or Synthesis of esters)

अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में जब एक कार्बोक्सिलिक अम्ल व एक ऐल्कोहॉल को अभिकृत करवाया जाता है तो एस्टर व जल बनते हैं । इस क्रिया को एस्टीरीकरण कहते हैं । उदाहरणार्थ,

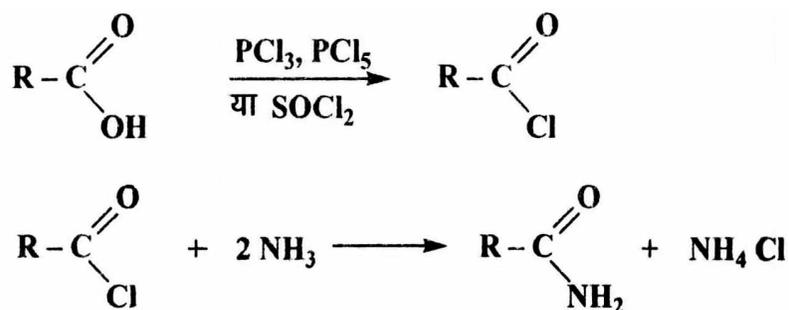


इस अभिक्रिया के लिए एक लम्बे समय तक यह सोचा जाता रहा है कि अम्ल प्रोटोन व ऐल्कोहॉल -OH समूह त्यागकर जल का अणु बनाते हैं, किन्तु आइसोटापीय ऑक्सीजन वाले यौगिकों से क्रिया करवाने पर जात होता है कि अभिक्रिया में जल बनने में ऐल्कोहॉल एक प्रोटॉन देता है जबकि अम्ल एक -OH समूह, अर्थात्

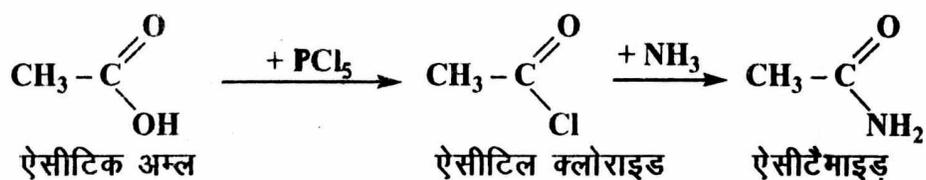


10.7.2 (ग) ऐमाइडों का संश्लेषण (Synthesis of amides)

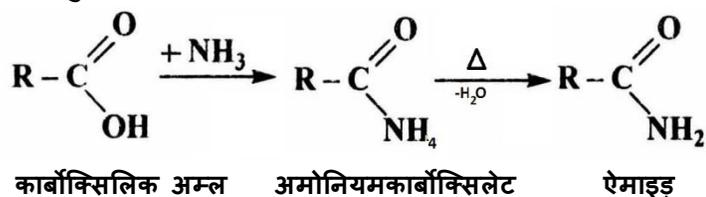
जब कार्बोक्सिलिक समूह के -OH समूह को ऐमीनों समूह द्वारा विस्थापित किया जाता है, ऐमाइड कहा जाता है । यह अभिक्रिया दो पदों में सम्पन्न होती है । पहले पद में अम्ल से अम्ल हैलाइड बनाते हैं और फिर इन ऐसिड हैलाइडों को अमोनिया के साथ गरम करते हैं, तो संगत ऐमाइड बनता है ।



उदाहरणार्थ -



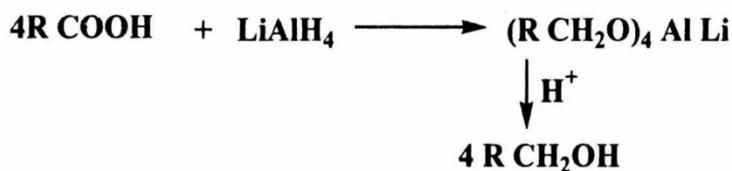
अम्लों से ऐमाइड बनाने की एक अन्य विधि भी है। इस विधि में हम अम्ल को पहले अमोनिया से अभिकृत करवाकर अमोनियम लवण (अमोनिया कार्बोक्सिलेट) बनाकर फिर गरम करते हैं तो लवण जल का अणु त्यागकर ऐमाइड देता है।



10.7.3 कार्बोक्सिलिक अम्लों का अपचयन (Reduction of Carboxylic acid)

कार्बोक्सिलिक अम्ल अपचयित होकर प्राथमिक ऐल्कोहॉल देते हैं। अपचयन में उत्पाद अपचायक की प्रकृति पर निर्भर करता है। उदाहरणार्थ,

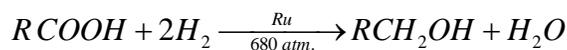
(i) LiAlH_4



(ii) डाइबोरेन



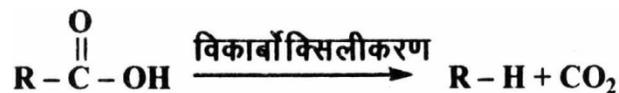
(iii) उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनकीकरण



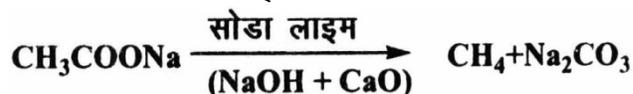
प्राथमिक ऐल्कोहॉल

10.7.4 विकार्षीसलीकरण की क्रियाविधि (Mechanism of Decarboxylation)

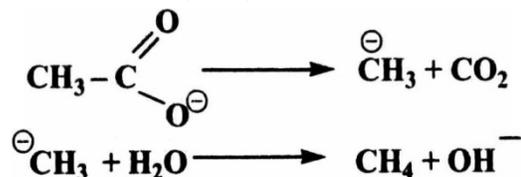
किसी कार्षीसलिक अम्ल से CO₂ के विलोपन को विकार्षीसलीकरण कहलाता है ।



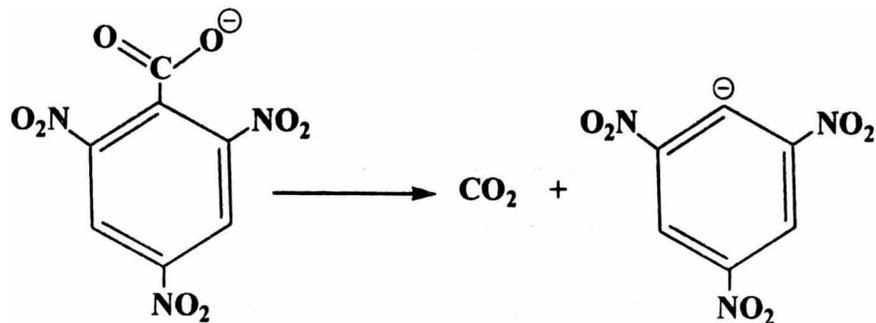
सामान्यतः यह प्रक्रम कार्षीसलेट लवणों द्वारा सम्पन्न होता है । उदाहरणार्थ,



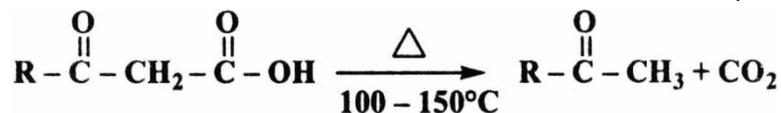
वस्तुतः अभिक्रिया निम्न प्रकार सम्पन्न होती है ।



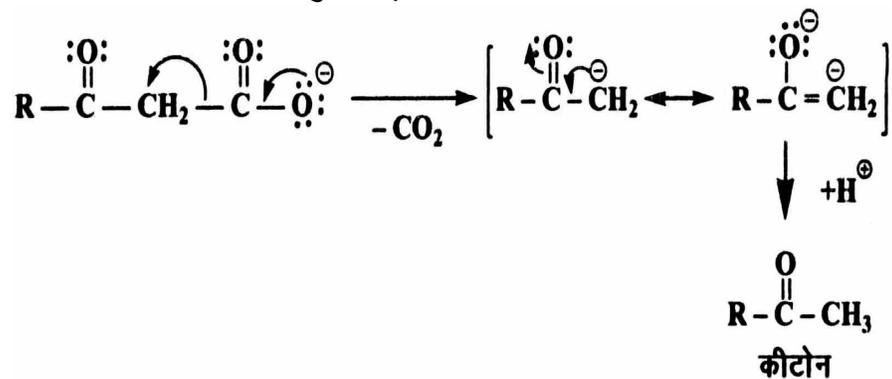
अभिक्रिया के पश्चात् निकला हुआ उत्पाद CO₂ एक स्थायी गैस है, अतः यह प्रक्रिया अत्यन्त धीमी गति से सम्पन्न होती है । दूसरी बात इसमें बना हुआ मध्यवर्ती उत्पाद एक कार्षीनियन है, अतः यदि उसके साथ कोई इलेक्ट्रॉन आकर्षित करने वाला समूह जुड़ा हुआ हो तो विकार्षीसलीकरण तीव्र हो जाता है । उदाहरणार्थ,



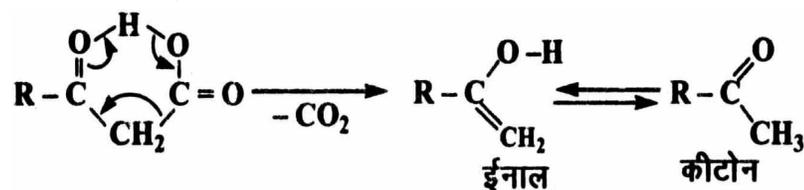
इसी प्रकार β-कीटों अम्ल को 100-150° तक गर्म करने पर विकार्षीसलीकरण हो जाता है ।



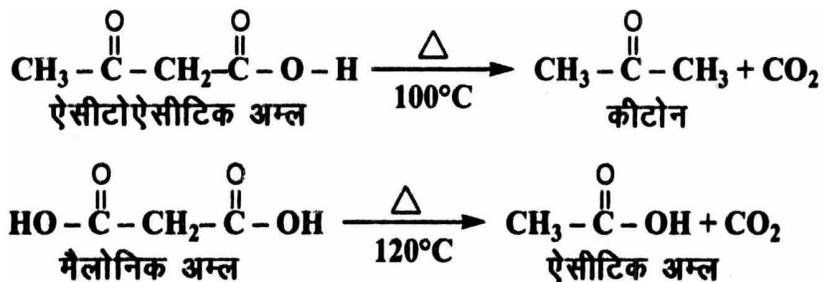
(i) मध्यवर्ती कार्षीनियन का अनुनाद द्वारा स्थायीकरण हो जाता है ।



- (ii) कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु भी एक छः सदस्यों की चक्रीय संक्रमण अवस्था द्वारा आसानी से CO_2 निकाल देते हैं ।

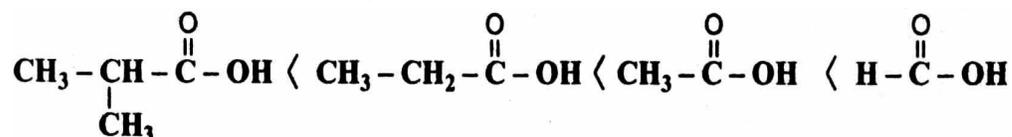


यही कारण है कि मैलोनिक अम्ल व ऐसीटोऐसीटिक अम्ल दोनों ही ऊष्मा के प्रति अस्थायी हैं ।
अतः



10.8 सारांश

- कार्बनिक यौगिक जिनमें $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ समूह पाया जाता है, कार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं ।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल का सामान्य सूत्र $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ होता है । अर्थात् $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ से भी प्रदर्शित कर सकते हैं ।
- कार्बोक्सिलिक समूह में दो क्रियात्मक समूह- कार्बोनिल व हाइड्रोक्सिल समूह के संयोग से बना है । हाइड्रोक्सिल समूह की उपस्थिति के कारण कार्बोनिल समूह की क्रियाशीलता घट जाती है कार्बोनिल समूह की इस अभिक्रियाशीलता के कारण कार्बोनिल समूह को छदम् कार्बोनिल समूह भी कहा जाता है ।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल से प्रोटॉन आसानी से मुक्त हो जाते हैं । अतः कार्बोक्सिलिक अम्ल, अम्लता दर्शाता है ।
- कार्बोक्सिलिक समूह से इलेक्ट्रॉनदाता, धनात्मक प्रेरणिक (+) प्रभाव वाला समूह जुड़ा हो तो कार्बन पर धन आवेश की मात्रा कम हो जाती है और अम्ल सामर्थ्य में कमी हो जाती है । अम्ल सामर्थ्य का क्रम निम्न होगा ।



- कार्बोक्सिलिक समूह से ऋणात्मक प्रेरणिक (-) प्रभाव वाला समूह जुड़ा हो तो कार्बन पर धन आवेश की मात्रा बढ़ जाती है और अम्ल सामर्थ्य में वृद्धि हो जाती है । अम्ल सामर्थ्य का क्रम निम्न होगा ।



- कार्बोक्सिलिक अम्ल ध्रुवीय प्रकृति के होने के कारण जल में विलेय होते हैं, जल में विलेयता, जल के साथ हाइड्रोजन बन्धन के कारण होती है ।
- कार्बोक्सिलिक यौगिकों में प्रबल अन्तराणुक हाइड्रोजन बंधन के कारण ये वाष्पअवस्था में द्विलक के रूप में पाये जाते हैं ।
- हैल-व्होलाड-जेलिन्सकी अभिक्रिया द्वारा α -हैलोकार्बोक्सिलिक अम्ल बनाया जाता है ।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल द्वारा एसिड क्लोराइडों, एस्टरों, ऐमाइडों को संश्लेषित किया जाता है तथा अपचयन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनाया जाता है ।

10.9 शब्दावली (Glossary)

छदम् कार्बोनिल समूह (Pseudo Carboxyl Group)	कार्बोक्सिलिक समूह में उपस्थित कार्बोनिल समूह को छदम् कार्बोनिल समूह कहा जाता है ।
प्रेरणिक प्रभाव (Inductive Effect)	किसी समूह अथवा परमाणु में इलेक्ट्रॉनों का विस्थापन
त्रिविमीय प्रभाव (Steric Effect)	त्रिविमीय में किसी परमाणु के इर्द-गिर्द बड़े समूहों की उपस्थित का प्रभाव
एस्टीरीकरण (Esterification)	तनु अम्ल की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्ल की ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया
विकार्बोक्सिलीकरण (Decarboxylation)	कार्बोक्सिलिक अम्ल से कार्बन डाइऑक्साइड का निकलना

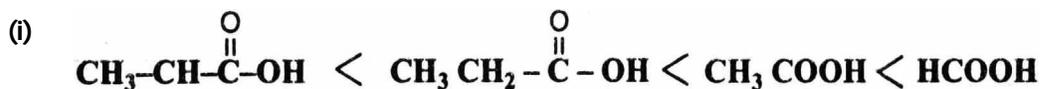
10.10 संदर्भ ग्रन्थ

1. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री - मारिसन एण्ड बाँयड प्रिंटिस हाल ऑफ इण्डिया नई दिल्ली ।
2. कार्बनिक रसायन - प्रो.पी. सिंह, डॉ. आर.टी. पारदसानी एवं एम.के. पाठक, आर.बी.डी. जयपुर ।
3. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री - आई.एल फिनार वाल्यूम 1 पीयरसन एजुकेशन दिल्ली

10.11 बोध प्रश्न के उत्तर

- प्रश्न नं.1 (i).** मथेनॉइक अम्ल
- (ii) एथेनॉइक अम्ल
- (iii) प्रोपेनॉइक अम्ल
- (iv) ब्यूटेनॉइक अम्ल
- (v) 2-मेथिल प्रोपेनॉइक अम्ल
- (vi) 2-मेथिल ब्यूटेनॉइक अम्ल
- (vii) 2,2 डाइमैथिल-प्रोपेनॉइक अम्ल
- (viii) ट्राइ फ्लोरोएथेनॉइक अम्ल

प्रश्न नं. 2



(ii)



प्रश्न नं. 3

(i) हैलोफार्म अभिक्रिया



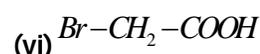
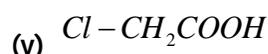
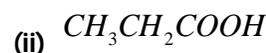
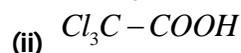
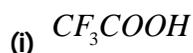
(ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

(iii) RCOOH

प्रश्न नं. 4: अन्तराणुक हाइड्रोजन बंधन के कारण द्विलक अवस्था में उपस्थित होते हैं ।

10.12 अभ्यासार्थ प्रश्न

- कार्बोक्सिलिक समूह की प्रकृति की व्याख्या कीजिए ।
- एसीटिक अम्ल आक्सिम नहीं बनाता यद्यपि इसके पास एक कार्बोनिल समूह है ।
- फार्मिक अम्ल एसीटिक अम्ल से प्रबल अम्लीय है ।
- कार्बोक्सिलिक अम्लों के सामर्थ्य पर प्रतिस्थापियों के प्रभाव को विस्तार से समझाइये । निम्न अम्लों को उनके सामर्थ्य के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए ।



5. निम्न को समझाइये-

- क्लोरोएसीटिक अम्ल एसीटिक अम्ल की अपेक्षा प्रबल अम्लीय होता है ।
- एसीटिक अम्ल प्रोपिऑनिक अम्ल की अपेक्षा प्रबल अम्ल है ।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्कोहॉलों की तुलना में प्रबल अम्लीय है ।
- एसीटिक अम्ल के अणुभार का प्रायोगिक मान परिकलित मान से हमेशा दुगना प्राप्त होता है ।
- फेनिल एसीटिक अम्ल एसीटिक अम्ल की अपेक्षा प्रबल अम्ल है ।
- p-हाइड्रोक्सी बेन्जोइक अम्ल की अपेक्षा सैलिसिलिक अम्ल प्रबल होता है ।

6. निम्न पर टिप्पणियाँ लीखिये-

- विकार्बोक्सिलीकरण
- हैल-व्होलाई जेलिन्सकी अभिक्रिया
- मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के विभिन्न परिस्थितियों में अपचयन को समझाइये ।

इकाई की रूपरेखा

- 11.0 उद्देश्य
- 11.1 प्रस्तावना
- 11.2 नामकरण
- 11.3 हैलो अम्ल का विरचन
- 11.4 हैलो अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ
- 11.5 हाइड्राक्सी अम्ल
 - 11.5.1 हाइड्राक्सी अम्ल का नामकरण
 - 11.5.2 हाइड्राक्सी अम्ल का विरचन
 - 11.5.3 हाइड्राक्सी अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ
- 11.6 मैलिक अम्ल
 - 11.6.1 मौलिक अम्ल का विरचन
 - 11.6.3 मैलिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ
- 11.7 टार्टरिक अम्ल
 - 11.7.1 टार्टरिक अम्ल का विरचन
 - 11.7.2 टार्टरिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ
- 11.8 सिट्रिक अम्ल
 - 11.8.1 सिट्रिक अम्ल का विरचन
 - 11.8.2 सिट्रिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ
- 11.9 असंतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल
 - 11.9.1 असंतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल का विरचन
 - 11.9.2 असंतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ
- 11.10 डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल
 - 11.10.1 डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल का विरचन
 - 11.10.2 डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों पर ताप एवं निर्जलीकारक अभिकर्मकों का प्रभाव
 - 11.11 सारांश
- 11.12 शब्दावली
- 11.13 संदर्भ ग्रन्थ
- 11.14 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 11.15 अभ्यासार्थ प्रश्न

11.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको निम्न कार्बोक्सिलिक अम्लों के विरचन एवं रासायनिक अभिक्रिया की जानकारी प्राप्त हो जाएगी ।

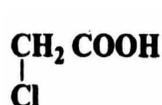
- हैलो अम्ल
- हाइड्रोक्सी अम्ल
- मैलिक अम्ल
- टार्टरिक अम्ल
- साइट्रिक अम्ल
- असंतृप्त मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल
- डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल और निर्जलीकारक अभिकर्मकों का प्रभाव

11.1 प्रस्तावना (Introduction)

हैलो अम्ल (Halo acids)

ये मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न होते हैं जिन्हें कार्बोक्सिलिक समूह से जुड़े ऐल्किल /ऐरिल समूह के एक या अधिक H-परमाणुओं को हैलोजन परमाणु (X=Cl, Br या I) द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता

उदाहरणार्थ



क्लोरोऐसीटिक
अम्ल



डाइक्लोरोऐसीटिक
अम्ल



ट्राइक्लोरोऐसीटिक
अम्ल



आर्थोब्रोमोबेन्जोइक
अम्ल

11.2 नामकरण (Nomenclature)

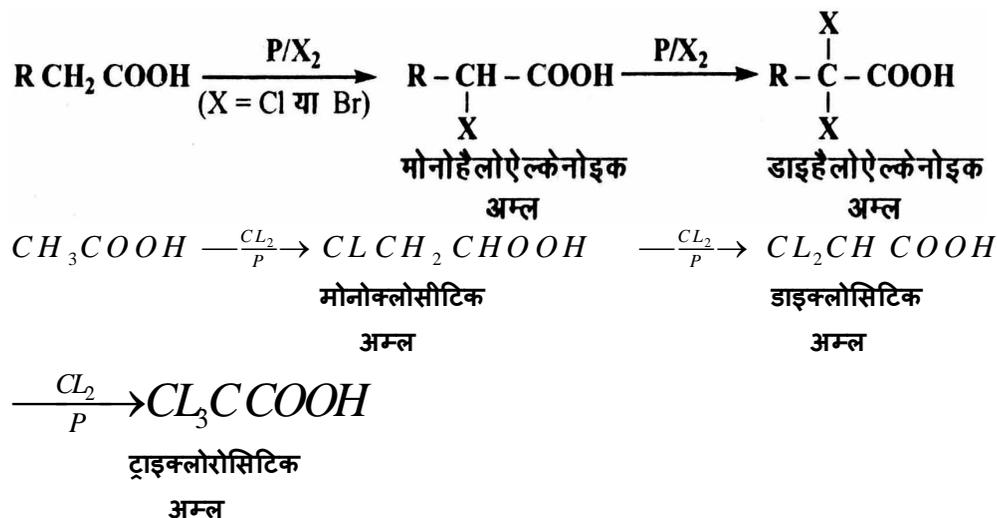
नामकरण की रूढ़ पद्धति में α, β, γ तथा δ का उपयोग किया जाता है। नामकरण को IUPAC पद्धति में इन्हें हैलो ऐल्केनोइक अम्ल कहते हैं। -COOH समूह के C-परमाणु को संख्या -1 दी जाती है। श्रृंखला पर उपस्थित हैलोजन परमाणुओं को ऐल्केनोइक अम्ल से पूर्व उनकी स्थिति दर्शाते हुए अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में पूर्व लग्नित कर देते हैं। सारणी 11.1 में कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के रूढ़ पद्धति एवं IUPAC पद्धति में नाम दिए गए हैं।

सारणी 11.1

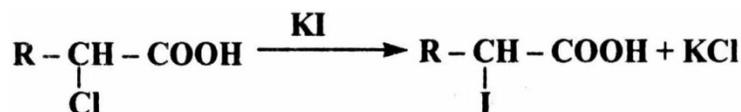
सूत्र	रूढ़ नाम	IUPAC नाम
$\text{Cl} - \text{CH}_2 \text{ COOH}$	α -क्लोरोऐसीटिक अम्ल	क्लोरो एथेनोइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	α - ब्रोमोप्रोपिऑनिक अम्ल	2- ब्रोमोप्रोपेनोइक अम्ल
$\text{I} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$	β - आइडोप्रोपिऑनिक अम्ल	3- आइडोप्रोपेनोइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \text{ COOH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	β - ब्रोमोब्यूटिरिक अम्ल	3- ब्रोमोब्यूटेनोइक अम्ल
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \text{ COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	β - β' -डाइक्लोरोवैलेरिक अम्ल	3,3- डाइक्लोरोपेन्टेनोइक अम्ल

11.3 हैलो अम्ल का विरचन (Preparation of haloacids)

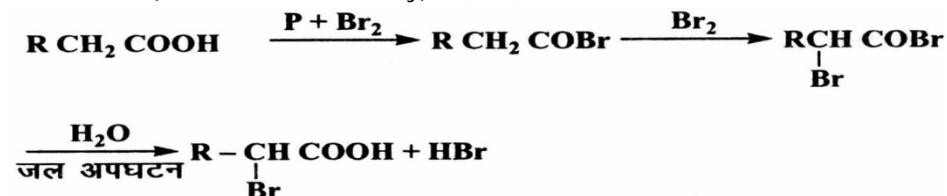
(i) **प्रत्यक्ष हैलोजीनीकरण** :- सूर्य के प्रकाश और वाहक (P,I,Fe) की उपस्थिति में उबलते हुए मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल में Cl_2 या Br_2 प्रवाहित करने संगत α -क्लोरो या α -ब्रोमो मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। सभी α -H परमाणुओं का हैलोजन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है।



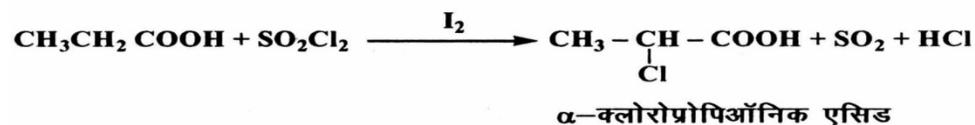
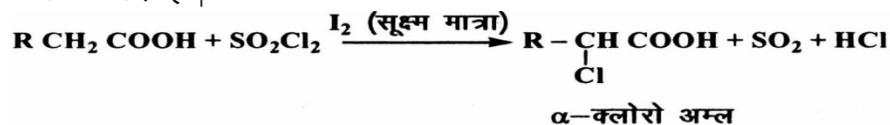
प्रतिस्थापित आयोडो व्युत्पन्न बनाने के लिए संगत क्लोरो या ब्रोमो अम्ल की अभिक्रिया KI से करते हैं।



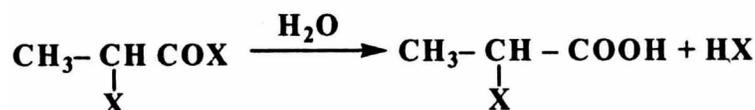
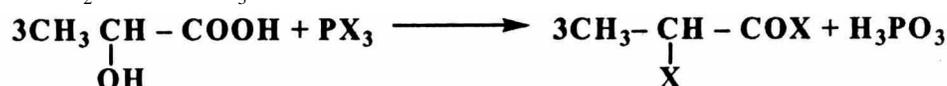
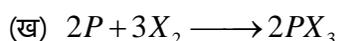
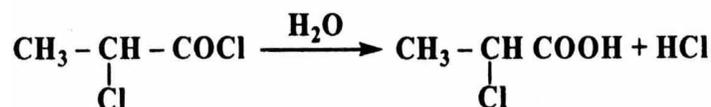
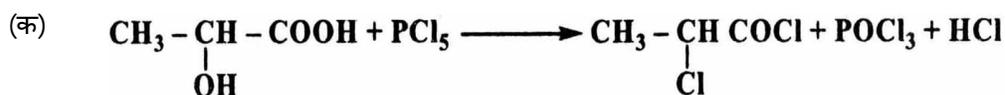
साधारण अभिक्रिया फॉस्फोरस की उपस्थिति में सुगमता से हो जाती है, इसे हैल-व्होल्ड-जेलिन्सकी अभिक्रिया (Hell-Volhard-Zelinsky) कहते हैं।



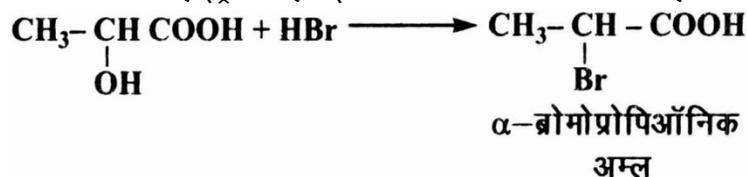
अम्ल की α -स्थिति पर क्लोरीनीकरण SO_2Cl_2 से भी कर सकते हैं। I_2 की थोड़ी सी मात्रा उत्प्रेरक की रूप में लेते हैं।



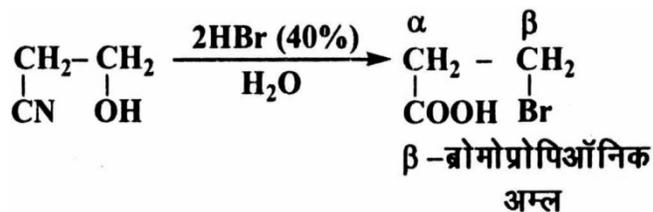
(ii) हाइड्रॉक्सी अम्लों से - हाइड्रॉक्सी अम्ल को (P+X₂) या PX₃ या PX₅ के साथ गर्म करने पर संगत हैलो अम्ल हैलाइड प्राप्त हो जाते हैं जो जल अपघटित होकर हैलो अम्ल देते हैं।



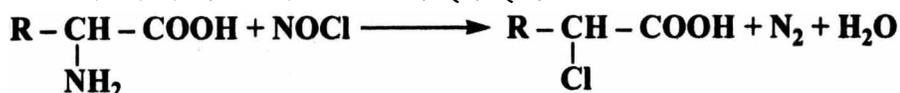
(ग) हाइड्रॉक्सी अम्लों को हाइड्रोजन हैलाइड के साथ गर्म करने पर भी हैलो अम्ल बनते हैं।



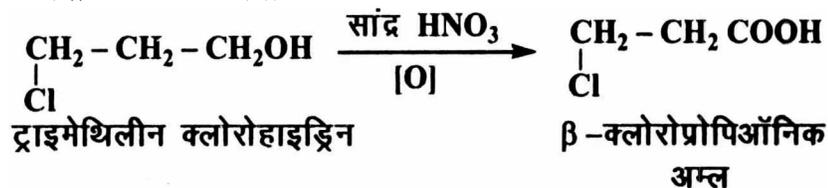
(iii) साइनोहाइड्रिन से - साइनोहाइड्रिन पर 40% HBr के साथ गर्म पर भी ब्रोमो अम्ल प्राप्त होते हैं।



(iv) ऐमीनो अम्लों से - α,β,γ या δ ऐमीनो अम्लों की नाइट्रोसिल (टिल्डन अभिकर्मक) के साथ क्रिया करने से संगत क्लोरो अम्ल प्राप्त होते हैं।



(v) क्लोरोहाइड्रिन का सांद्र नाइट्रिक अम्ल से ऑक्सीकरण करने पर क्लोरोअम्ल बनते हैं।

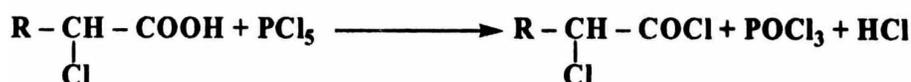
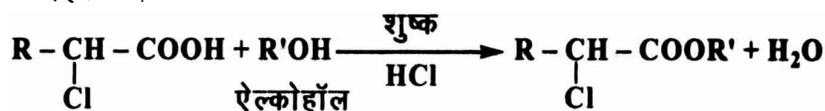


11.4 हैलो अम्लों की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of halo acids)

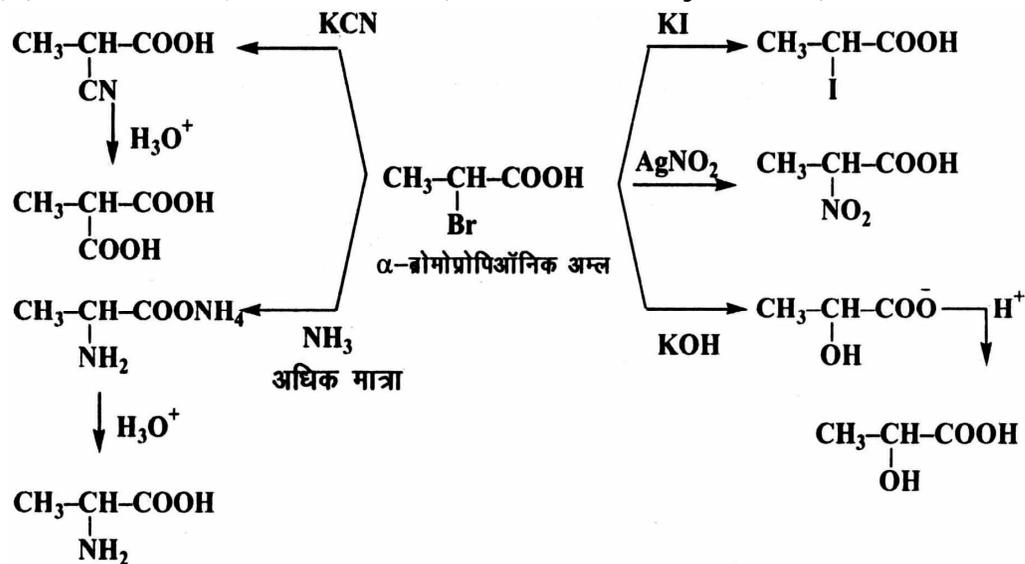
(i) हैलो अम्ल - COOH एवं ऐल्किल हैलाइड दोनों प्रकार की अभिक्रियाएँ देते हैं ।

(क) कार्बोक्सिलिक समूह की अभिक्रियाएँ (Reactions of Carboxylic group)

यह ऐल्कोहलो के साथ-साथ एस्टर व PCl_5 के साथ अम्ल क्लोराइड बनाते हैं।
उदाहरणार्थ,

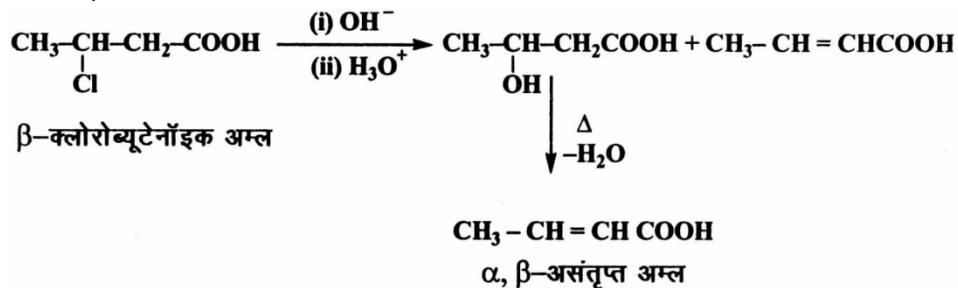


(ख) ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाएँ (Reactions of alkyl halides)

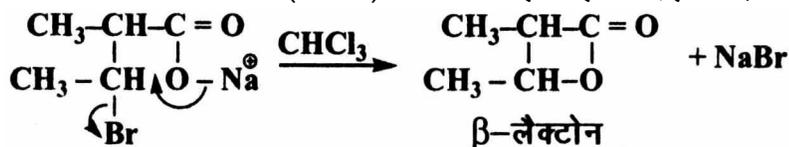


α -एमीनोप्रोपिऑनिक अम्ल

β -हैलो अम्ल क्षारों के साथ क्रिया करके α, β असंतृप्त तथा β -हाइड्रोक्सी अम्ल का मिश्रण बनाते हैं तथा देर तक गरम करने पर β -हाइड्रोक्सी अम्ल भी α, β -असंतृप्त अम्ल में बदल जाता है ।

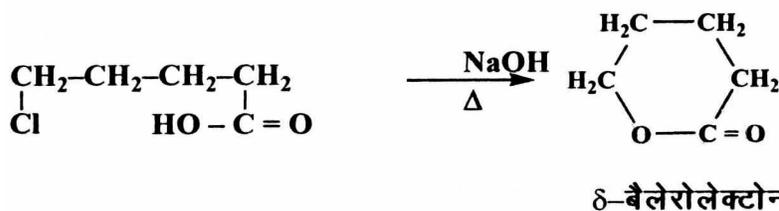
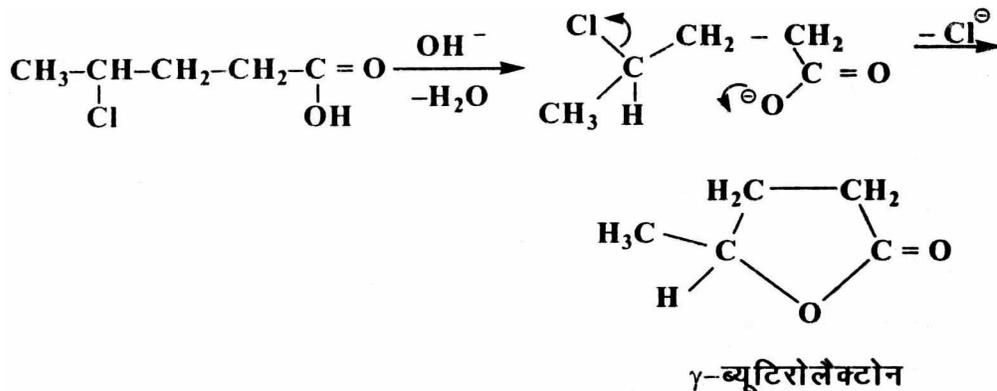


कुछ परिस्थितियों में आन्तरिक एस्टर (लैक्टोन) का निर्माण होता है। उदाहरणार्थ,



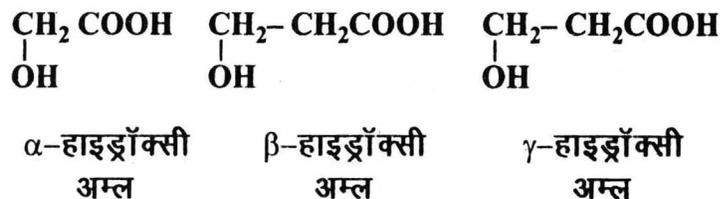
β-हैलो अम्ल का सोडियम लवण

γ-हैलो अम्ल जलीय क्षार के साथ गर्म करने पर γ-लैक्टोन बनाते हैं।



11.5 हाइड्रॉक्सी अम्ल (Hydroxy acids)

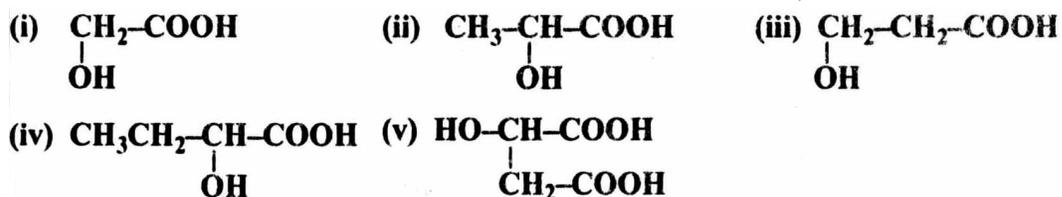
कार्बोक्सिलिक अम्ल के ऐल्किल समूह से एक हाइड्रोजन परमाणु को हाइड्रॉक्सी समूह के द्वारा प्रतिस्थापित करने पर प्राप्त यौगिक को हाइड्रॉक्सी अम्ल कहते हैं। उदाहरणार्थ,



11.5.1 हाइड्रॉक्सी अम्ल का नामकरण (Nomenclature of hydroxy acids)

सूत्र	रूढ़ पद्धति	IUPAC पद्धति
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	α -हाइड्रॉक्सी ब्यूटिरिक अम्ल	2- हाइड्रॉक्सी ब्यूटेनोइक अम्ल
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{COOH}$	β -हाइड्रॉक्सी ब्यूटिरिक अम्ल	3- हाइड्रॉक्सी ब्यूटेनोइक अम्ल
$\text{HO}-\underset{\text{CH}_2-\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	मैलिक अम्ल	2- हाइड्रॉक्सी ब्यूटेन 1,4 डाइओइक अम्ल
$\text{HO}-\underset{\text{HO}-\text{CH}-\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	टार्टरिक अम्ल	2,3-डाइहाइड्रॉक्सी 1,4 डाइओइक अम्ल
$\text{HO}-\underset{\text{CH}_2-\text{COOH}}{\text{C}}-\text{COOH}$	सीट्रिक अम्ल	3- हाइड्रॉक्सी-3- कार्बोक्सी 1,5- पेन्टेन डाइओइक अम्ल

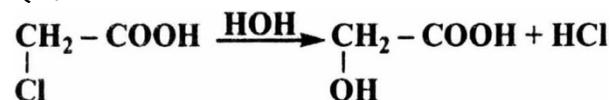
बोध प्रश्न-1 निम्न यौगिकों के IUPAC पद्धति में नामकरण करो |



11.5.2 हाइड्रॉक्सी अम्ल का विचरन (Preparation of hydroxy acids)

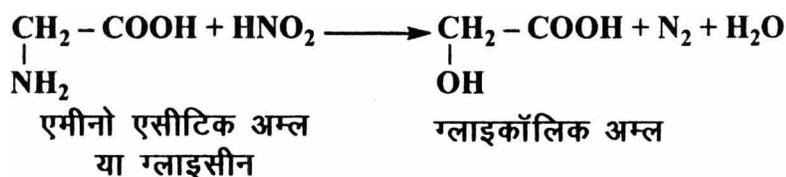
हाइड्रॉक्सी अम्लों के बनाने की विधियाँ शृंखला पर उपस्थित हाइड्रॉक्सी समूह की स्थिति पर निर्भर करता है। इसके बनाने की निम्न विधियाँ हैं -

(क) हैलोजन प्रतिस्थापी अम्लों से हैलोजन प्रतिस्थापी अम्लों को नम सिल्वर ऑक्साइड अथवा तनु क्षारों अथवा सोडियम कार्बोनेट विलयन के साथ उबालने पर हाइड्रॉक्सी अम्ल बनाते हैं।



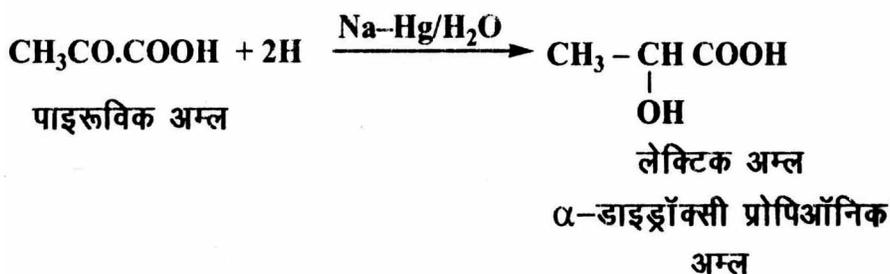
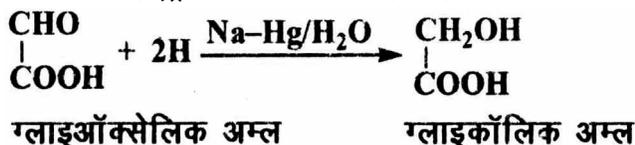
इस विधि से α -हाइड्रॉक्सी अम्लों की लब्धि अधिक मात्रा में मिलती है परन्तु β, γ, δ हाइड्रॉक्सी अम्लों की लब्धि बहुत कम मात्रा में मिलती है।

(ख) ऐमीनों अम्ल से : ऐमीनो अम्लों की नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया करवाने पर हाइड्रॉक्सी अम्ल मिलते हैं।

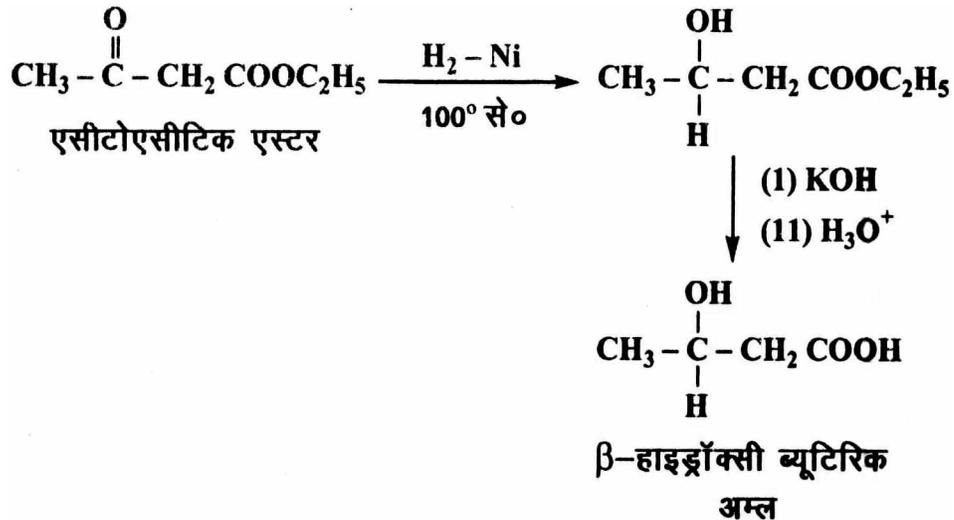


यह α -हाइड्रॉक्सी अम्ल बनाने की उचित विधि है ।

- (ग) ऐल्डिहाइड तथा कीटोनिक अम्लों के उपचयन से :- ऐल्डिहाइड तथा कीटोनिक अम्लों के अपचयन से भी हाइड्रॉक्सी अम्ल प्राप्त होते हैं ।

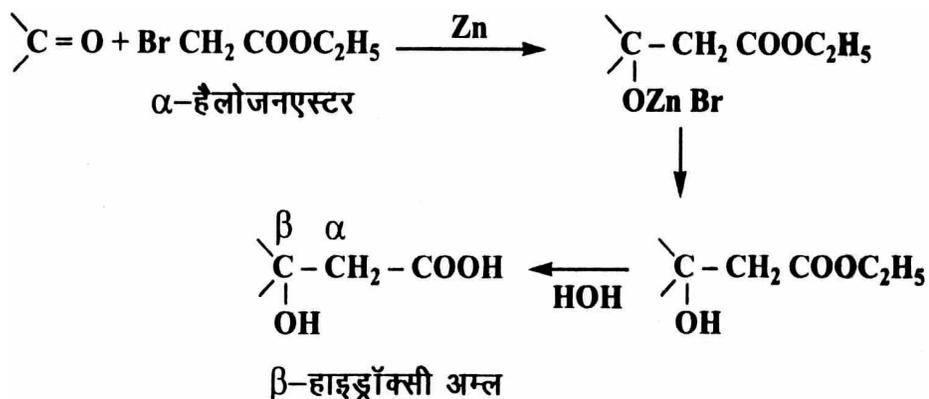


- (घ) कीटोएस्टर के उत्प्रेरित अपचयन से : α, β, γ तथा δ हाइड्रॉक्सी अम्लों का संगत कीटो एस्टर के उत्प्रेरित- अपचयन से बनाया जाता है ।

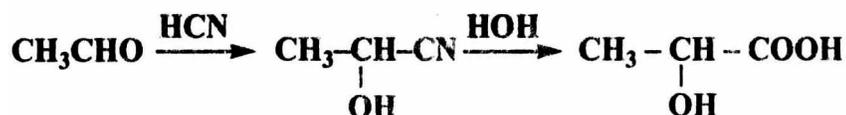
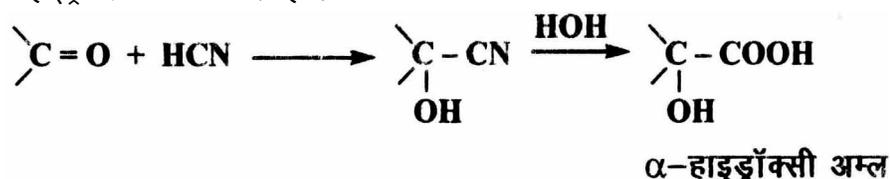


- (च) रिफॉरमाट्स्की अभिक्रिया से (From Reformatsky Reaction)

α -हैजोन एस्टर की जिंक की उपस्थिति में ऐल्डिहाइड, कीटोन अथवा एस्टर से अभिक्रिया करने पर β -हाइड्रॉक्सी एस्टर प्राप्त होते हैं जो जल अपघटन पर β -हाइड्रॉक्सी अम्ल देते हैं।



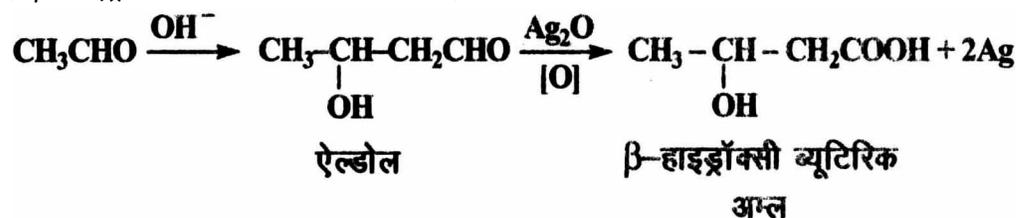
- (छ) ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के साइनोहाइड्रिन से :
ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के साइनोहाइड्रिन अम्लीय अथवा क्षारीय क्षारकीय जल अपघटन द्वारा α - हाइड्रॉक्सी अम्ल बनाते हैं ।



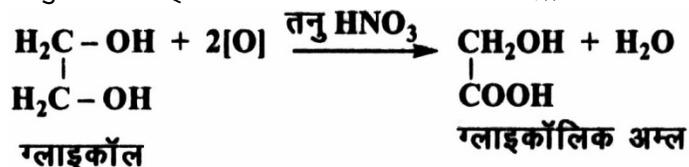
ऐसीटेल्डिहाइड

लैस्टिक अम्ल

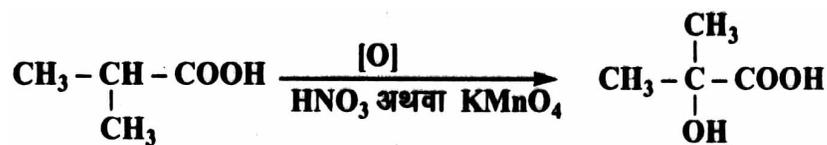
- (ज) ऐल्डॉल के ऑक्सीकरण से :
ऐल्डॉल के टॉलेन अभिकर्मक के साथ ऑक्सीकरण कराने पर हाइड्रॉक्सी अम्ल बनते हैं। यह β - हाइड्रॉक्सी बनाने की उत्तम विधि है ।



- (झ) ग्लाइकॉल के ऑक्सीकरण से :
ग्लाइकॉल के तनु HNO_3 द्वारा नियंत्रित ऑक्सीकरण से हाइड्रॉक्सी अम्ल बनते हैं ।



- (त) ऐसे वसा अम्ल जिनमें $>\text{CH-COOH}$ समूह उपस्थित होता है, नाइट्रिक अम्ल अथवा अम्लीय KMNO_4 द्वारा ऑक्सीकृत होकर हाइड्रॉक्सी अम्ल देते हैं ।



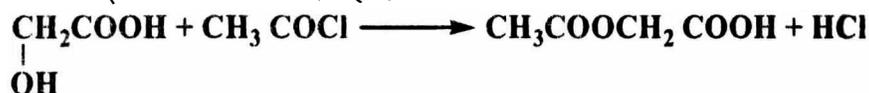
α -हाइड्रोक्सी आइसोब्यूटिरिक अम्ल

11.5.3 हाइड्रॉक्सी अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of hydroxy acids)

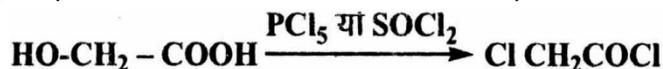
हाइड्रॉक्सी अम्ल, अम्लों तथा ऐल्कोहॉलों दोनों की भाँति व्यवहार करते हैं। ये -OH (ऐल्कोहॉलिक) तथा -COOH (कार्बोक्सिल) समूह की सामान्य अभिक्रियाएँ देते हैं।

कार्बोक्सिलिक समूह को एस्टर, ऐमाइड, नाइट्राइल तथा ऐसिल क्लोराइड आदि में परिवर्तित किया जा सकता है। हाइड्रॉक्सिल समूह (कार्बोक्सिल समूह को एस्टर में बदलने के बाद) को एस्टर, ईथर आदि में बदला जा सकता है।

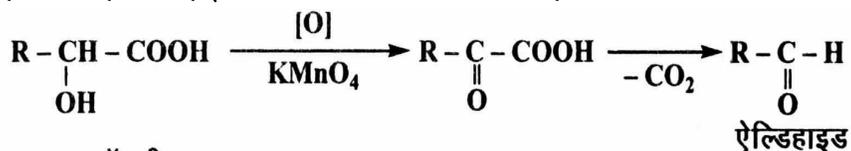
(क) OH-समूह की अभिक्रिया ग्लाइकॉलिक अम्ल की ऐसीटिल क्लोराइड से अभिक्रिया पर ऐसीटिल ग्लाइकॉलिक अम्ल बनता है।



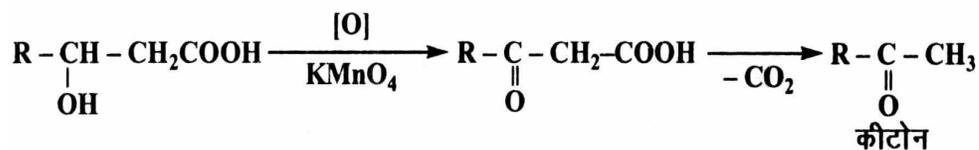
ग्लाइकॉलिक अम्ल PCl_5 या थायोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया करके क्लोरो ऐसीटिल क्लोराइड बनाता है। (-OH तथा COOH दोनों की अभिक्रियाएँ)



(ख) अम्लीय पोटेशियम परमैंगनेट से अभिक्रिया करवाने पर हाइड्रॉक्सी समूह का अपचयन होता है और वह ऐल्डिहाइड तथा कीटोन में बदल जाते हैं।



α -हाइड्रॉक्सी अम्ल



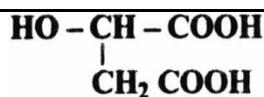
(ग) हाइड्रॉक्सी अम्लों का हाइड्रोजन आयोडाइड के द्वारा अपचयन करने पर संगत अम्ल बनते हैं।



α -हाइड्रॉक्सी अम्ल

बोध प्रश्न-2

- (i) α - हाइड्रॉक्सी अम्ल को गर्म करने पर क्या मिलता है ।
 (ii) β - हाइड्रॉक्सी अम्ल को गर्म करने पर क्या मिलता है ।
 (iii) γ तथा δ हाइड्रॉक्सी अम्ल को गर्म करने पर क्या मिलता है ।

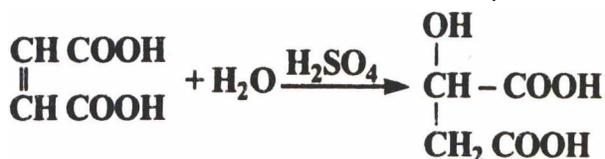
11.6 मैलिक अम्ल (मोनोहाइड्रॉक्सी सक्सिनिक अम्ल) (Malic acid)

सर्वप्रथम शीले ने सन् 1785 में मैलिक अम्ल को कच्चे सेवों से प्राप्त किया था । लेटिन भाषा में "malum" सेब को कहते हैं मैलिक अश्व खट्टे फलों जैसे अंगूर, कच्चे बेर तथा सरस फलों (berries) में भी पाया जाता है ।

11.6.1 मैलिक अम्ल का विरचन (Preparation of Malic acid)**(क) ऐश बेरीज से (From ash berries)**

कच्चे ऐश बेरीज को उबलते हुए जल से निष्कर्षित करते हैं । निष्कर्षण की दूधिया चूने (milk of lime) के साथ अभिक्रिया कराते हैं जिससे अम्ल विलेय कैल्सियम मैलेट अवक्षेपित हो जाता है उसे छानकर अलग कर देते हैं तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करवाने पर मैलिक अम्ल बनता है तथा साथ में ही कैल्सियम सल्फेट का अवक्षेप बनता है जिसे छानकर अलग कर देते हैं ।

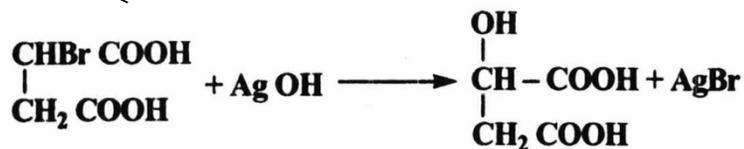
(ख) H_2SO_4 के साथ गर्म करने पर मैलिक अम्ल बनता है ।



मैलेइक अम्ल

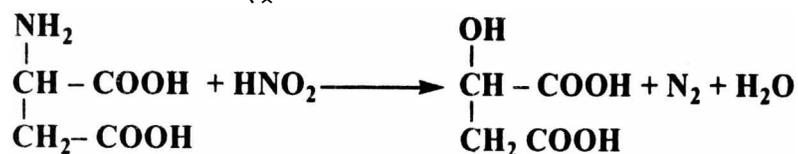
मैलिक अम्ल (100%)

(ग) प्रयोगशाला में मैलिक अम्ल को ब्रामोसाक्सिनिक अम्ल की नम सिल्वर ऑक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है ।



मैलिक अम्ल

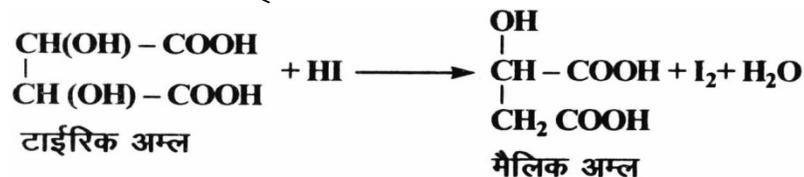
(घ) ऐस्पार्टिक अम्ल पर नाइट्रस अम्ल की अभिक्रिया से मैलिक अम्ल बनता है ।



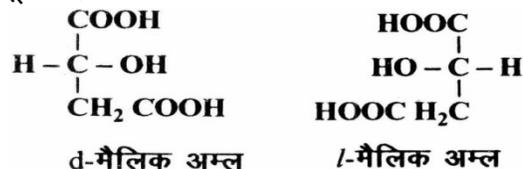
ऐस्पार्टिक अम्ल

मैलिक अम्ल

(च) टार्टरिक अम्ल के HI द्वारा आंशिक अपचयन से भी मैलिक अम्ल बनता है ।



समावयता - मैलिक अम्ल में एक असममित कार्बन परमाणु उपस्थित होने के कारण प्रकाशिक समावयता प्रदर्शित करते हैं । यह d-मैलिक अम्ल, l-मैलिक तथा dl-मैलिक अम्ल समावयवी में पाये जाते हैं । d तथा l मैलिक अम्ल एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब हैं जबकि dl-मैलिक अम्ल अघूर्णन घूर्णक है ।



भौतिक गुण

(i) मैलिक अम्ल रंगहीन, क्रिस्टलीय रूप में पाये जाते हैं । सारणी 11.2 में मैलिक अम्ल के विभिन्न समावयवी के भौतिक गुण दिये गये हैं ।

सारणी 11.2

	d	l	dl मैलिक अम्ल
गलनांक	100°C आर्द्रताग्राही	100°C आर्द्रताग्राही	135°C आर्द्रताग्राही नहीं है
विलेयता	जल एल्कोहॉल	जल एल्कोहॉल	जल एल्कोहॉल
अल्प विलेय	ईथर	ईथर	ईथर

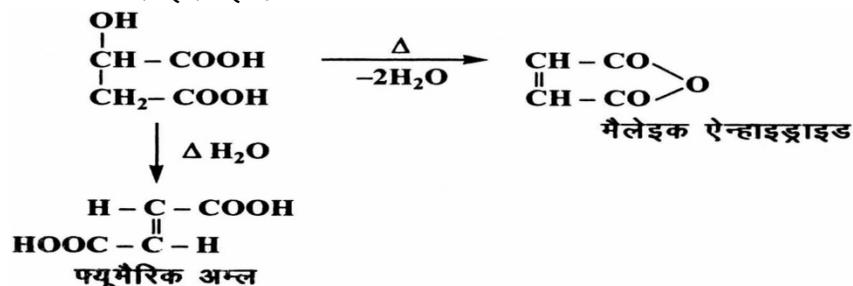
11.6.2 मैलिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of malic acid)

मैलिक अम्ल एक द्वितीयक ऐल्कोहॉल तथा डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल की भाँति व्यवहार दर्शाते हैं।

मैलिक अम्ल की अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार हैं -

(क) ताप का प्रभाव

मैलिक अम्ल को 160⁰-180⁰ से पर गर्म करने पर मैलेइक ऐन्हाइड्राइड तथा फ्यूमैरिक अम्ल का मिश्रण प्राप्त होता है ।



(ख) अपचयन

मैलिक अम्ल का सान्द्र HI से अपचयन करने पर सक्सिनिक अम्ल बनता है ।

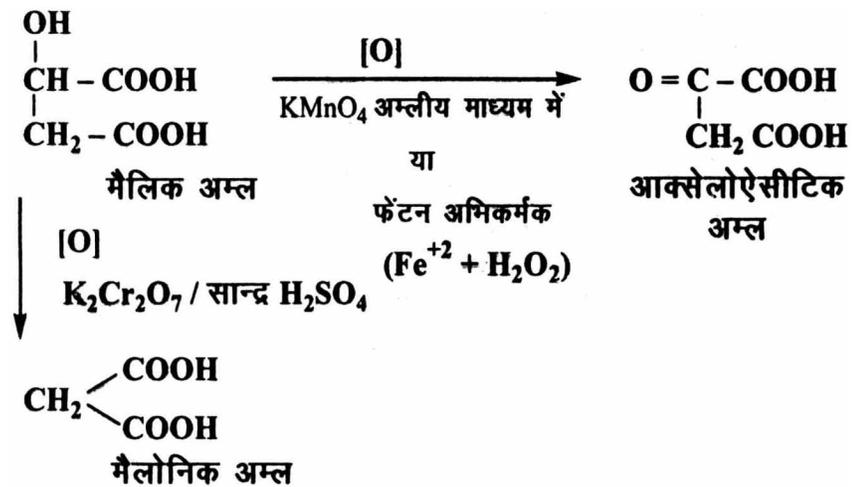


मैलिक अम्ल

सक्सिनिक अम्ल

(ग) ऑक्सीकरण

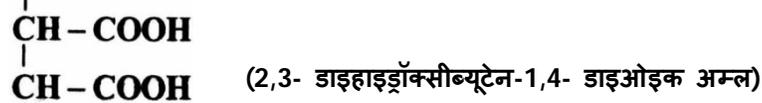
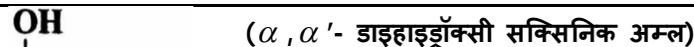
मैलिक अम्ल का अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट या फेंटन अभिक्रमक ($\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2$) के द्वारा सावधानीपूर्वक ऑक्सीकरण करने पर ऑक्सेलोऐसीटिक अम्ल बनता है तथा क्रोमिक अम्ल (अम्लीय $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) के साथ ऑक्सीकरण करवाने पर मैलोनिक अम्ल बनता है ।



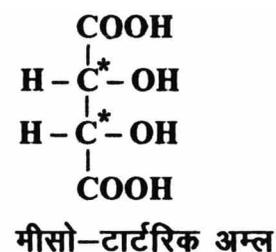
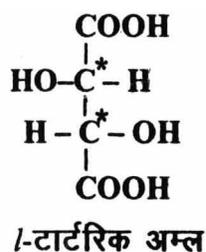
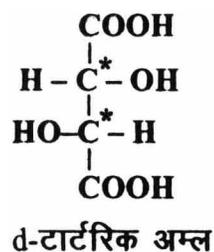
उपयोग

- (i) मैलिक अम्ल को सिट्रिक अम्ल के स्थान पर पेय पदार्थों तथा जैली बनाने में किया जाता है ।
- (ii) गले के दर्द में औषधि की तरह उपयोग में लाया जाता है ।

11.7 टार्टरिक अम्ल (Tartaric acid)



टार्टरिक अम्ल में दो समान असममित कार्बन परमाणु होते हैं । अतः प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करते हैं । इसमें चार समावयवी d या (+) -टार्टरिक अम्ल, l-या (-)-टार्टरिक अम्ल, मीसो-टार्टरिक अम्ल तथा dl-या (+)-टार्टरिक अम्ल होते हैं ।



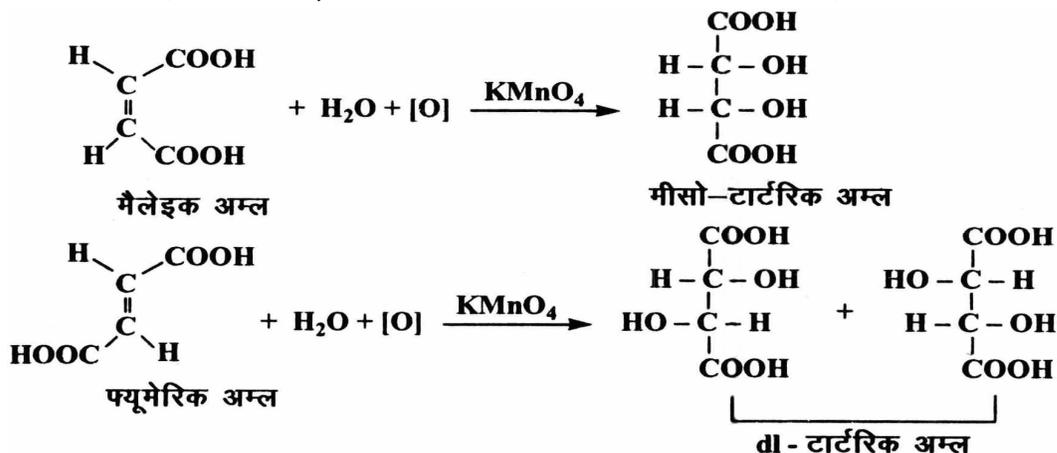
(* असममित कार्बन)

d- तथा l-टार्टरिक अम्ल, प्रकाश ध्रुवण घूर्णक हैं और एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब होते हैं। मीसो- तथा dl-टार्टरिक अम्ल प्रकाश ध्रुवण अघूर्णक हैं। मीसो रूप में सममित तल (Plane of Symmetry) होने के कारण और dl-रूप में d-तथा l-रूपों के तुल्य मात्राएँ उपस्थित होने के कारण ये प्रकाश ध्रुवण अघूर्णक (Optically inactive) होते हैं।

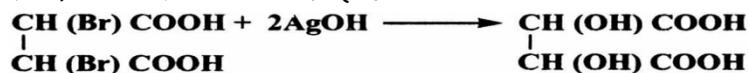
बोध प्रश्न-3 टार्टरिक अम्ल कितने प्रकाशिक समावयता प्रदर्शित करते हैं।

11.7.1 टार्टरिक अम्ल का विचरन (Preparation of Tartaric acid)

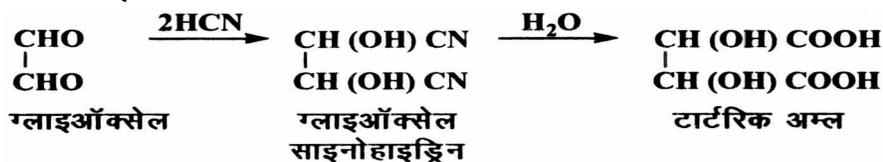
(क) असंतृप्त डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों का क्षारीय पोटेशियम परमैंगनेट के साथ हाइड्रॉक्सिलीकरण करके टार्टरिक अम्ल बनाया जाता है। फ्यूमेरिक अम्ल से dl-टार्टरिक अम्ल बनाया जाता है जबकि मैलेइक अम्ल से मीसोटार्टरिक अम्ल बनाया जाता है।



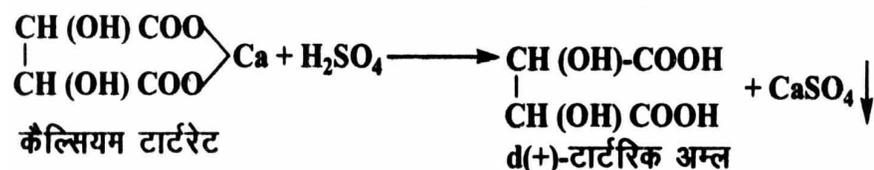
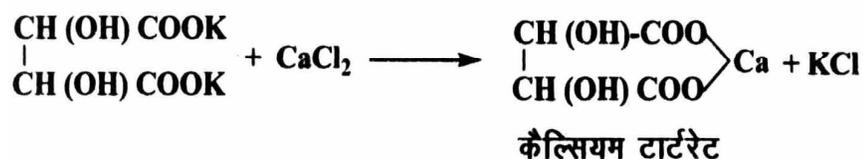
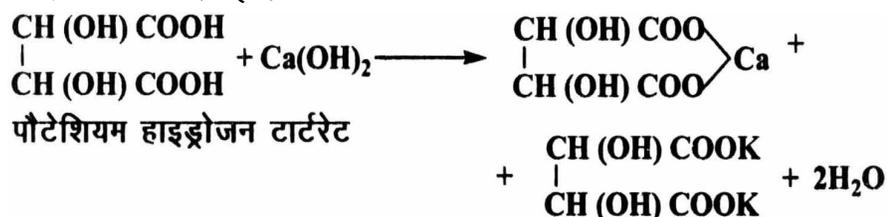
(ख) α, α' -डाइब्रोमोसक्सिनिक अम्ल को जब नम सिल्वर ऑक्साइड के साथ उबाला जाता है तो dl- व मीसो दोनों टार्टरिक अम्ल बनते हैं।



(ग) dl- तथा मीसो-टार्टरिक अम्ल को ग्लाइऑक्सेल साइनोहाइड्रिन के जल अपघटन से प्राप्त किया जाता है।

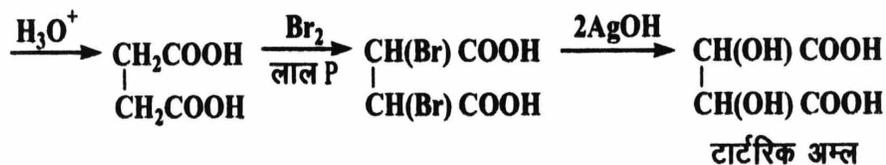
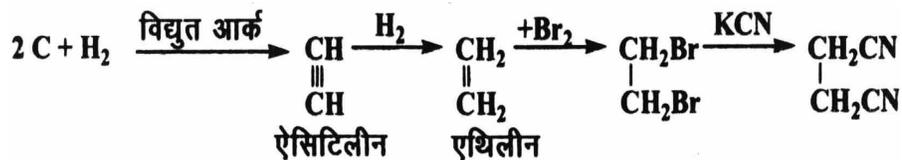


(घ) D(+) टार्टरिक अम्ल मुक्त अवस्था में व लवण पोटैशियम हाइड्रोजन टार्टरेट के रूप में अंगूरों के रस में पाया जाता है। अंगूरों के रस से ऐल्कोहॉली किण्वन के समय लाल भूरे आर्गल के रूप में पोटेशियम लवण पृथक हो जाता है। इस आर्गल या टार्टर को जल में धोकर उसमें कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड और फिर कैल्सियम क्लोराइड मिलाने से कैल्सियम टार्टरेट अवक्षेपित हो जाता है जिसे तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की परिकलित मात्रा के साथ गर्म करने पर d(+)- टार्टरिक अम्ल बनता है।



यह टार्टरिक अम्ल के विचरन की औद्योगिक विधि है।

संश्लेषण : टार्टरिक अम्ल का उसके तत्वों से संश्लेषण निम्नप्रकार किया जा सकता है।



टार्टरिक अम्ल के भौतिक गुण :

टार्टरिक अम्ल रंगहीन, क्रिस्टलीय ठोस है तथा जल एवं ऐल्कोहॉल में विलय है, परन्तु ईथर में अविलेय है। टार्टरिक अम्ल के विभिन्न रूपों के भौतिक गुण सारणी संख्या 11.3 में दिए गए हैं।

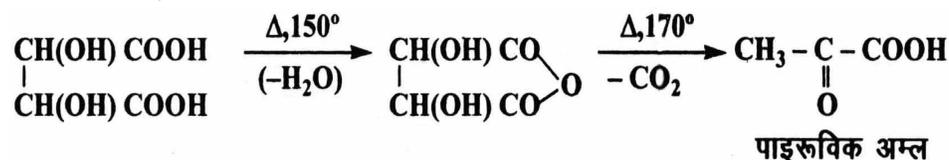
सारणी : 11.3

गुण	(+)- टार्टरिक अम्ल	(-)- टार्टरिक अम्ल	मीसो-टार्टरिक अम्ल	(±)- टार्टरिक अम्ल
गलनांक से	170°	170°	140°	206°
आपेक्षिक घनत्व	1.76	1.76	1.67	1.70
विशिष्ट घूर्णन	+12°	-12°	0°	0°
20°C पर जल में विलेयता (ग्रा/100 ग्रा.)	139	139	125	206

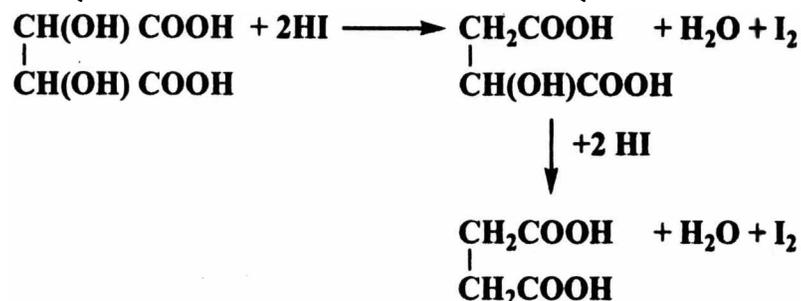
11.7.2 टार्टरिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of tartaric acids)

टार्टरिक अम्ल में दो द्वितीयक ऐल्कोहाली व दो कार्बोक्सिल समूह हैं, अतः यह इसकी समस्त सामान्य अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करता है, जो निम्न हैं -

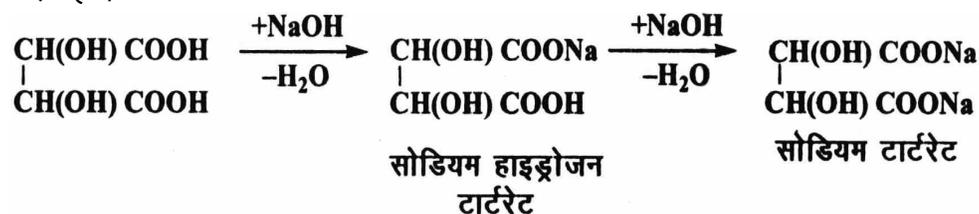
(क) **ऊष्मा का प्रभाव** : टार्टरिक अम्ल को गर्म करने से पहले तो ऐनहाइड्राइड बनता है जो गर्म करने के बाद पाइरूविक अम्ल में बदल जाता है ।



(ख) **अपचयन** : जब टार्टरिक अम्ल को हाइड्रोजन आयोडाइड के साथ अपचयन करवाया जाता है तो पहले मैलिक और फिर सक्सिनिक अम्ल बनते हैं ।

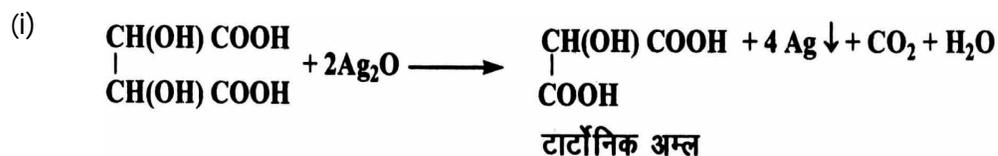


(ग) **लवणों का बनना** : टार्टरिक अम्ल एक द्विक्षारकी अम्ल है, अतः यह दो प्रकार के लवण बनाता है ।



(घ) **ऑक्सीकरण** (i) टार्टरिक अम्ल और टार्टरेट लवण अच्छे अपचायक के रूप में व्यवहार करते हैं । जैसे टार्टरिक अम्ल अमोनियम सिल्वर नाइट्रेट विलयन का धात्विक सिल्वर (चाँदी)

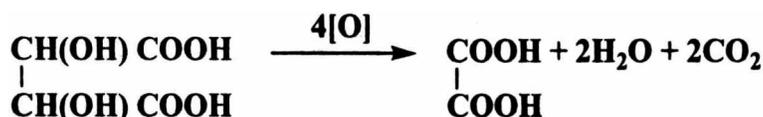
में अपचयन कर देता है और स्वयं टार्टरिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है। यह गुण दर्पणों के रजतन में प्रयुक्त हो जाता है।



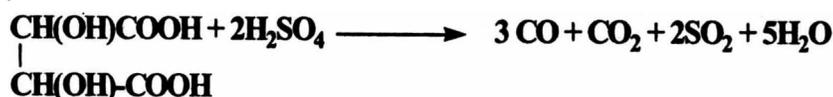
(ii) H_2O_2 और फेरस सल्फेट (फेण्टन अभिकर्मक) से टार्टरिक अम्ल डाइहाइड्रॉक्सी मैलेइक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है।



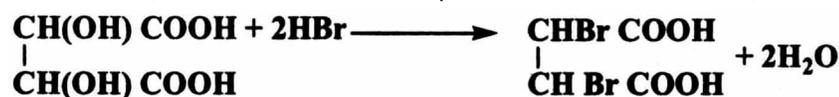
(iii) प्रबल ऑक्सीकारक पदार्थ टार्टरिक अम्ल को आक्सैलिक अम्ल में ऑक्सीकृत कर देता है।



(च) सल्फ्यूरिक अम्ल की अभिक्रिया सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किए जाने पर यह CO , CO_2 व H_2O में अपघटित हो जाता है और सल्फ्यूरिक अम्ल SO_2 में अपचयित हो जाता है।



(छ) HBr से - यह HBr से क्रिया करके डाइब्रोमोसक्सिनिक अम्ल देता है।

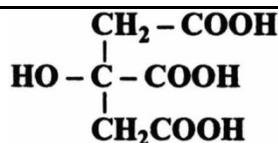


α, α' -डाइब्रोमोसक्सिनिक अम्ल

उपयोग :

टार्टरिक अम्ल का मुख्य उपयोग रजत दर्पण बनाने में, रंगाई छपाई में, ठण्डे पेय पदार्थों के बनाने में, बैकिंग पाउडर बनाने में, औषधियों के रूप में तथा फैलिंग विलयन बनाने में किया जाता है।

11.8 सिट्रिक अम्ल - हाइड्रॉक्सी ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल



2- हाइड्रॉक्सीप्रोपेन - 1,2,3 - ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल

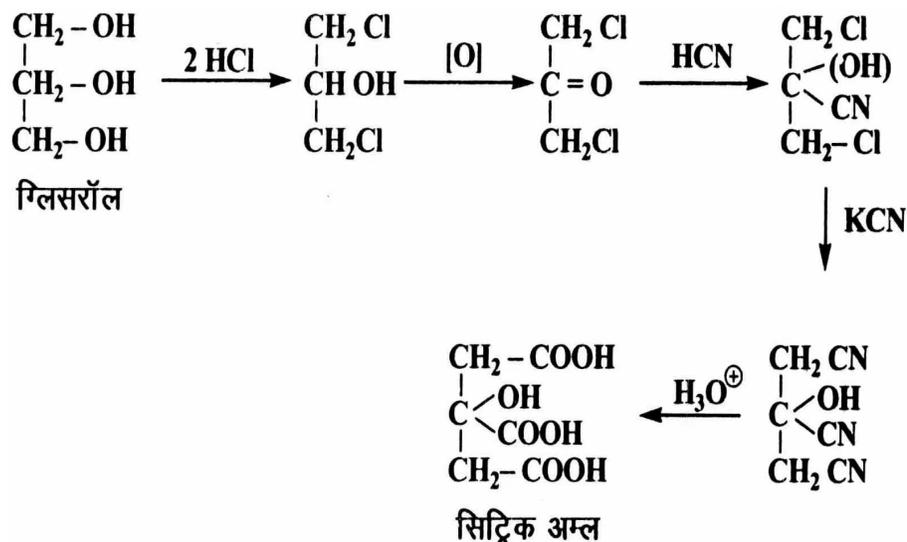
यह हाइड्रॉक्सी ट्राइकार्बोक्सिलिक वर्ग का अम्ल है जो प्राकृतिक रूप में फलों, नींबू, सन्तरा, मौसमी आदि में पाया जाता है। कच्चे फलों में इसकी मात्रा अधिक पायी जाती है।

इसकी कुछ मात्रा दूध एवं पनीर में भी पायी जाती है । सर्वप्रथम इसे नींबू (Citrus) से प्राप्त किया गया था इसलिए इसका यह नाम पड़ा है । नींबू के रस में सिट्रिक अम्ल लगभग 6-10% तक होता है ।

11.8.1 सिट्रिक अम्ल का विचरन (Preparation of Citric acid)

(क) ग्लिसरॉल में -

ग्लिसरॉल में सिट्रिक अम्ल बनाने की विधि, इसकी संश्लेषण विधि है जिसमें सिट्रिक अम्ल को निम्न पदों में प्राप्त करते हैं ।



(ख) नींबू के रस से -

नींबू के रस को निकालकर गर्म करते हैं जिससे प्रोटीन स्कंदित हो जाता है । स्कंदित प्रोटीन को छानकर चूने के पानी की सहायता से उदासीन करते हैं जिससे सिट्रिक अम्ल कैल्सियम सिट्रेट के रूप में अवक्षेपित हो जाता है । इसे पृथक करके तनु H_2SO_4 की परिकलित मात्रा से अपघटन करते हैं जिससे सिट्रिक अम्ल मुक्त हो जाता है और कैल्सियम सल्फेट का अवक्षेप प्राप्त होता है। अवक्षेप को छानकर छनित का वाष्पन द्वारा सान्द्रण करके क्रिस्टलीकरण करते हैं जिससे सिट्रिक अम्ल के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं ।

(ग) शीरे से -

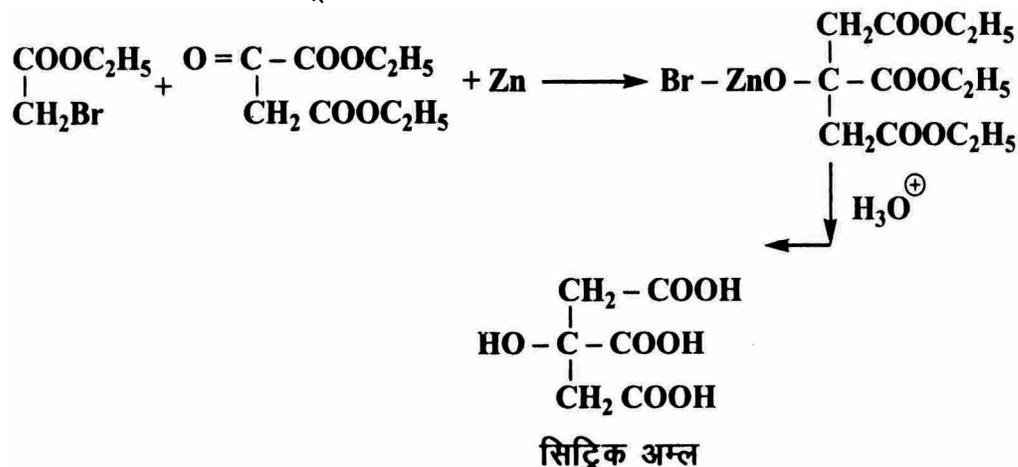
चीनी उद्योगों में चीनी के क्रिस्टल पृथक करने के पश्चात् शेष मातृ द्रव को शीरा कहते हैं जिसमें ग्लूकोस, फ्रक्टोस व स्यूक्रोस होता है । इसको तनु करके वायु की उपस्थिति में सिट्रोमाइसीज फिफेरियनस बैक्टीरिया द्वारा $30-35^\circ\text{C}$ ताप पर किण्वन कराया जाता है । किण्वन की प्रक्रिया लगभग 7-10 दिन में पूरी हो जाती है जिसमें सिट्रिक अम्ल बनता है । सिट्रिक अम्ल को चूने के पानी की सहायता से कैल्सियम लवण के रूप में पृथक करके उसका तनु H_2SO_4 की परिकलित मात्रा से अपघटन द्वारा सिट्रिक अम्ल को मुक्त कर लेते हैं । इससे कैल्सियम सल्फेट के अवक्षेप को छानकर छनित का वाष्पन द्वारा सान्द्रण करके

क्रिस्टलीकरण द्वारा सिट्रिक अम्ल के क्रिस्टल प्राप्त करते हैं। इस विधि द्वारा भी आजकल सिट्रिक अम्ल को औद्योगिक स्तरपर बनाते हैं।



(घ) रिफॉर्मेट्स्की अभिक्रिया-लॉरेन्स संश्लेषण

लॉरेन्स ने रिफॉर्मेट्स्की अभिक्रिया का उपयोग करते हुये एथिल ब्रोमोऐसीट एवं आक्सेलोऐसीटिक एस्टर की ईथर में जिंक की उपस्थिति में क्रिया करवाकर सिट्रिक अम्ल प्राप्त किया था यह निम्न पदों में पूरी होती है।



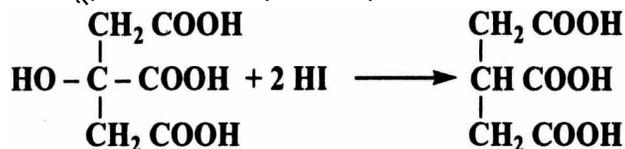
भौतिक गुण :

सिट्रिक अम्ल जल के एक अणु के साथ क्रिस्टलीकृत हो जाता है। इसका गलनांक 101°C है। सिट्रिक अम्ल 130°C पर एक जल के अणु को त्याग देता है, निर्जल अम्ल का गलनांक 153°C होता है। यह जल एवं एल्कोहॉल में शीघ्रता से विलेय हो जाता है परन्तु ईथर में कठिनाई से घुलता है।

11.8.2 सिट्रिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of citric acid)

(क) अपचयन (HI के साथ)

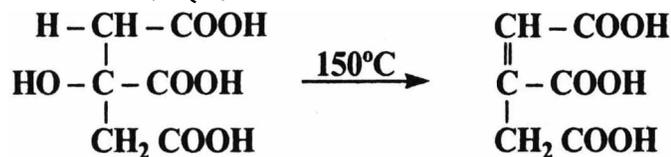
सिट्रिक अम्ल का HI द्वारा अपचयन करने पर ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है यहाँ हाइड्रॉक्सिल समूह का अपचयन हो जाता है।



प्रोपेन 1,2,3-ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल

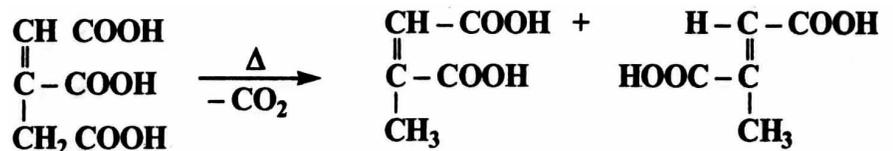
(ख) ताप का प्रभाव

सिट्रिक अम्ल को α -हाइड्रॉक्सी अम्ल तथा β -हाइड्रॉक्सी अम्लों का संयोग है । इसे गरम करने पर (150°C) पर 150°C ताप पर β -हाइड्रॉक्सी अम्ल की तरह जल का अणु त्याग ऐकोनितिक अम्ल बनाता है ।



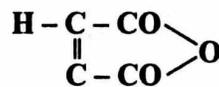
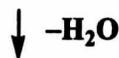
ऐकोनितिक अम्ल

150°C अधिक ताप पर गरम करने पर यह विभिन्न यौगिकों का मिश्रण देता है ।



सिट्रेकोनिक अम्ल
↓ (समपक्ष)

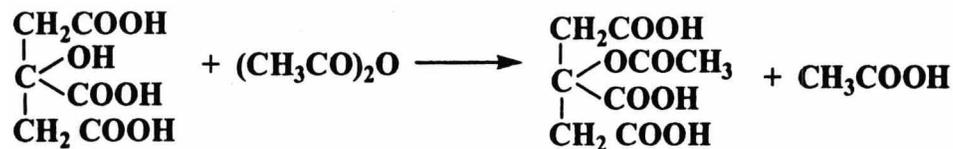
मीसेकोनिक अम्ल
(विपक्ष)



सिट्रेकोनिक अम्ल
ऐनहाइड्राइड

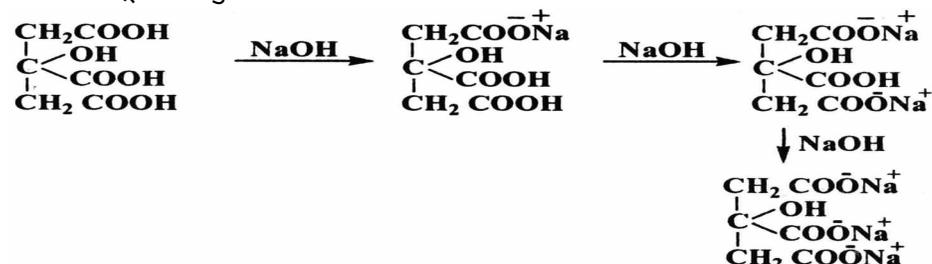
(ग) ऐसीटिलीकरण

सिट्रिक अम्ल ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया करके मोनोऐसीटिल यौगिक बनाता है जिससे इसके अणु में एक -OH समूह की पुष्टि होती है ।



(घ) लवणों का बनना

यह क्षारों के साथ निम्न तीन प्रकार के लवण बनाता है जिससे इसके अणु में तीन कार्बोक्सिलिक समूहों की पुष्टि होती है ।



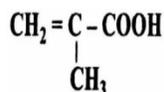
11.9 असंतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल (Unsaturated monocarboxylic acid)

इस वर्ग में वे कार्बोक्सिलिक अम्ल आते हैं जिनमें हाइड्रोकार्बन श्रृंखला में बहुबन्ध विद्यमान हो ।

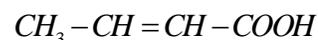
उदाहरणार्थ,



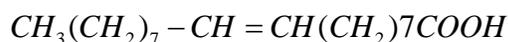
प्रोपीनोइक अम्ल
(ऐक्रिलिक अम्ल)



2-मेथिल प्रोपीनोइक अम्ल
(मेथैक्रिलिक अम्ल)



ब्यूट-2-ईनोइक अम्ल



ओलीइक अम्ल (तेल तथा वसाओं का प्रमुख अवयव)

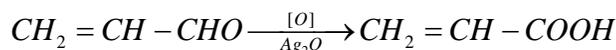


प्रोपाइनोइक अम्ल

11.9.1 असंतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल का विरचन (Preparation of unsaturated monocarboxylic acids)

(क) असंतृप्त ऐल्डिहाइडों से - ये α, β -असंतृप्त ऐल्डिहाइड ऑक्सीकृत होकर α, β -असंतृप्त कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं ।

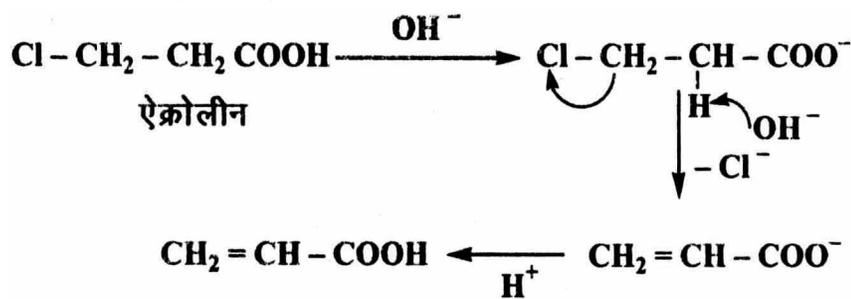
उदाहरणार्थ,



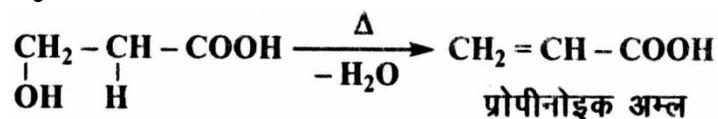
ऐक्रोलीन

ऐक्रिलिक अम्ल

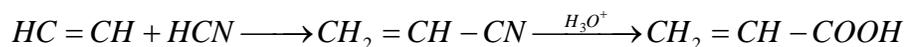
(ख) हैलो अम्लों से - β -हैलो अम्लों का क्षार द्वारा विहाइड्रोहैलोजनीकरण करने पर α, β -असंतृप्त अम्ल बनते हैं । उदाहरणार्थ,



(ग) हाइड्रॉक्सी अम्लों से - गरम करने पर β -हाइड्रॉक्सी अम्लों की निर्जलन हो जाता है और α, β -असंतृप्त अम्ल बनते हैं । उदाहरणार्थ,

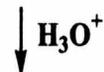


(घ) ऐसीटिलीन से - ऐसीटिलीनों से वाइनिल साइनाइड बनाकर उनका जल अपघटन करवाने से असंतृप्त अम्ल बनते हैं। उदाहरणार्थ,



प्रोपीनोइक अम्ल

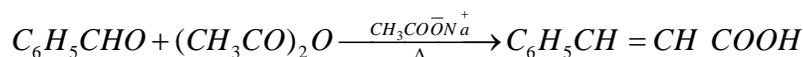
(च) ग्रिन्यार अभिक्रिया द्वारा - असंतृप्त हैलाइडों के ग्रिन्यार अभिकर्मकों द्वारा भी असंतृप्त अम्लों को बनाया जा सकता है। उदाहरणार्थ,



प्रोपीनोइक अम्ल

(छ) पर्किन अभिक्रिया द्वारा - पर्किन अभिक्रिया द्वारा असंतृप्त ऐरोमैटिक अम्लों का निर्माण होता है।

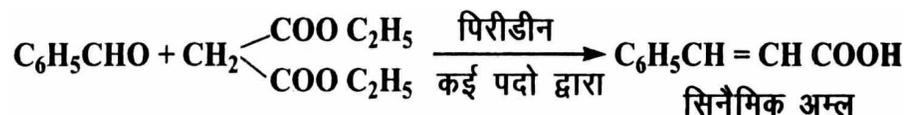
उदाहरणार्थ,



बैन्जैल्डहाइड

सिनैमिक अम्ल

(ज) नोवेनैजेल अभिक्रिया द्वारा - इस अभिक्रिया द्वारा ऐलिफैटिक या ऐरोमैटिक किसी भी असंतृप्त अम्ल को बनाया जा सकता है। उदाहरणार्थ,

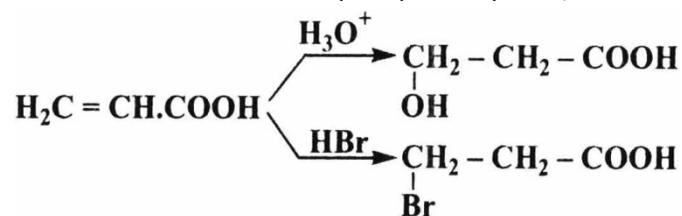


सिनैमिक अम्ल

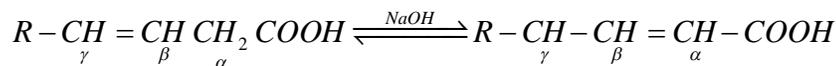
11.9.2 असंतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of Unsaturated monocarboxylic acid)

असंतृप्त मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल में असंतृप्त और एक कार्बोक्सिलिक समूह विद्यमान है, अतः ये दोनों की अभिलाक्षणिक अभिक्रियाओं के साथ विभिन्न अभिक्रियाएँ भी सम्पन्न करते हैं।

(क) योगात्मक अभिक्रियाएँ - α, β -असंतृप्त अम्लों में C=C के संयुग्मन में C=O होने के कारण इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ कम तीव्रता से सम्पन्न होती हैं और इनमें मार्कोनीकोफ नियम के विपरीत दिशा में योग होता है। उदाहरणार्थ,



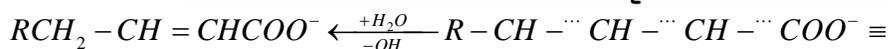
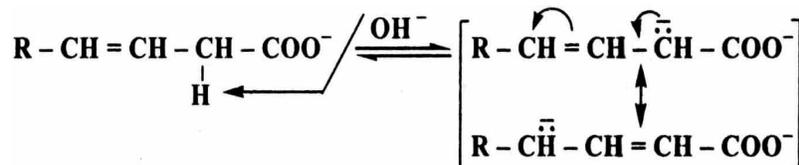
(ख) **द्विबन्ध विस्थापन** - जब किसी α, β या β, γ असंतृप्त अम्ल को क्षार के साथ गरम करते हैं तो दोनों का साम्य मिश्रण प्राप्त होता है जिसमें α, β असंतृप्त अम्ल की मात्रा अधिक होती है, अतः



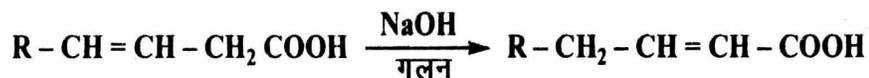
अल्प मात्रा

अधिक मात्रा

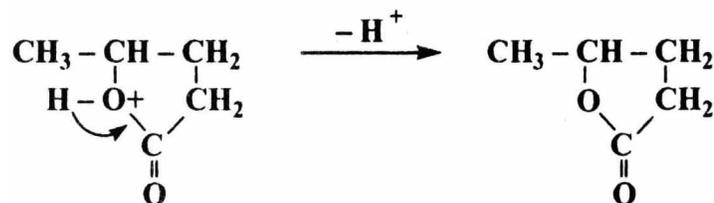
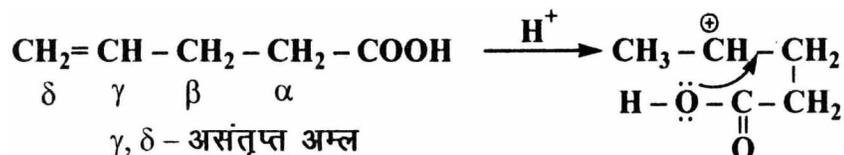
इस समावयवीकरण की क्रियाविधि निम्न प्रकार की मानी गई है -



यदि असंतृप्त अम्लों को तीव्र परिस्थितियों में NaOH के साथ गलाया जाए तो वे विघटित होकर दो कार्बोक्सिलिक अम्लों का मिश्रण बनाते हैं। उदाहरणार्थ,



(ग) **लैक्टोन निर्माण** - α, β असंतृप्त अम्लों के अतिरिक्त अन्य सभी असंतृप्त अम्ल, अम्लीय माध्यम में लैक्टोनों का निर्माण करते हैं। उदाहरणार्थ,



γ - लैक्टोन

यदि लैक्टोन बनने में 5 या 6 सदस्यों की वलय बन रही है तो अभिक्रिया अधिक तीव्रता से होगी।

बोध प्रश्न (4) क्या होता है जब α, β या β, γ असंतृप्त अम्ल को, क्षारीय के साथ गरम किया जाता है।

(5) क्या होता है जब γ या δ असंतृप्त अम्लों को अम्ल की उपस्थिति गर्म किया जाता है |

11.10 डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल (Dicarboxylic acids)

द्विधरणीय अम्ल, जिनमें दो कार्बोक्सिलिक अम्ल (-COOH) उपस्थित होते हैं, डाइकार्बोक्सिलिक (द्विधरणीय अम्ल) कहलाते हैं। डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल संतृप्त और असंतृप्त दोनों प्रकार के होते हैं।

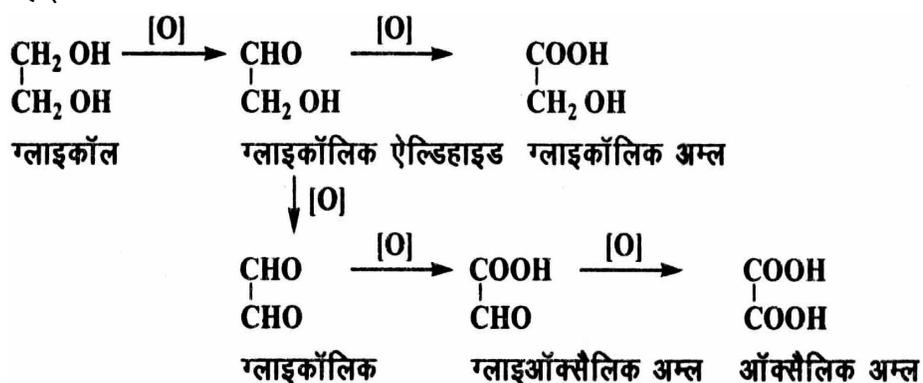
एलिफैटिक संतृप्त डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n}(COOH)_2$ या $(CH_2)_n(COOH)_2$ होता है। साधारणतया संतृप्त डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों को उनके रूढ़ नाम से ही जाना जाता है। IUPAC में इन्हें एल्केन डाइऑइक अम्ल कहते हैं। सारणी संख्या 11.4 में कुछ संतृप्त डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, उनके रूढ़ तथा IUPAC नाम दिए गए हैं।

सारणी 11.4

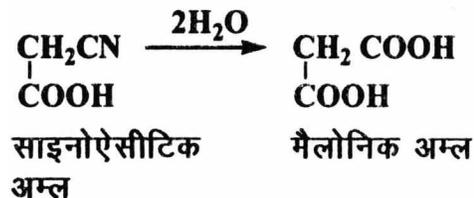
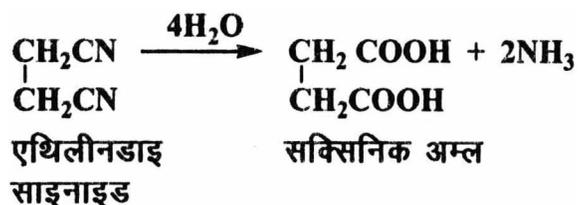
संरचना सूत्र	रूढ़ का नाम	IUPAC नाम
$HOOC-COOH$	ऑक्सेलिक अम्ल	एथेन डाइऑइक अम्ल
$CH_2-(COOH)_2$	मैलोनिक अम्ल	प्रोपेन-1,3- डाइऑइक अम्ल
$(CH_2)_2-(COOH)_2$	सक्सिनिक अम्ल	ब्यूटेन-1,4-डाइऑइक अम्ल
$(CH_2)_3-(COOH)_2$	ग्लूटैरिक अम्ल	पेंटेन-1,5- डाइऑइक अम्ल
$(CH_2)_4-(COOH)_2$	एडिपिक अम्ल	हेक्सेन-1,6-डाइऑइकअम्ल
$(CH_2)_5-(COOH)_2$	पिमोलिक अम्ल	हेप्टेन-1,7- डाइऑइकअम्ल

11.10.1 डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों का विरचन (Preparation of dicarboxylic acid)

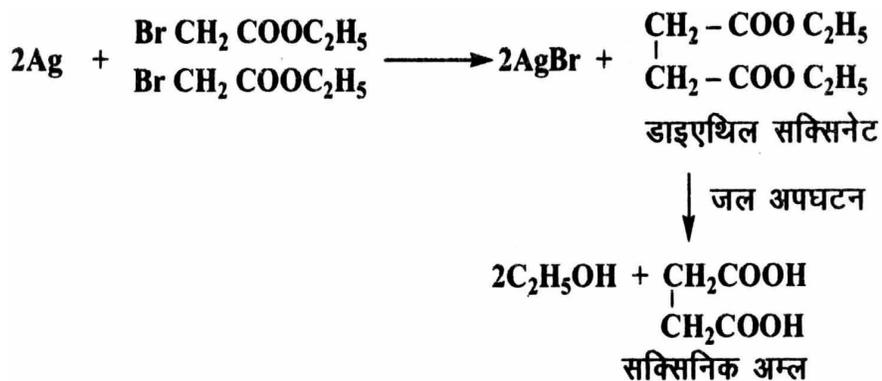
(क) डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल या हाइड्रॉक्सी ऐलिडहाइड या हाइड्रॉक्सी अम्ल या डाइऐलिडहाइड या ऐलिडहाइड अम्ल के ऑक्सीकरण से -



(ख) डाइसाइनाइडों या सायनों अम्लों के जल अपघटन से



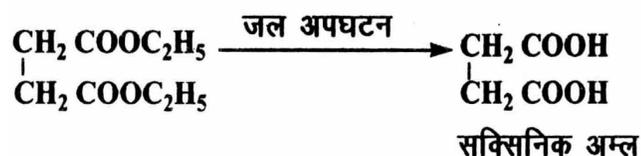
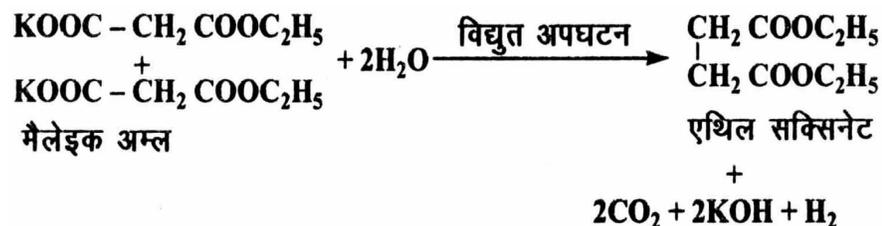
(ग) हैलोजन प्रतिस्थापी मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल एस्टरों की Zn या Ag के साथ अभिक्रिया से-



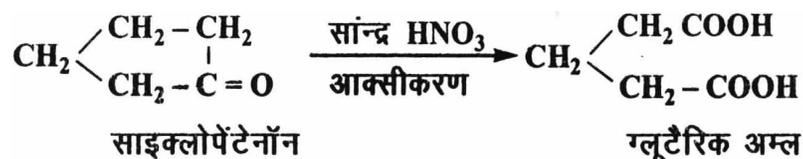
(घ) असंतृप्त डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के अपचयन से -



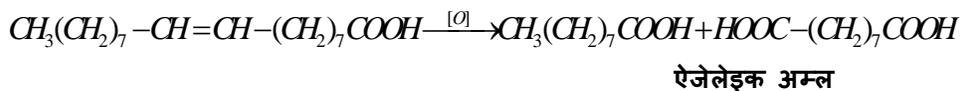
(च) डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के पोटेशियम ऐल्किल एस्टरों का विद्युत अपघटन करने पर - क्रम ब्राउन वाक विधि (Crum Brown Walker Method) -



(छ) चक्रिय कीटोन के ऑक्सीकरण से -

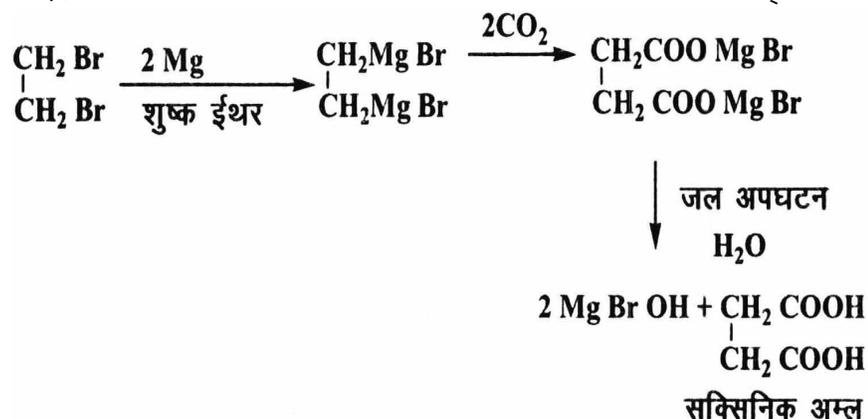


(ज) उच्च असंतृप्त मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के ऑक्सीकरण से -



ऑक्सीकरण के रूप में प्रबल ऑक्सीकारक जैसे सान्द्र HNO₃, अम्लीय KMNO₄ आदि प्रयुक्त होते हैं ।

(झ) डाइहैलोऐल्केन के ग्रीन्यार अभिकर्मक की CO₂ के साथ अभिक्रिया द्वारा -

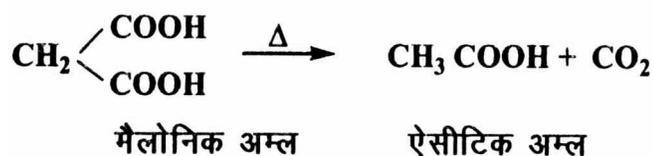
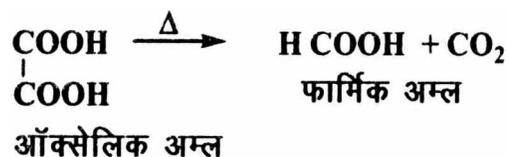


11.10.2 डाइ कार्बोक्सिलिक अम्लों पर ताप एवं निर्जलीकारक अभिकर्मक का प्रभाव :

(Effect of heat & dehydrating agents)

डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों को गरम करने पर बनने वाला उत्पाद दोनों कार्बोक्सिलिक समूहों की सापेक्ष स्थितियों पर निर्भर करता है ।

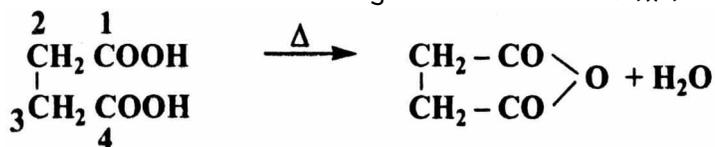
(क) वे डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल जिनमें दोनों -COOH समूह एक ही कार्बन परमाणु पर जुड़े होते हैं, ये गर्म करने पर एक अणु कार्बन डाइऑक्साइड का त्याग कर, मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं, उदाहरणार्थ, ऑक्सैलिक अम्ल से फार्मिक अम्ल और मैलोनिक अम्ल से ऐसीटिक अम्ल बनता है ।



(ख) अन्य डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल ब्लाक नियम के अनुसार अपघटित होते हैं ।

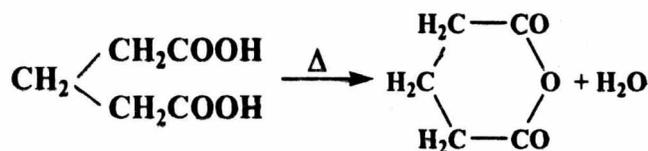
ब्लॉक का नियम - एक डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल को सीधे 300° से पर आसवन करने पर या ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ 300° से पर आसवन करने पर चक्रीय ऐनहाइड्राइड अथवा चक्रीय कीटोन बनते हैं जो दोनों कार्बोक्सिलिक अम्लों की आपेक्षिक स्थितियों पर निर्भर करता है। 1,4- तथा 1,5- डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों से चक्रीय ऐनहाइड्राइड और 1,6- तथा 1,7- डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों से चक्रीय कीटोन बनते हैं।

(i) 1,4- तथा 1,5- डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल अकेले गर्म करने या ऐसीटिन ऐनहाइड्राइड के साथ आसवित करने पर जल का एक अणु त्यागकर चक्रीय ऐनहाइड्राइड बनाते हैं।



साक्सिनिक अम्ल

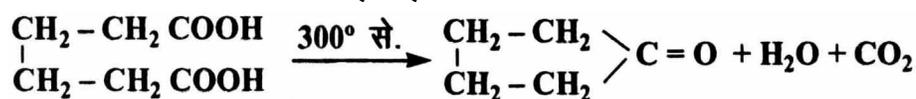
सक्सिनिक ऐनहाइड्राइड



ग्लूटैरिक अम्ल

ग्लूटैरिक ऐनहाइड्राइड

(ii) 1,6- अथवा 1,7- डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों को ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ 300° से पर गर्म करने पर चक्रीय कीटोन प्राप्त होते हैं।



साइक्लोपेंटेनॉन

11.11 सारांश

- कार्बोक्सिलिक अम्लों में, ऐल्किल समूह के एक या अधिक H-परमाणुओं का हैलोजन, हाइड्रॉक्सी समूह द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है।
- रूढ़ पद्धति में α, β, γ तथा δ उपयोग किया जाता है।
- α -स्थिति पर हैलोजन का प्रतिस्थान प्रायः हैल व्होलार्ड-जालिंस्की अभिक्रिया द्वारा किया जाता है।
- β -हैलो अम्ल क्षारों के साथ क्रिया करके α, β असंतृप्त तथा β -हाइड्रॉक्सी अम्ल का मिश्रण बनाते हैं तथा देर तक गरम करने पर β -हाइड्रॉक्सी अम्ल भी α, β असंतृप्त अम्ल बनाते हैं।
- γ -हैलो अम्ल जलीय क्षार के साथ गरम करने पर γ -लैक्टोन बनाते हैं।
- β -हाइड्रॉक्सी अम्ल प्रायः रिफॉमाट्स्की अभिक्रिया द्वारा बनाये जाते हैं।

- हाइड्रॉक्सी अम्लों के गरम करने पर बनने वाला उत्पाद हाइड्रॉक्सिल तथा कार्बोक्सिल समूह की सापेक्ष स्थितियों पर निर्भर करता है। α -हाइड्रॉक्सी अम्लों को गरम करने पर छः सदस्यीय वलय के लैक्टोइड बनाते हैं।
- β -हाइड्रॉक्सी अम्लों को गरम करने पर मुख्यतः α, β असंतृप्त अम्ल बनते हैं और जल का अणु निष्कासित होता है।
- γ -तथा δ -हाइड्रॉक्सी अम्ल को गरम करने पर उनके एक ही अणु से हाइड्रॉक्सिल तथा कार्बोक्सिल समूह से निर्जलीकरण द्वारा चक्रीय एस्टर बनते हैं। γ -हाइड्रॉक्सी अम्ल से पाँच सदस्यीय γ -लैक्टोन तथा δ -हाइड्रॉक्सी अम्ल δ -लैक्टोन बनते हैं।
- सिट्रिक अम्ल का प्रयोग बेनेडिक्ट विलयन बनाने, प्लास्टिक विलायक, मिठाई, आचार, मुरब्बे आदि में रक्षक के रूप तथा विभिन्न औषधियों के बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।
- डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, जिनमें दो कार्बोक्सिलिक समूह उपस्थित होते हैं, यह डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल संतृप्त और असंतृप्त दोनों प्रकार के होते हैं। इन्हें IUPAC में एल्केन डाइओइक अम्ल कहते हैं।

11.12 शब्दावली (Glossary)

रोशले लवण (Rochelle Salt)	→ यह सोडियम पोटेशियम टार्टरेट कालवण है।
आर्द्रताग्राही (Deliquescent)	→ वायुमण्डल की नमी को अवशोषितकरता है।
फेंटन अभिकर्मक (Fentonreagent)	→ यह H_2O_2 और फेरस सल्फेट काविलयन

11.13 संदर्भ ग्रन्थ

1. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री मॉरिसन एण्ड बॉयड - प्रिंटिस हॉल ऑफ इण्डिया नई दिल्ली
2. ऑर्गेनिक कैमिस्ट्री:आई.एल फिनार, वॉल्यूम I- पीयरसन एजुकेशन, दिल्ली

11.14 बोध प्रश्नों के उत्तर

- (1) (i) हाइड्रॉक्सी इथेनॉइक अम्ल
(ii) 2-हाइड्रॉक्सी प्रोपेनॉइक अम्ल
(iii) 3-हाइड्रॉक्सी प्रोपेनॉइक अम्ल
(iv) 2-हाइड्रॉक्सी ब्यूटेनॉइक अम्ल
(v) 2-हाइड्रॉक्सी ब्यूटेन 1,4 डाइओइक अम्ल
- (2) (i) α -हाइड्रॉक्सी अम्ल को गर्म करने पर लैक्टोइड बनते हैं।
(ii) β -हाइड्रॉक्सी अम्ल को गर्म करने पर असंतृप्त अम्ल बनते हैं।
(iii) γ तथा δ हाइड्रॉक्सी अम्ल को गर्म करने पर लैक्टोन बनते हैं।
- (3) टार्टरिक अम्ल में 2 समान असममित कार्बन परमाणु होते हैं। अतः चार समावयवी d या (+)टार्टरिक अम्लद्व I-या (-)टार्टरिक अम्ल, मीसो-टार्टरिक अम्ल तथा dI-या (\pm)- टार्टरिक अम्ल प्रदर्शित करते हैं।

इकाई - 12 कार्बोक्सिलिक अम्ल-III (अम्ल व्युत्पन्न) (Carboxylic Acid-III Acid derivatives)

इकाई की रूपरेखा

- 12.0 उद्देश्य
- 12.1 प्रस्तावना
- 12.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो की संरचना
- 12.3 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो का नामकरण
- 12.4 ऐसिल व्युत्पन्नो का आपेक्षिक स्थायित्व
- 12.5 कार्बोक्सिलिक व्युत्पन्नो के भौतिक गुणधर्म
- 12.6 अम्ल व्युत्पन्नो का नाभिक स्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन द्वारा अन्तःपरिवर्तन
- 12.7 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो का विरचन एवं रासायनिक अभिक्रियाएँ
 - 12.7.1 ऐसीटिल क्लोराइड
 - 12.7.2 ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड
 - 12.7.3 ऐसीटेमाइड
 - 12.7.4 एस्टर
- 12.8 एस्टरीकरण एवं अम्लीय व क्षारीय जल-अपघटन की क्रियाविधि
 - 12.8.1 एस्टरीकरण की क्रियाविधि
 - 12.8.2 एस्टर का जल अपघटन
 - 12.8.3 अम्ल उत्प्रेरित एस्टर जल अपघटन
 - 12.8.4 क्षार उत्प्रेरित एस्टर जल अपघटन
- 12.9 सारांश
- 12.10 शब्दावली
- 12.11 संदर्भ ग्रन्थ
- 12.12 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 12.13 अभ्यासार्थ प्रश्न

2.0 उद्देश्य (Objective)

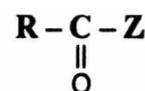
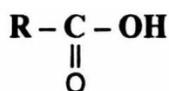
इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको कार्बोक्सिलिक अम्ल के व्युत्पन्नो की निम्न जानकारी प्राप्त हो जाएगी ।

- अम्ल क्लोराइड, एस्टर, ऐमाइड एवं अम्ल ऐनहाइड्राइड की संरचना एवं नामकरण
- ऐसिल व्युत्पन्नो का आपेक्षिक स्थायित्व
- भौतिक गुणधर्म
- अम्ल व्युत्पन्नो का नाभिक स्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन द्वारा अन्तःपरिवर्तन
- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नो का विरचन

- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों की रासायनिक अभिक्रियाएँ, एस्टरीकरण एवं जल अपघटन (अम्ल एवं क्षार) की क्रियाविधि

12.1 प्रस्तावना (Introduction)

वे कार्बनिक यौगिक जो कार्बोक्सिलिक अम्लों में कार्बोक्सिलिक समूह के -OH को किसी अन्य समूह जैसे -Cl, -OR, -OCOR, -NH₂ आदि से विस्थापित होने पर प्राप्त होते हैं उन्हें कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न कहते हैं। अम्ल व्युत्पन्नों का जल अपघटन करने पर पुनः मूल कार्बोक्सिलिक अम्ल मिलते हैं।

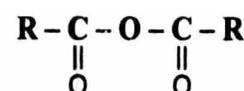
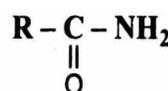
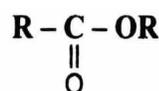


कार्बोक्सिलिक अम्ल

कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न

जहाँ Z = -Cl, -NH₂, -OR, -OCOR आदि

उदाहरणार्थ



ऐसिड क्लोराइड

एस्टर

ऐमाइड

ऐसिड ऐनहाइड्राइड

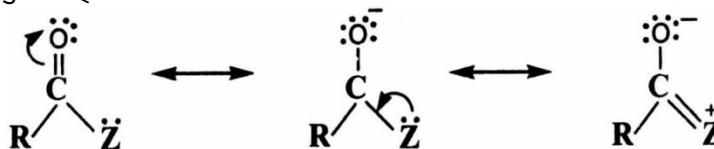


इस प्रकार सभी कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों में ऐसिल समूह पाया जाता है। जनक अम्ल की प्रकृति के आधार पर व्युत्पन्न ऐलिफैटिक या एरोमैटिक प्रतिस्थापित हो सकते हैं।

12.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों की संरचना (Structure of carboxylic acid derivatives)

ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल की भाँति कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों में कार्बोनिल समूह पर बंधों की समतलीय व्यवस्था (Planar arrangement) होता है।

ऐसिल क्लोराइड, ऐन्हाइड्राइड, एस्टर और ऐमाइडों में ऐसिल समूह (R-C=O) से जुड़े परमाणु पर अबंधित इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं। ये अबंधित इलेक्ट्रॉन युग्म कार्बोनिल समूह के π-तंत्र से अन्तःक्रिया कर लेते हैं अतः इनका अस्थानीकरण (delocalisation) हो जाता है। जिसे हम अनुनाद द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं।

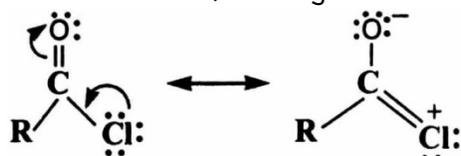


प्रतिस्थापी समूह Z कार्बोनिल समूह को स्थायित्व प्रदान करता है और इसके इलेक्ट्रॉन स्नेही गुण को कम कर देता है। (Z) पर उपस्थित अबंधित इलेक्ट्रॉन युग्म का अनुनाद के

द्वारा अस्थानीकरण प्रतिस्थापी (Z) की इलेक्ट्रॉन प्रदान करने की प्रवृत्ति पर निर्भर करता है। Z की विद्युतऋणता कम होने पर इनकी कार्बोनिल समूह को इलेक्ट्रॉन देने की प्रवृत्ति बढ़ती है और इसका स्थायित्व प्रदान करने का प्रभाव (stabilizing effect) बढ़ता है।

(क) ऐसिल क्लोराइड की संरचना

विभिन्न अम्ल व्युत्पन्नो में ऐसिल क्लोराइड में अनुनाद स्थायित्व सबसे कम है।

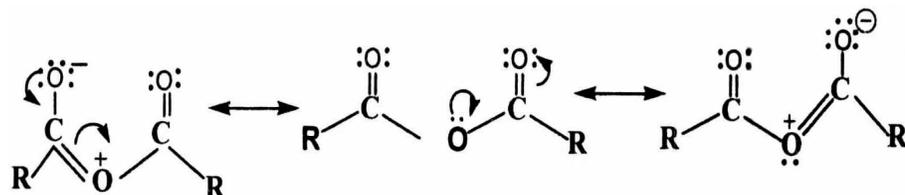


(ऐसिल क्लोराइड में दुर्बल अनुनाद स्थायित्व)

इसका कारण Cl की उच्च विद्युतऋणता है। Cl परमाणु के 3p-कक्षको और कार्बोनिल समूह के π कक्षको में अतिव्यापन बहुत कम हो पाता है। इस कारण Cl-परमाणु के अबंधित इलेक्ट्रॉनों का कार्बोनिल समूह के π -तंत्र में अस्थानीकरण बहुत कम हो पाता है। इसी कारण से अन्य अम्ल व्युत्पन्नो की अपेक्षा ऐसिल क्लोराइड के कार्बोनिल समूह पर नाभिक स्नेही आक्रमण अपेक्षाकृत सुगमता से हो जाता है अर्थात् ऐसिल क्लोराइड की क्रियाशीलता अधिकतम है।

(ख) अम्ल ऐन्हाइड्राइड की संरचना

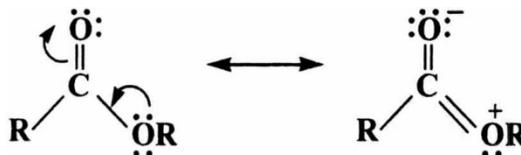
ऐसिल क्लोराइडों की अपेक्षा अम्ल ऐन्हाइड्राइड में इलेक्ट्रॉनों के अधिक स्थानीकरण के कारण स्थायित्व अधिक है। अनुनाद में अम्ल ऐन्हाइड्राइड के दोनों कार्बोनिल समूह काम में आते हैं।



(ऐसिल हैलाइड की अपेक्षा अधिक स्थायित्व)

(ग) एस्टर की संरचना

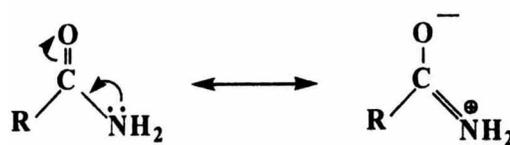
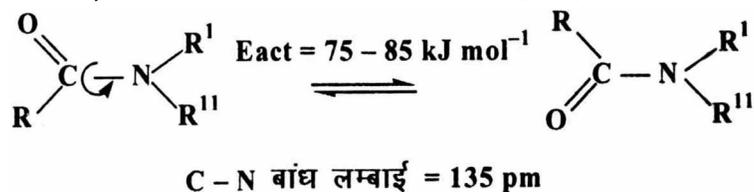
एस्टर का कार्बोनिल समूह ऐन्हाइड्राइड की अपेक्षा अधिक स्थायित्व ग्रहण करता है, चूँकि ऐन्हाइड्राइड में दोनों कार्बोनिल समूहों में ऑक्सीजन के इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करने की प्रतिस्पर्धा होती है। अतः ऐन्हाइड्राइड के दो कार्बोनिल समूह एस्टर के एक कार्बोनिल समूह की अपेक्षा कम स्थायित्व ग्रहण करते हैं।



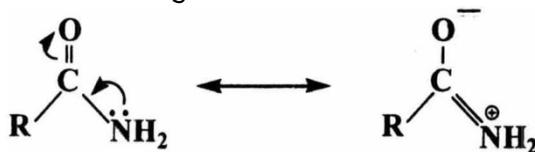
(ऐन्हाइड्राइड की अपेक्षा अधिक स्थायी)

(घ) ऐमाइड की संरचना

ऐमाइड, एस्टर की अपेक्षा अधिक स्थायी है क्योंकि N-परमाणु की विद्युतऋणता ऑक्सीजन से कम होने के कारण NH_2 समूह -OR समूह की अपेक्षा अच्छा इलेक्ट्रॉन युग्म को अधिक सरलता से प्रदान कर देता है। अतः ऐमाइड में अनुनाद के द्वारा स्थायित्व प्रदान करता है और संरचना को भी प्रभावित करता है। अमोनिया में बंध पिरैमिडी व्यवस्था में होते हैं। जबकि ऐमाइड में N पर उपस्थित बंध समतलीय होते हैं।



ऐमाइड में एकल बंध की उच्च घूर्णन ऊर्जा से पता चलता है कि इसमें महत्वपूर्ण द्विबंध गुण है जैसा कि ऐमाइड के अनुनाद से प्रदर्शित होता है।



12.3 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों का नामकरण (Nomenclature of Carboxylic acid derivatives)

कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों में ऐसिल समूह ($\text{RCO}-$) मूल रूप से पाया जाता है तथा विभिन्न अम्ल व्युत्पन्नों में भिन्न-भिन्न समूह जुड़े होते हैं, इनका नामकरण रूढ़ पद्धति या IUPAC पद्धति में जनक कार्बोक्सिलिक अम्ल के अनुसार निम्न प्रकार से किया जाता है।

ऐसिल क्लोराइड : जनक अम्ल के नाम के अन्त में ईक अम्ल के स्थान पर इलक्लोराइड(-yl chloride) लगाते हैं।

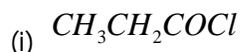
ऐसिड ऐनहाइड्राइड- : इसके नामकरण में जनक अम्ल के नाम के अन्त में अम्ल के स्थान पर ऐनहाइड्राइड लिखते हैं।

ऐमाइड : इनके नामकरण में जनक अम्ल के नाम के अन्त में रूढ़ पद्धति में इक अम्ल (ic acid) एवं IUPAC में ऑइक अन्त (Oic acid) के स्थान पर ऐमाइड (amide) लगाते हैं।

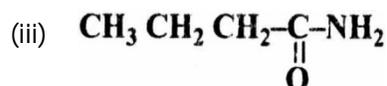
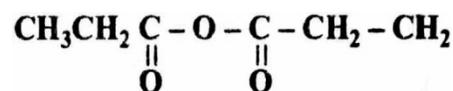
एस्टर : इनके नामकरण में जनक अम्ल के नाम के पहिले एल्किल या फेनिल समूह का नाम लिखकर नाम के अन्त में इक अम्ल (ic acid) के स्थान पर ऐट (ate) लगाते हैं

	रूढ पद्धति	IUPAC पद्धति
CH_3COCl	ऐसीटिल क्लोराइड	एथेनॉयल क्लोराइड
C_6H_5COCl	बेन्जॉयल क्लोराइड	बेन्जॉयल क्लोराइड
$CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$	ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड	एथेनोइक ऐनहाइड्राइड
$CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH_2$	ऐसीटैमाइड	एथेनोमाइड
$C_6H_5 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH_2$	बैन्जेमाइड	बैन्जेमाइड
$CH_3COOC_2H_5$	एथिल ऐसीटेट	एथिल एथेनोएट
$C_6H_5COOC_2H_5$	एथिल बेन्जोएट	एथिल बेन्जोएट

बोध प्रश्न 1 निम्न के IUPAC नाम लिखिए -

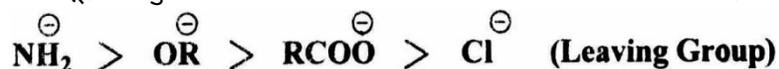


(ii)

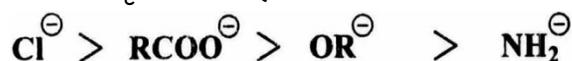


12.4 ऐसिल व्युत्पन्नो का आपेक्षिक स्थायित्व (Relative stability of acyl derivatives)

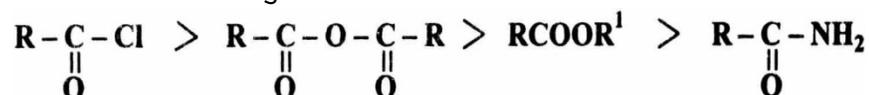
ऐसिल व्युत्पन्नो में उपस्थित $C = O$ समूह इनकी क्रियाशीलता को प्रभावित करता है। $C = O$ समूह के कारण नाभिक स्नेही अभिक्रिया आसानी से देते हैं और इनमें α -हाइड्रोजन सक्रिय हो जाता है। विभिन्न ऐसिल व्युत्पन्नो में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया की गति अर्थात् यौगिक का स्थायित्व उनमें $C=O$ समूह से जुड़े हुए प्रतिस्थापी (Z) की क्षारकता पर निर्भर करता है। प्रतिस्थापी-Z जितना दुर्बल क्षारक होगा वह उतना ही अच्छा अवशिष्टकारी समूह (Leaving group) होगा। ऐसिड क्लोराइड, ऐसिड ऐनहाइड्राइड, एस्टर एवं ऐमाइड में क्रमशः क्षारक Cl^- , $RCOO^-$, RO^- एवं NH_2^- क्षारकता के बढ़ते क्रम में है। इस प्रकार ऐसिल व्युत्पन्नो में ऐसिल समूह से जुड़े प्रतिस्थापी Z की क्षारकता का क्रम निम्न प्रकार होगा।



अतः इनकी अवशिष्टकारी प्रवृत्ति निम्न होगी -

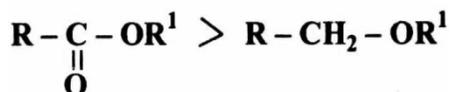
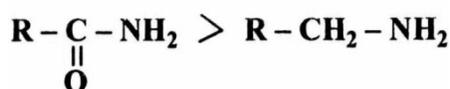
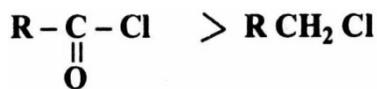


अतः विभिन्न ऐसिल व्युपन्नों की क्रियाशीलता का क्रम निम्न होगा ।



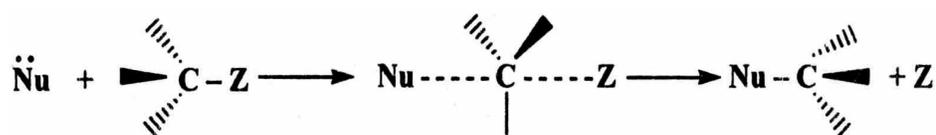
कार्बोनिल समूह की ध्रुवीय प्रकृति के कारण कार्बन पर धन आवेश आ जाता है जिससे नाभिक स्नेही अधिक बल से आकर्षित होता है ।

चतुष्फलकीय कार्बन की अपेक्षा समतल त्रिकोणीय कार्बन पर त्रिविम बाधा न्यूनतम होती है, जिसके कारण नाभिक स्नेही कार्बोनिल कार्बन पर सुगमता से प्रहार करता है । इसी कारण ऐल्किल क्लोराइड, ऐल्किल ऐमीन एवं ईथर की अपेक्षा क्रमशः ऐसिल क्लोराइड, ऐमाइड एवं एस्टर नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया के प्रति अधिक क्रियाशील होते हैं ।



चतुष्फलकीय ऐल्किल कार्बन पर नाभिक स्नेही प्रहार ($\text{S}_{\text{N}}2$) से संक्रमण अवस्था में कार्बन पंचसंयोजी होता है जिससे त्रिविम बाधा अत्यधिक बढ़ जाती है । इससे नाभिक स्नेही जुड़ने के लिए एक σ -बन्ध आंशिक रूप से टूटता है ।

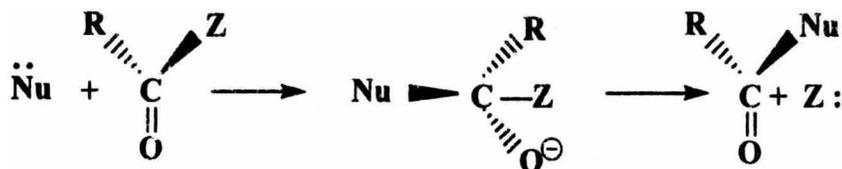
ऐल्किल नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन



चतुष्फलकीय कार्बन
त्रिविम बाधित

पंच संयोजी (अस्थायी)

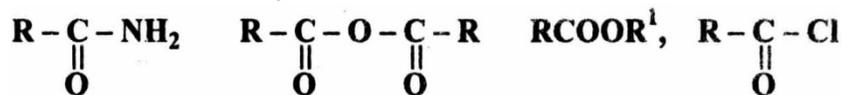
ऐसिल नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन



समतल त्रिकोणीय कार्बन
(त्रिविम बाधा अपेक्षाकृत कम)

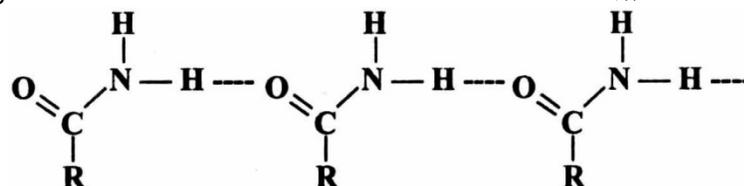
चतुष्फलकीय कार्बन
(स्थायी)

बोध प्रश्न 2 विभिन्न ऐसिल व्युत्पन्नों को क्रियाशीलता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए ।



12.5 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के भौतिक गुणधर्म (Physical Properties of Carboxylic acid derivatives)

कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों में कार्बोनिल (C=O) समूह उपस्थित होने के कारण ये ध्रुवीय यौगिक हैं । अम्ल क्लोराइड, ऐन्हाइड्राइड एवं एस्टर के क्वथनांक एवं समान अणुभार वाले ऐल्डिहाइड एवं कीटोन के क्वथनांक लगभग समान होते हैं । ऐमाइडों के क्वथनांक अपेक्षाकृत बहुत उच्च होते हैं क्योंकि उनमें प्रबल अन्तरा आण्विक हाइड्रोजन बंधन मिलता है ।



C₃ से C₅ परमाणु तक के विभिन्न एस्टर और C₅ या C₆ परमाणु तक के ऐमाइड जल में विलेय हैं । अम्ल व्युत्पन्न कार्बनिक विलायकों में विलेय हैं ।

वाष्पशील एस्टर संगुधित (Sweet smelling) होते हैं । अतः इनका उपयोग प्रसाधन सामग्री बनाने में करते हैं । अम्ल हैलाइडों की तेज अप्रिय गंध होती है क्योंकि उनका आंशिक रूप से HCl एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल में जल अपघटन हो जाता है । कुछ अम्ल व्युत्पन्नों का क्वथनांक एवं गलनांक सारणी 12.1 में दर्शाया गया है ।

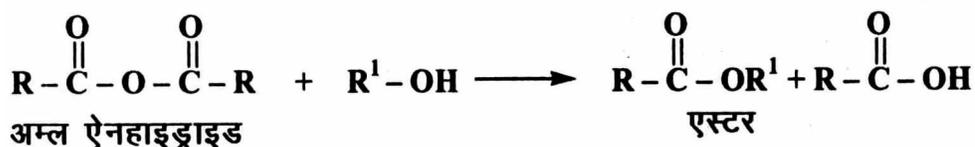
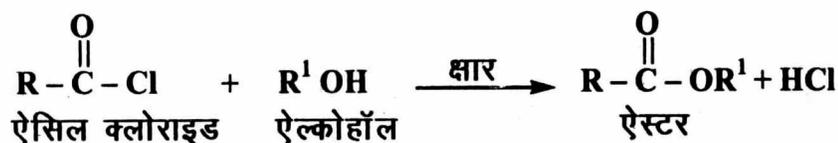
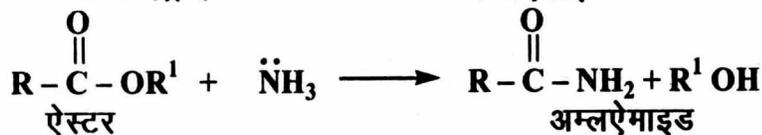
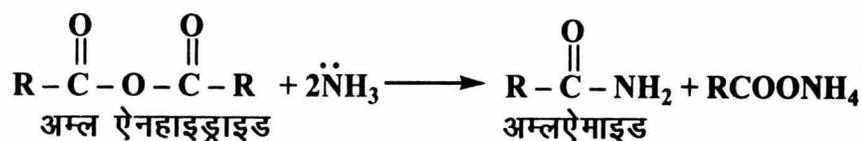
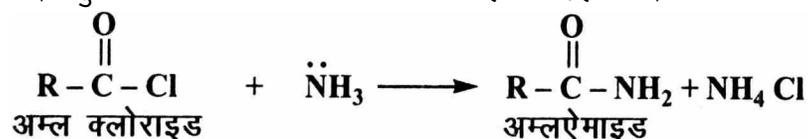
सारणी 12.1

नाम	गलनांक ⁰ C	क्वथनांक ⁰ C
ऐसीटिल क्लोराइड	-112	51
प्रोपेनॉयल क्लोराइड	-94	80
बेन्जॉयल क्लोराइड	-1	97
ऐथेनोइक ऐन्हाइड्राइड	-73	140
थैलिक ऐन्हाइड्राइड	131	284
ऐसीटेमाइड	82	221
बेन्जेमाइड	130	220
मेथिल ऐसीटेट	-98	57.5
ऐथिल ऐसीटेट	-84	77

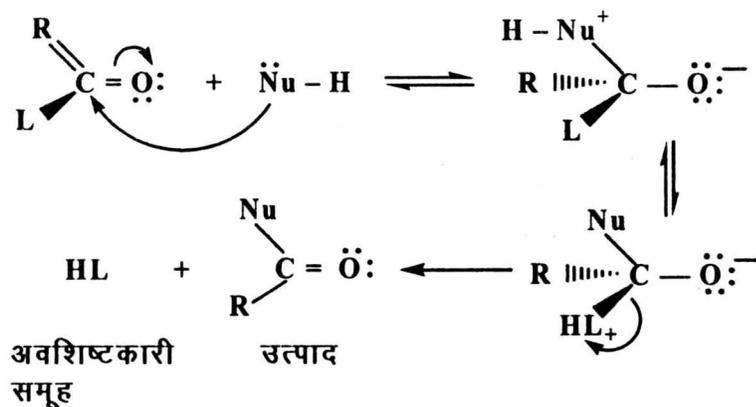
बोध प्रश्न 3 ऐमाइड यौगिकों के क्वथनांक अपेक्षाकृत बहुत उच्च होते हैं ।

12.6 अम्ल व्युत्पन्नो का नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन द्वारा अन्तः-परिवर्तन (Interconversion of acid derivatives by nucleophilic acyl substitution)

अम्ल व्युत्पन्नो में ऐसिल (कार्बोनिल) कार्बन परमाणु पर नाभिक स्नेही योग-विलोपन (Nucleophilic addition-Elimination) सम्भव है। इस कारण हम एक अम्ल व्युत्पन्नो से दूसरे अम्ल, व्युत्पन्नो में अन्तःपरिवर्तन कर सकते हैं। उदाहरणार्थ,



कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{L}$ के कार्बोनिल कार्बन पर अभिकर्मक ($:\text{Nu}-\text{H}$) का नाभिक स्नेही योग होता है तथा मध्यवर्ती से अवशिष्ट समूह (L) निकलकर प्रतिस्थापन उत्पाद देता है। अभिक्रिया की सामान्य क्रियाविधि निम्न प्रकार दर्शायी जा सकती है -

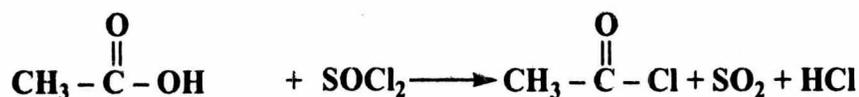
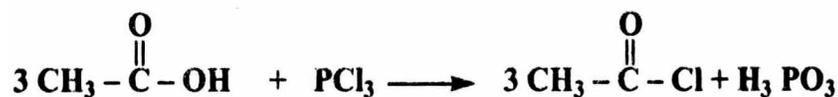


12.7 कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों का विचरन एवं रासायनिक अभिक्रियाएँ (Preparation and chemical reactions of Carboxylic acid derivatives)

12.7.1 ऐसीटिल क्लोराइड, $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{Cl}$

(क) ऐसीटिल क्लोराइड का विचरन (Preparation of Acetyl chloride)

ऐसीटिल क्लोराइड बनाने के लिए ऐसीटिक अम्ल की PCl_3 , PCl_5 अथवा SOCl_2 के साथ क्रिया करवायी जाती है।



(ख) ऐसीटिल क्लोराइड के भौतिक गुण

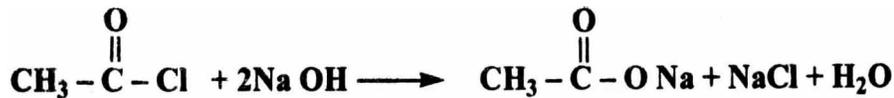
ऐसीटिल क्लोराइड एक रंगहीन, तीव्र व अरुचिकर गन्धयुक्त, वाष्पशील द्रव होता है जिसका क्वथनांक 52°C होता है। नम वायु में यह धूम्र बनाता है। यह ईथर, एसीटोन, ऐसीटिक अम्ल आदि में विलेयशील है, लेकिन जल तथा ऐल्कोहॉल के साथ क्रिया करता है।

(ग) ऐसीटिल क्लोराइड की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of acetyl chloride)

(i) जल अपघटन - यह अत्यधिक क्रियाशील यौगिक है और जल के साथ शीघ्रता से जल अपघटित हो जाता है -



क्षार की उपस्थिति में अभिक्रिया की तीव्रता बढ़ जाती है ।



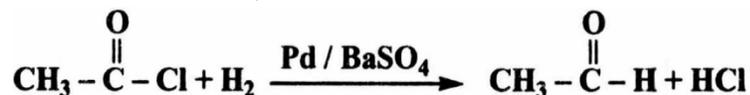
इसी प्रकार अमोनिया के साथ अपघटित होकर ऐमाइड देते हैं ।



ऐसीटैमाइड

(ii) रोजेनमण्ड अभिक्रिया (Rosenmund reaction)

ऐसिड क्लोराइड, पैलेडियम युक्त बोरियम सल्फेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन के साथ अपचयित होकर ऐसीटैल्डहाइड बनाता है ।



(iii) अपचयन (Reduction)

ऐसिड क्लोराइड का लिथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के साथ अपचयन करवाने पर ऐल्कोहॉल देता है ।



(iv) ऐसिड क्लोराइड की सोडियम लवणों के साथ क्रिया करवाने पर अन्य अम्ल व्युत्पन्न बनते हैं।



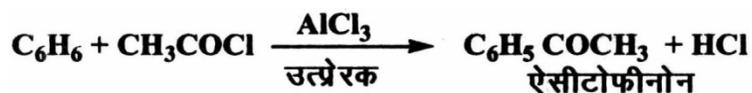
सोडियम एथॉक्साइड

एथिल ऐसीटेट

निर्जल सोडियम ऐसीटेट के साथ क्रिया करके यह ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड बनाता है ।

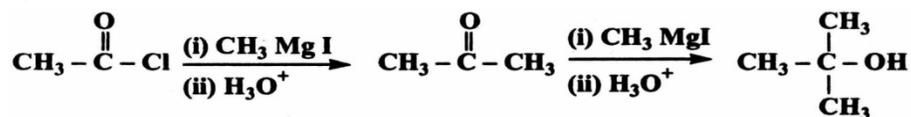
(v) फ्रीडल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया

AlCl_3 उत्प्रेरक की उपस्थिति में यह ऐरोमैटिक यौगिकों का ऐसिलीकरण करके ऐरोमैटिक कीटोन बनाता है । उदाहरणार्थ,



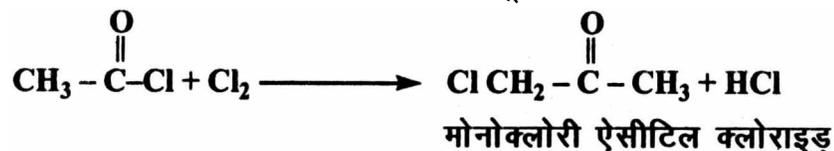
ऐसीटोफीनोन

(vi) यह ग्रिन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया करके पहले कीटोन और फिर तृतीयक ऐल्कोहॉल देता है ।



तृ० ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

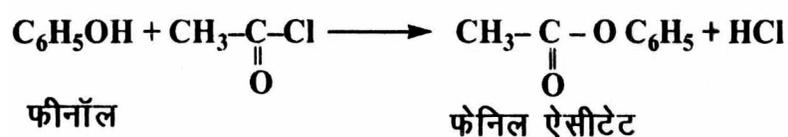
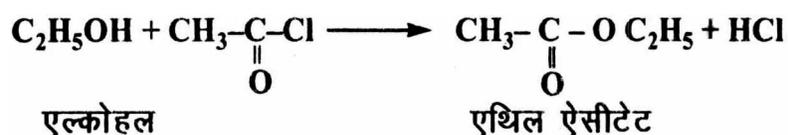
(vii) क्लोरीन के साथ क्रिया करवाने पर ऐल्किल समूह का प्रतिस्थापन होता है ।



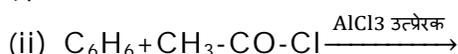
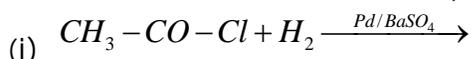
(viii) ऐसीटीलीकरण (Acetylation)

ऐसीटिल क्लोराइड की यह महत्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रिया है, ऐसीटीलीकरण में ऐल्कोहॉल, फीनॉल अथवा ऐमीनो यौगिकों को परमाणु ऐसीटिल $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

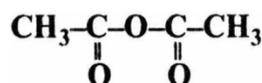
उदाहरणार्थ,



बोध प्रश्न- 4 निम्न अभिक्रिया को पूर्ण करो -

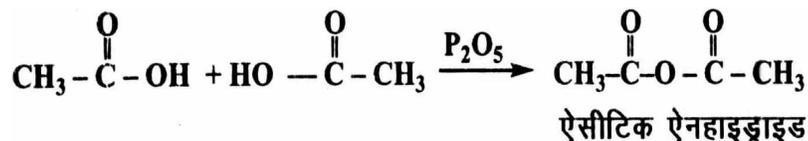


12.7.2 ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड



(क) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड का विरचन (Preparation of Acetic Anhydride),

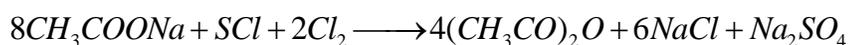
(i) ऐसीटिक अम्ल का P_2O_5 के साथ निर्जलीकरण करवाने पर -



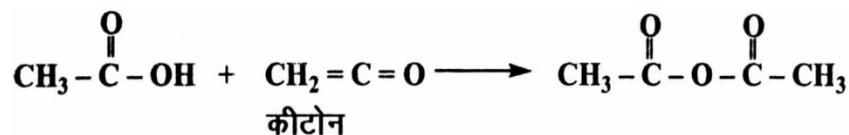
(ii) निर्जल सोडियम ऐसीटेट एवं थायोनिल क्लोराइड की अभिक्रिया से -



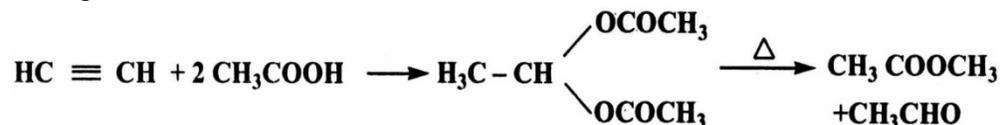
(iii) सोडियम ऐसीटेट व सल्फर डाइक्लोराइड के मिश्रण में क्लोरीन गैस प्रवाहित करने पर -



(iv) ऐसीटिक अम्ल में कीटोन को प्रवाहित करने पर -



(v) Hg^{+2} आयनों की उपस्थिति में ऐसीटिलीन व ऐसीटिक अम्ल से क्रिया करके -



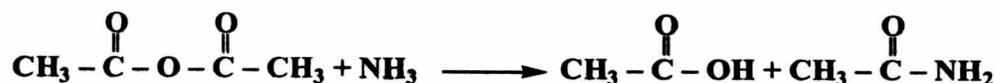
(ख) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के भौतिक गुण

यह एक रंगहीन द्रव अरुचिकर गंध तथा क्वथनांक 139.5° होता है। यह जल में अल्प विलेय लेकिन इथर व बेन्जीन में विलेय है।

(ग) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of acetic anhydride)

ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड, ऐसीटिल क्लोराइड से कम क्रियाशील अम्ल व्युत्पन्न है। इसकी प्रमुख रासायनिक अभिक्रियाएँ निम्न हैं -

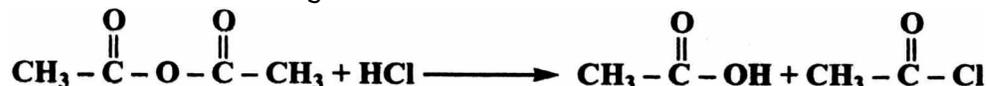
(i) जल, क्षार, अमोनिया के साथ ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड अपघटित होकर अम्ल देते हैं।



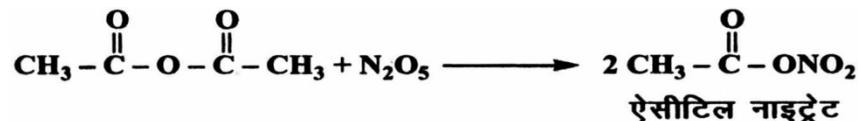
(ii) अपचयन : ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड का LiAlH_4 के साथ अपचयन करवाने पर ऐल्कोहॉल बनता है।



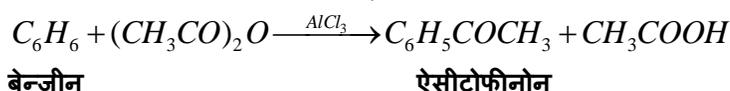
(iii) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड शुष्क HCl के साथ ऐसीटिल क्लोराइड देता है।



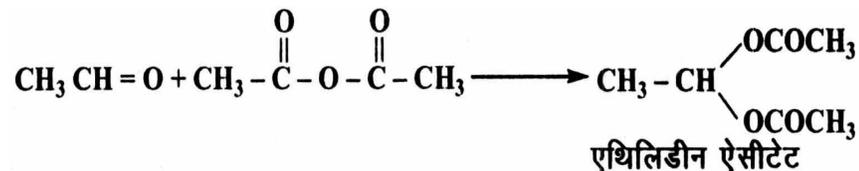
(iv) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड N_2O_5 के साथ क्रिया करके ऐसीटिल नाइट्रेट बनाता है।



(v) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड फ्रीडल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया भी देता है।

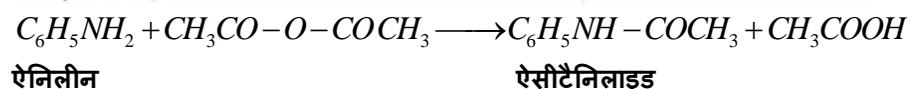
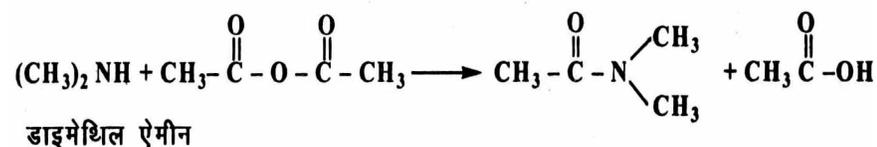
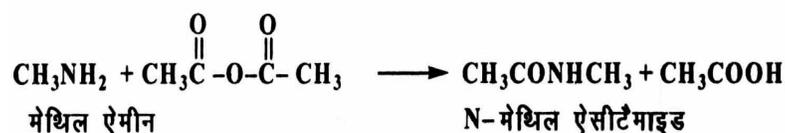
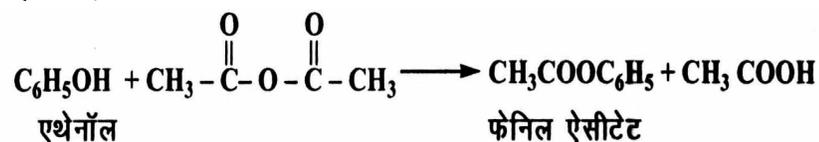


(vi) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड, ऐसीटैल्डहाइड के साथ संघनित हो जाता है।



(vii) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड ऐल्कोहॉल, फीनॉल व ऐमीन यौगिकों का ऐसीटिलीकरण कर देता है।

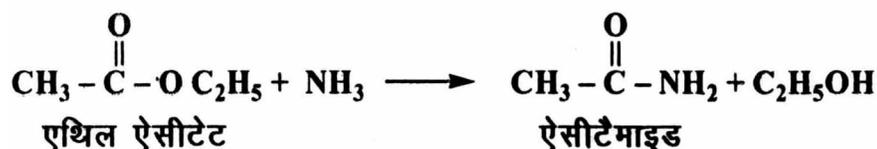
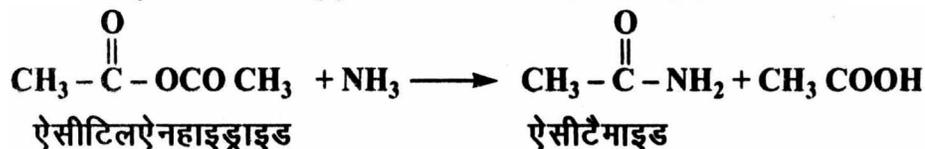
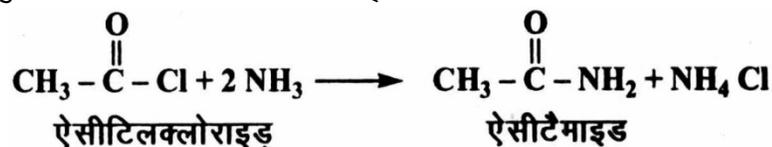
उदाहरणार्थ,



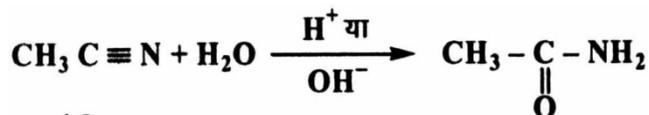
12.7.3 ऐसीटैमाइड $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

(क) ऐसीटैमाइड का विरचन (Preparation of acetamide)

(i) अम्ल व्युत्पन्नों पर अमोनिया की क्रिया द्वारा -

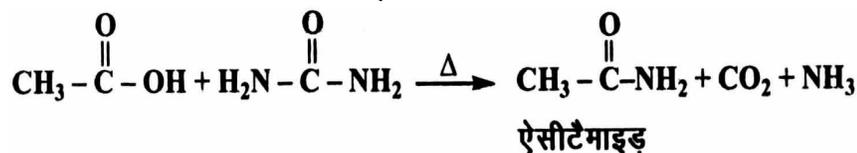


(ii) ऐल्किल साइनाइडों के आंशिक जल अपघटन से -



मेथिल साइनाइड

(iii) यूरिया एवं ऐसीटिक अम्ल की क्रिया द्वारा -



(ख) ऐसीटैमाइड के भौतिक गुण

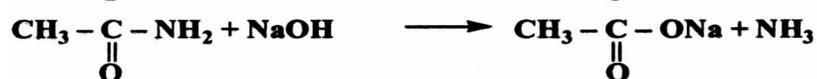
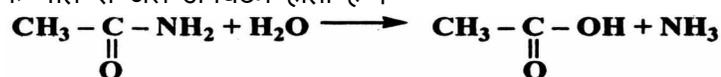
यह रंगहीन क्रिस्टलीय यौगिक, शुद्ध अवस्था में गंधहीन होता है लेकिन अशुद्धियों से इसमें सड़े चूहे जैसी गंध आती है। यह एक आर्द्रताग्राही यौगिक है तथा जल एवं ऐल्कोहॉल में विलेय है। इसका गलनांक 82°C तथा क्वथनांक 222°C है। कम अणुभार होने पर भी इसके गलनांक एवं क्वथनांक उच्च होते हैं क्योंकि अन्तराण्विक H-बंध होते हैं जिससे अणुओं में संगुणन हो जाता है।



अधिक अणुभार वाले ऐमाइडों में ऐल्किल समूह का आकार बड़ा हो जाने के कारण अन्तराण्विक H-बंध नहीं बन पाते हैं अतः गलनांक कम अणुभार वाले ऐमाइडों की तुलना में कम होते हैं।

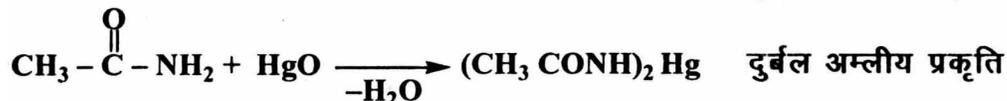
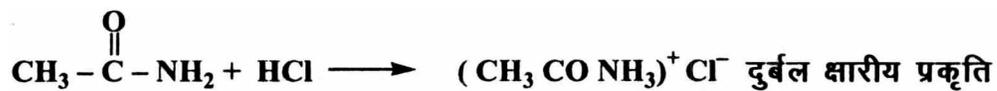
(स) ऐसीटैमाइड की रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical reactions of acetamide)

(i) ऐसीटैमाइड का जल द्वारा धीमी गति से, अम्ल द्वारा तेज गति से और क्षारों द्वारा सबसे अधिक गति से जल अपघटन होता है।

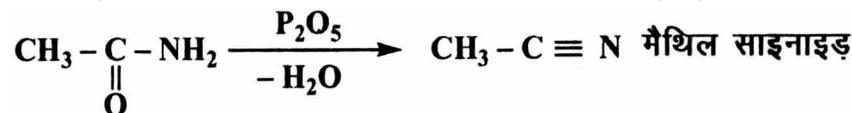


ऐसीटैमाइड के क्षारीय जल अपघटन का उपयोग इसके परीक्षण में किया जाता है।

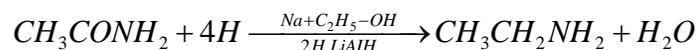
(ii) इलेक्ट्रॉन आकर्षी $>\text{C}=\text{O}$ समूह $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ समूह की क्षारीय प्रकृति को घटाता है और अम्लीय प्रकृति को बढ़ाता है। इसलिए ऐसीटैमाइड दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षार की तरह व्यवहार करते हैं।



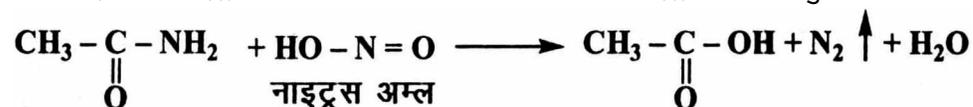
(iii) ऐसीटैमाइड का P₂O₅ के साथ निर्जलीकरण करवाने पर साइनाइड बनता है ।



(iv) ऐसीटैमाइड, सोडियम व ऐल्कोहॉल या LiAlH₄ के द्वारा अपचयन के फलस्वरूप ऐथिल ऐमीन देता है ।

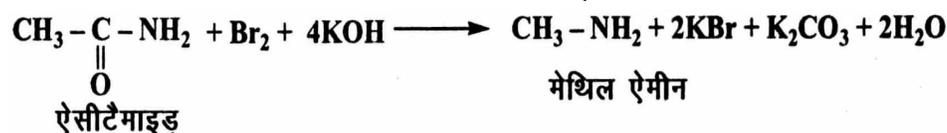


(v) ऐसीटैमाइड की नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया करवाने पर नाइट्रोजन गैस मुक्त होती है

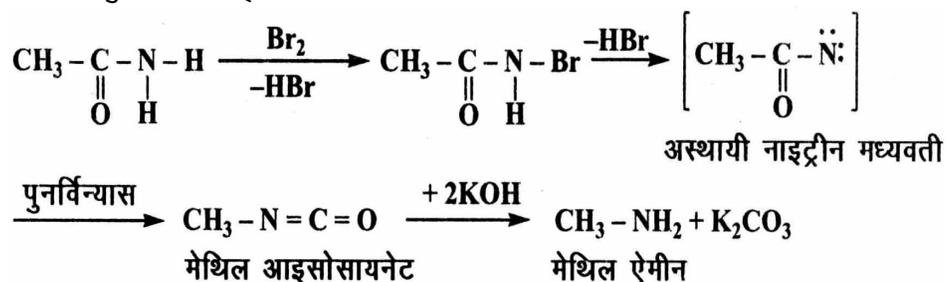


(vi) हॉफमान हाइपोब्रोमाइड या हॉफमान ब्रोमाइड अभिक्रिया (Hoffmann's Hypobromide or Hoffmann's bromide reaction)

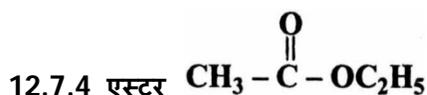
यह ऐसीटैमाइड की सर्वाधिक महत्वपूर्ण अभिक्रिया है जिसमें ऐमाइड की ब्रोमीन व KOH के साथ अभिक्रिया करवाने पर प्राथमिक ऐमीन बनते हैं ।



इसकी क्रियाविधि पुनर्विन्यास द्वारा निम्न प्रकार से सम्पन्न होती है-

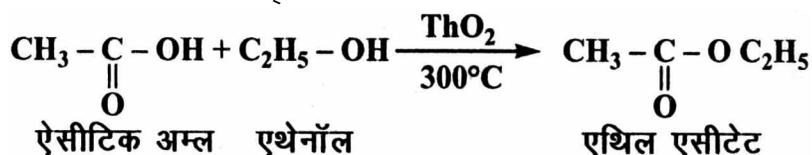


यह अभिक्रिया किसी सजातीय श्रेणी के अवरोहरण में अर्थात् एक कार्बन परमाणु कम करने में काम में लायी जाती है ।

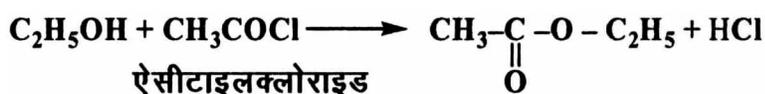


(क) एस्टर का विरचन (Preparation of Ester)

(i) ऐसीटिक अम्ल पर उत्प्रेरेक द्वारा एस्टरीकरण -

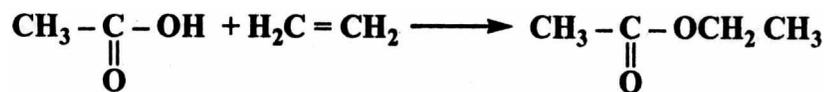


(ii) एथेनॉल के ऐसीटिलीकरण द्वारा -



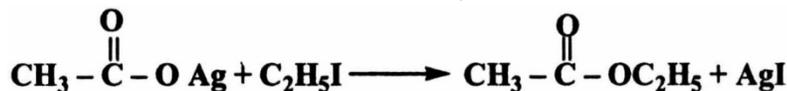
ऐसीटाइलक्लोराइड

(iii) ऐसीटीक अम्ल व एथीन की क्रिया से -



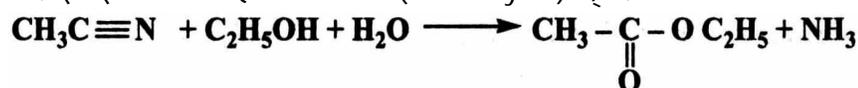
एथिल ऐसीटेट

(iv) सिल्वर ऐसीटेट एवं एथिल आयोडाइड की क्रिया द्वारा -



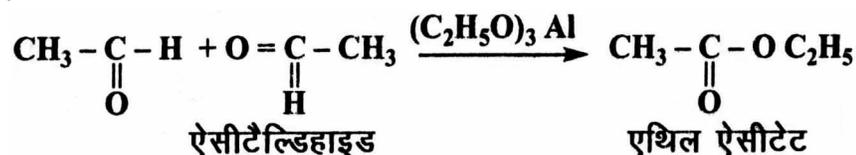
एथिल ऐसीटेट

(v) मेथिल साइनाइड के ऐल्कोहॉली-अपघटन (alcoholysis) द्वारा -



(vi) टिशेन्को (Tischenko) अभिक्रिया द्वारा -

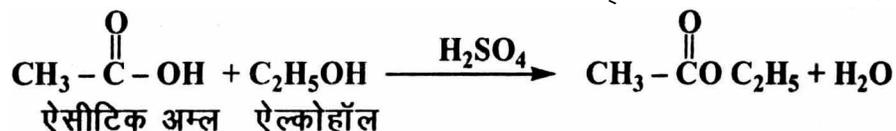
एलुमिनियम एथॉक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐसीटैल्डिहाइड के दो अणु कैनिजारो अभिक्रिया की भाँति ऑक्सीकृत-अपचयित हो जाते हैं और इस प्रकार बना अम्ल एवं ऐल्कोहॉल आपस में क्रिया करके एस्टर का निर्माण करते हैं। इस पूर्ण अभिक्रिया को टिशेन्को अभिक्रिया कहते हैं।



ऐसीटैल्डिहाइड

एथिल ऐसीटेट

(vii) प्रयोगशाला में एस्टर को अम्ल उत्प्रेरित एस्टरीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है।



ऐसीटीक अम्ल ऐल्कोहॉल

(ख) एस्टर के भौतिक गुण

यह एक रंगहीन, मधुर फलों जैसी गंधयुक्त द्रव है। यह अत्यन्त वाष्पशील द्रव होता है।

इसका क्वथनांक 77.5°C होता है। यह जल में अल्पविलयशील किन्तु ईथर एवं ऐल्कोहॉल में अत्यन्त विलय है।

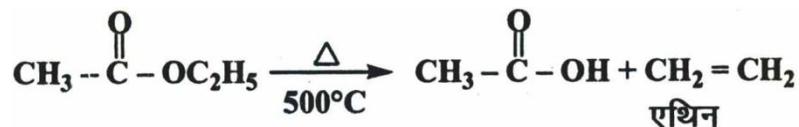
(ग) एस्टर की रासायनिक अभिक्रियाएँ

(i) एस्टर तनु अम्ल या तनु क्षार के साथ जल-अपघटित होकर अम्ल एवं ऐल्कोहॉल मुक्त करते हैं।

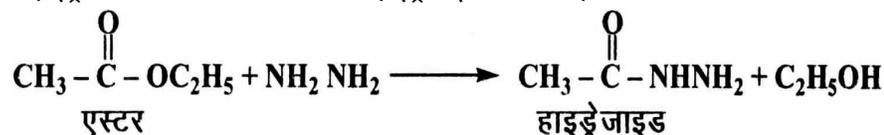


ऐसीटीक अम्ल ऐल्कोहॉल

(viii) उच्च ताप पर गरम करने पर एस्टर अपघटित होकर अम्ल एवं एथिन देते हैं ।

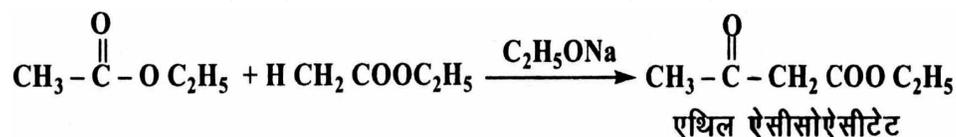


(ix) एस्टर हाइड्रेजीन के साथ क्रिया करके हाइड्रेजाइड बनाता है ।

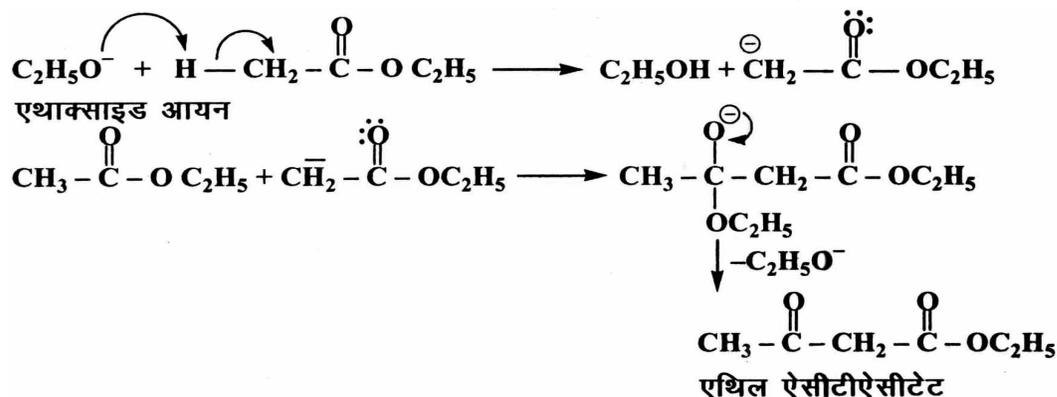


(x) क्लेजन संघनन (Claisen Condensation)

एथिल ऐसीटेट के दो अणु सोडियम एथाक्साइड की उपस्थिति में संघनित होकर ऐसीटोऐसीटिक एस्टर बनाते हैं, यह अभिक्रिया क्लेजन संघनन कहलाती है ।



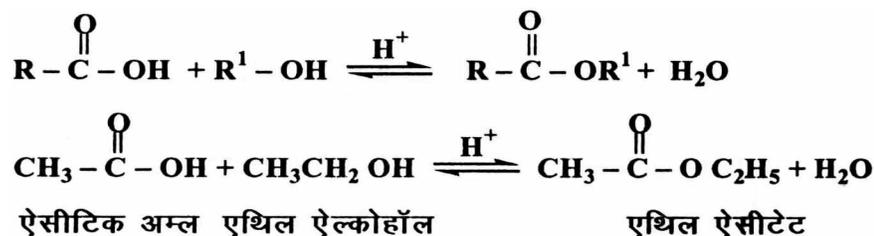
क्लेजन संघनन अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार दर्शायी जा सकती है -



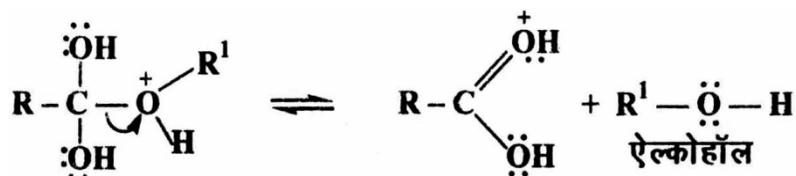
12.8 एस्टरीकरण एवं अम्लीय व क्षारीय जल अपघटन की क्रियाविधि (Mechanisms of esterification and acidic and basic hydrolysis)

12.8.1 एस्टरीकरण की क्रियाविधि (Mechanism of esterification)

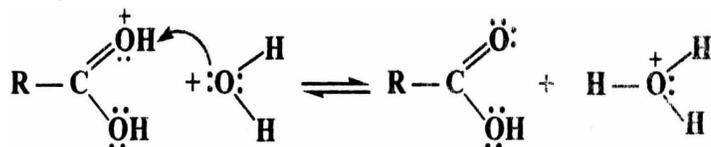
एल्केनोइक अम्ल, ऐल्कोहॉलों के साथ अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया करके एस्टर का निर्माण करते हैं । इस अभिक्रिया को एस्टरीकरण कहते हैं ।



पद-5 उपर्युक्त पद में प्राप्त प्रोटॉनीकृत चतुष्फलकीय मध्यवर्ती का ऐल्कोहॉल एवं प्रोटॉनीकृत कार्बोक्सिलिक अम्ल के विघटन -



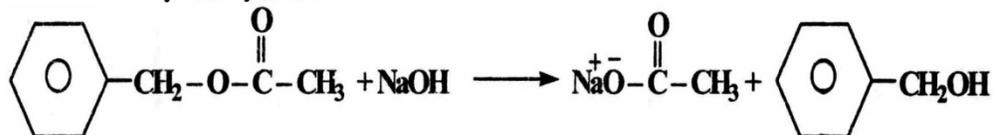
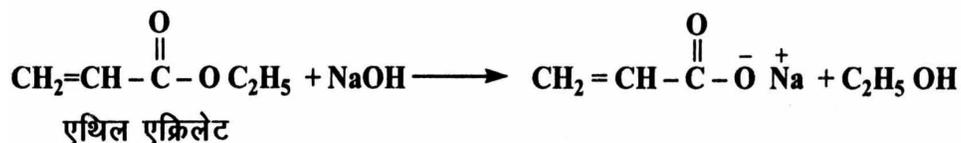
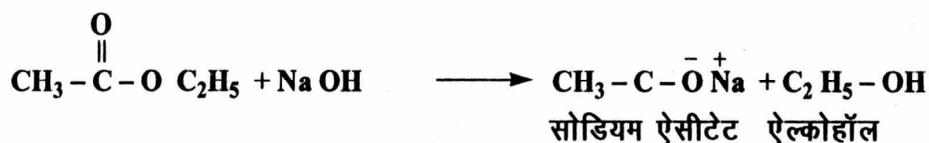
पद-6 प्रोटोनीकृत कार्बोक्सिलिक अम्ल का विप्रोटोनीकरण -



कार्बोक्सिलिक अम्ल हाइड्रोनियम आयन

12.8.4 क्षार उत्प्रेरित एस्टर जल अपघटन (Base Catalyzed Ester Hydrolysis)

एस्टर की क्षार उत्प्रेरित जल अपघटन अभिक्रिया अनुत्क्रमणीय होती है क्योंकि अभिक्रिया में बना कार्बोक्सिलिक अम्ल क्षार से अभिक्रिया करके कार्बोक्सिलेट आयन में बदल जाता है। कार्बोक्सिलेट आयन ऐल्कोहॉल को ऐसिल समूह का स्थानान्तरण नहीं करते हैं। इस अभिक्रिया को साबुनीकरण (Saponification) कहते हैं।



बेजिल ऐसीटेट

क्षार उत्प्रेरित जल अपघटन की क्रियाविधि

एस्टर का क्षारीय जल अपघटन द्वितीय कोटि की अभिक्रिया है जिसमें एस्टर एवं क्षार दोनों की सान्द्रताएँ अभिक्रिया घटित होने में प्रयुक्त होती है। क्षार उत्प्रेरित एस्टर जल अपघटन की क्रियाविधि में ऐसिल कार्बन पर नाभिक स्नेही विलोपन (Nucleophilic addition-Elimination) होता है। अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार से दी जा सकती है।

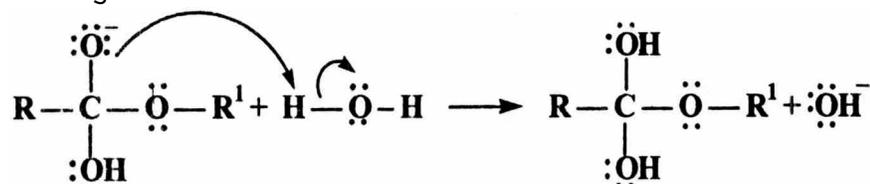
प्रथम पद : हाइड्राक्साइड आयन का कार्बोनिल समूह पर नाभिकस्नेही योग



हाइड्राक्साइड आयन

चतुष्फलकीय मध्यवर्ती ऋण आयन

द्वितीय पद : चतुष्फलकीय मध्यवर्ती ऋण आयन को प्रोटॉन स्थानान्तरण

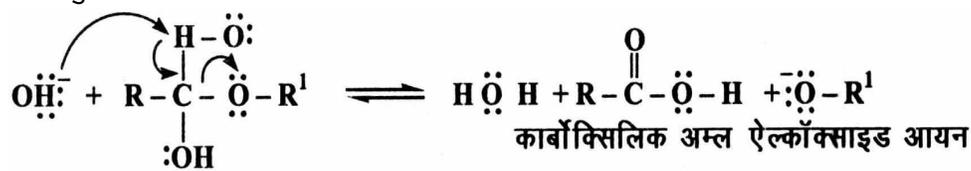


चतुष्फलकीय
मध्यवर्ती ऋण आयन

चतुष्फलकीय
मध्यवर्ती

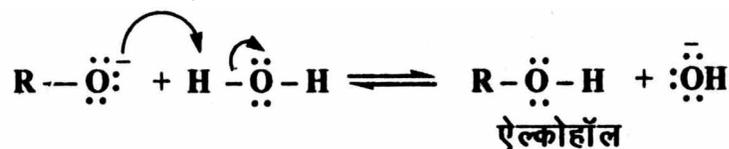
हाइड्राक्साइड
आयन

तृतीय पद : चतुष्फलकीय मध्यवर्ती का विघटन

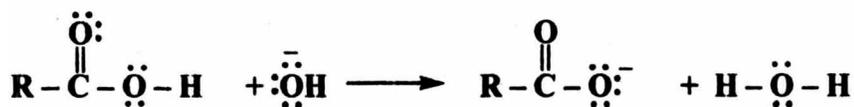


कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्कोक्साइड आयन

चतुर्थ पद : अम्ल से ऐल्कोक्साइड आयन को प्रोटॉन स्थानान्तरण -



ऐल्कोहॉल



कार्बोक्सिलेट आयन जल

12.9 सारांश

- वे कार्बनिक यौगिक जो कार्बोक्सिलिक अम्लों में कार्बोक्सिलिक समूह के -OH को किसी अन्य समूह जैसे -Cl, -OR, -OCR, NH₂ आदि से विस्थापित कर प्राप्त होते हैं उन्हें कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न कहते हैं।
- ऐल्डिहाइड, कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल की भाँति कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्न में कार्बोनिल समूह पर बंधों की समतलीय व्यवस्था होती है।
- प्रतिस्थापीय समूह (Z = Cl, -OR, -C(=O)-OR, -NH₂), कार्बोनिल समूह को स्थायित्व प्रदान करता है और Z की विद्युत ऋणता कम होने पर इनकी कार्बोनिल

समूह पर इलेक्ट्रॉन प्रदान करने की प्रवृत्ति बढ़ती है और इसका स्थायित्व प्रदान करने का प्रभाव (Stabilizing effect) बढ़ता है ।

- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों के नामकरण में जनक अम्ल के अन्त में इल क्लोराइड, ऐनहाइड्राइड, ऐमाइड तथा ऐट क्रमशः ऐसिल क्लोराइड, ऐसिड ऐनहाइड्राइड, ऐमाइड एवं एस्टर में लिखते हैं ।
- अम्ल क्लोराइड, ऐनहाइड्राइड एवं एस्टर के क्वथनांक एवं समान अणुभार वाले ऐल्डिहाइड एवं कीटोन के क्वथनांक लगभग समान होते हैं । ऐमाइडों के क्वथनांक अपेक्षाकृत बहुत उच्च होते हैं क्योंकि अन्तराआण्विक हाइड्रोजन बंध पाया जाता है ।
- अम्ल व्युत्पन्नों में ऐसिल (कार्बोनिल) कार्बन परमाणु पर नाभिक स्नेही योग-विलोपन (Nucleophilic addition-Elimination) द्वारा पूर्ण होती है ।
- अम्ल अथवा क्षार की उपस्थिति में किसी ऐल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया करवाने पर एथॉक्सी समूह का अन्तःपरिवर्तन हो जाता है, इस अभिक्रिया को ट्रान्स या अन्योन्य एस्टरीकरण (Trans-esterification) कहते हैं ।

12.10 शब्दावली

नाभिक स्नेही योग-विलोपन (Nucleophilic addition-Elimination)

कार्बोनिल कार्बन पर अभिकर्मक (:Nu-H) का नाभिक स्नेही योग होता है तथा मध्यवर्ती से अवशिष्ट समूह निकलकर प्रतिस्थापन उत्पाद देता है ।

ऐसीटीलीकरण (Acetylation)

ऐल्कोहॉल, फीनॉल अथवा ऐमीनों यौगिक में H परमाणु, ऐसीटिल ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) समूह द्वारा प्रतिस्थापन को ऐसीटीलीकरण कहते हैं ।

अन्योन्य एस्टरीकरण (Trans esterification)

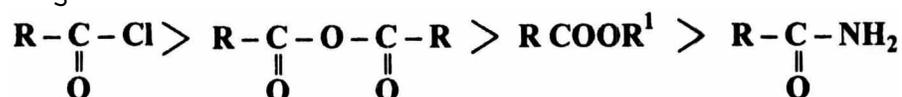
अम्ल अथवा क्षार की उपस्थिति में किसी एस्टर की ऐल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया करवाने पर ऐल्कोक्सी समूह का अन्तःपरिवर्तन

12.11 संदर्भ ग्रन्थ

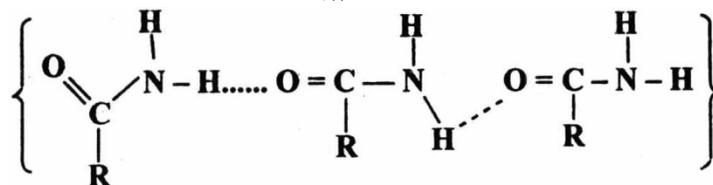
1. ऑर्गेनिक कैमस्ट्री : मॉरीसन एण्ड बॉयड, प्रिंटिस हॉल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली
2. ऑर्गेनिक कैमस्ट्री : आई.एल फिनार वॉल्यूम । पीयरसन एजुकेशन, दिल्ली

12.12 बोध प्रश्नों के उत्तर

1. (i) प्रोपेनॉइल क्लोराइड
(ii) प्रोपेनोइक ऐनहाइड्राइड
(iii) ब्यूटेनामाइड
(iv) प्रोपाइल प्रोपेनोएट
2. ऐसिल व्युत्पन्नों की क्रियाशीलता का क्रम



3. क्योंकि प्रबल अन्तरा आण्विक हाइड्रोजन बंध पाया जाता है ।



4. (i) अपचयन $\text{CH}_3-\text{CHO} + \text{HCl}$
(ii) फ्रीडल - क्राफ्टस अभिक्रिया $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCH}_3 + \text{HCl}$

ऐसीटोफीनोन

12.13 अभ्यासार्थ प्रश्न

- कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्नों से आप क्या समझते हैं? ये कितने प्रकार के होते हैं तथा इनके क्रियात्मक समूह लिखिए ।
- कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों में सापेक्षिक स्थायित्व का क्रम क्या है? व्याख्या सहित समझाइए ।
- नाभिकीय ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रिया क्या है? इसकी क्रियाविधि लिखिए तथा यह कार्बोनिल यौगिकों की अभिक्रियाओं से किस प्रकार सम्बन्धित है?
- निम्नलिखित अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिए ।
 - अम्ल क्लोराइड की जल के साथ अभिक्रिया
 - अम्ल क्लोराइड की अमोनिया के आधिक्य के साथ अभिक्रिया
- अम्ल क्लोराइडों की निम्न के साथ अभिक्रियाओं पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए ।
 - जल अपघटन
 - एस्टरीकरण
 - ऐमीनो-अपघटन
 - ऐनहाइड्राइडका बनना
 - LiAlH_4 द्वारा अपचयन
- अम्ल ऐनहाइड्राइड के बनाने की विधियों का वर्णन कीजिए ।
- अम्ल ऐनहाइड्राइड की निम्न अभिकर्मकों के साथ क्रिया करवाने से प्राप्त उत्पाद लिखिए।
 - NH_2 (आधिक्य)
 - जल (H_2O)
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (आधिक्य)
 - $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{AlCl}_3$
- एस्टरीकरण क्या है? क्रियाविधि लिखिए ।
- नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में एस्टर की क्रियाशीलता अम्ल क्लोराइड व ऐनहाइड्राइड की अपेक्षा कम होती है, कारण सहित लिखिए ।
- ट्रान्स-एस्टरीकरण उपयुक्त उदाहरण सहित समझाइए तथा इसकी क्रियाविधि लिखिए।
- एस्टर की हाइड्रॉक्साइड आयन-प्रेरित जल अपघटन की क्रियाविधि लिखिए ।
- ऐमाइडों को निम्नलिखित से कैसे प्राप्त करेंगे?
 - अम्ल क्लोराइड
 - एस्टर
 - ऐनहाइड्राइड
 - नाइट्राइल

13. निम्नलिखित को LiAlH_4 द्वारा अपचयित करने से प्राप्त मुख्य उत्पाद लिखिए तथा क्रियाविधि समझाइए ।

(i) अम्ल क्लोराइड (ii) एस्टर

(iii) ऐनहाइड्राइड (iv) ऐमाइड

14. ऐमाइड का जल-अपघटन क्षार की उपस्थिति में ही किया जाता है क्यों? कारण सहित समझाइए ।

इकाई की रूपरेखा

- 13.0 उद्देश्य
- 13.1 प्रस्तावना
- 13.2 नाइट्रोऐरीन बनाने की विधियाँ
- 13.3 नाइट्रोऐरीन में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि
- 13.4 नाइट्रो समूह की अभिक्रियाएँ : अपचयन
 - 13.4.1 अम्लीय माध्यम में अपचयन
 - 13.4.2 उदासीन माध्यम में अपचयन
 - 13.4.3 क्षारीय माध्यम में अपचयन
- 13.5 पिक्रिक अम्ल
- 13.6 हैलो नाइट्रोऐरीन
- 13.7 सारांश
- 13.8 शब्दावली
- 13.9 संदर्भ ग्रन्थ
- 13.10 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 13.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

13.0 उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आपको नाइट्रोयौगिकों की निम्न जानकारी प्राप्त हो जाएगी ।

नाइट्रोऐरीन्स के बनाने की विधि

नाइट्रोऐरीन में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि

नाइट्रोऐरीन का अम्लीय, क्षारीय तथा उदासीन माध्यम में अपघटन

पिक्रिक अम्ल, हैलोनानाइट्रोऐरीन

13.1 प्रस्तावना (Introduction)

नाइट्रोऐरीन (Nitroarenes)

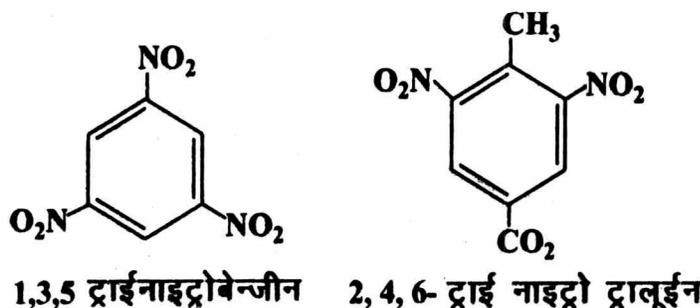
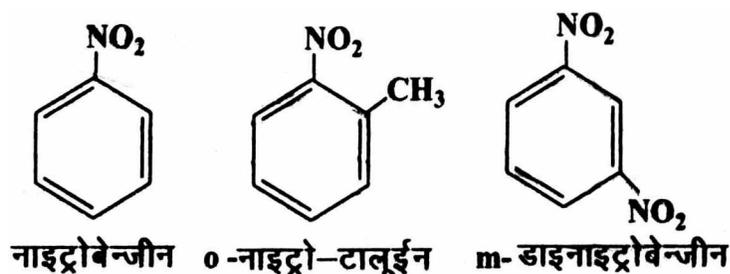
ऐरोमैटिक नाइट्रोयौगिक संरचनात्मक रूप से ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के व्युत्पन्न हैं जिनमें एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को नाइट्रो समूह से प्रतिस्थापित किया जाता है ।

ऐरोमैटिक नाइट्रोयौगिकों को निम्न प्रकार से वर्गीकृत कर सकते हैं ।

(i) नाभिक प्रतिस्थापी नाइट्रोयौगिक (Nucleus substituted nitro compounds)

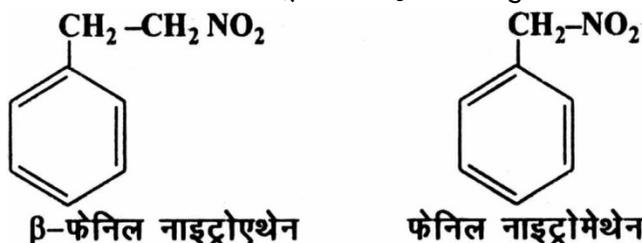
इसमें नाइट्रो समूह सीधा बेन्जीन वलय से जुड़ा रहता है जिन्हें नाइट्रोऐरीन्स भी कहते हैं ।

उदाहरणार्थ,



(ii) पार्श्व श्रृंखला में प्रतिस्थापित नाइट्रोजैंगिक (side chains substituted nitro compounds)

ऐसे ऐरोमेटिक यैंगिक जिसमें NO_2 समूह पार्श्व श्रृंखला से जुड़ा रहता है ।



13.2 नाइट्रोऐरीन बनाने की विधियां (Methods for preparation of Nitroarenes)

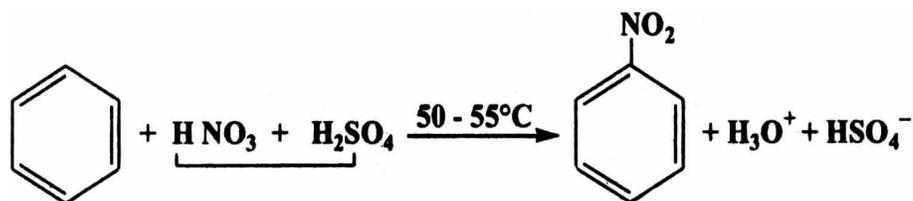
नाइट्रोऐरीनों को निम्न विधियों द्वारा बनाया जाता है

(क) प्रत्यक्ष नाइट्रीकरण (Direct nitration)

ऐरोमेटिक नाइट्रोजैंगिक ऐरोमेटिक हाइड्रोकार्बन के सीधे नाइट्रीकरण से प्राप्त किया जाता है। नाइट्रीकरण के लिए साधारणतः निम्न अभिकर्मकों का प्रयोग करते हैं ।

- सान्द्र नाइट्रिक अम्ल
- सान्द्र नाइट्रिक अम्ल व सल्फ्यूरिक अम्ल का मिश्रण
- कार्बनिक विलायक में नाइट्रिक अम्ल
- नाइट्रोलियम लवण (नाइट्रोलियम फ्लोरोबोरेट)
- ऐसिल नाइट्रेट (ऐसीटिल व बेन्जोयल)

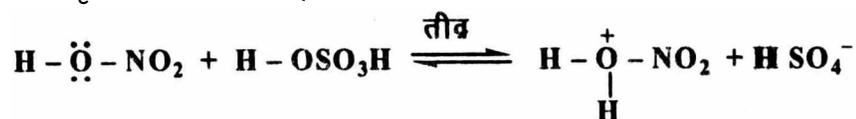
कार्बनिक विलायकों में नाइट्रीकरण मिश्रण सामान्यतः सान्द्र नाइट्रिक अम्ल व सल्फ्यूरिक अम्ल का मिश्रण होता है जो ऐरीनों के नाइट्रीकरण में काम में लिया जाता है ।



सान्द्र नाइट्रिक अम्ल और सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में नाइट्रोनियम आयन (NO_2^+) का निर्माण सुगमतापूर्वक होता है। नाइट्रोनियम आयन (NO_2^+) नाइट्रीकरण अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉन स्नेही (electrophile) का कार्य करता है।

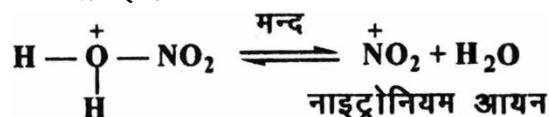
क्रियाविधि (Mechanism) : निम्न पदों में सम्पन्न होती है :

पद 1 : नाइट्रिक अम्ल क्षार की तरह व्यवहार करते हैं तथा H_2SO_4 से प्रोटॉन (H^+) ग्रहण करके प्रोटॉनीकृत कर दिया जाता है।



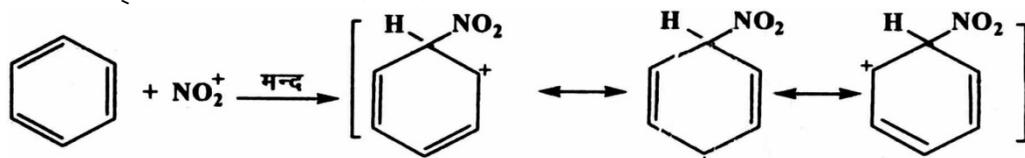
प्रोटोनीकृत नाइट्रिक अम्ल

पद 2. प्रोटोनीकृत नाइट्रिक अम्ल जल के अणु को निकालकर नाइट्रोनियम आयन (इलेक्ट्रॉन स्नेही) का निर्माण करता है।

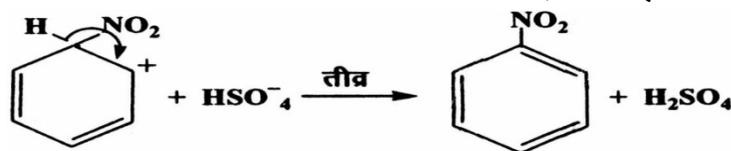


नाइट्रोनियम आयन

पद 3 : नाइट्रोनियम आयन (इलेक्ट्रॉन स्नेही) बेन्जीन वलय के π -इलेक्ट्रॉन अम्ल (electron cloud) पर आक्रमण कर, ऐरीनियम आयन मध्यवर्ती संरचना बनाता है जिसमें अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्रदान होता है।

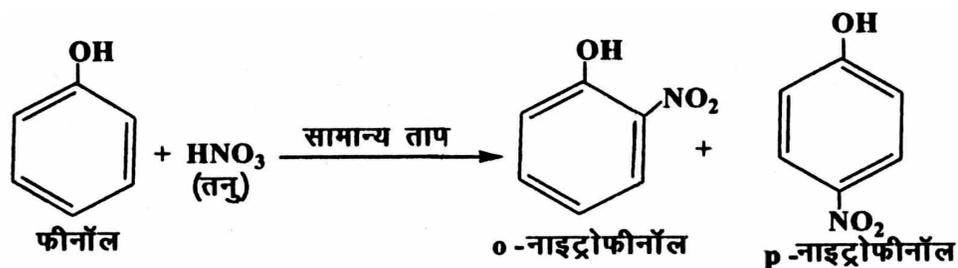


पद 4 : ऐरीनियम आयन से प्रोटॉन निकलकर प्रतिस्थापित उत्पाद बनाता है।

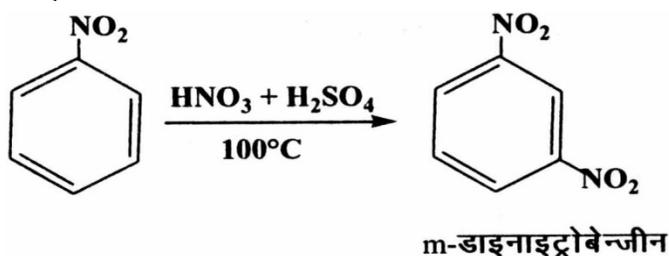


ऐरोमैटिक यौगिकों की सापेक्षिक क्रियाशीलता नाइट्रीकरण के लिए आभिकर्मकों का निर्धारण करती है।

(i) जिन ऐरोमैटिक यौगिकों में बेन्जीन वलय से इलेक्ट्रॉन-प्रतिकर्षी (electron releasing substituents) या सक्रियकारी समूह (activating groups), जैसे $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ आदि जुड़े होते हैं, उनके नाइट्रीकरण के लिए दुर्बल नाइट्रीकारक अभिकर्मकों की आवश्यकता होती है। नाइट्रीकरण सान्द्र या तनु HNO_3 के साथ सामान्य ताप पर होता है।

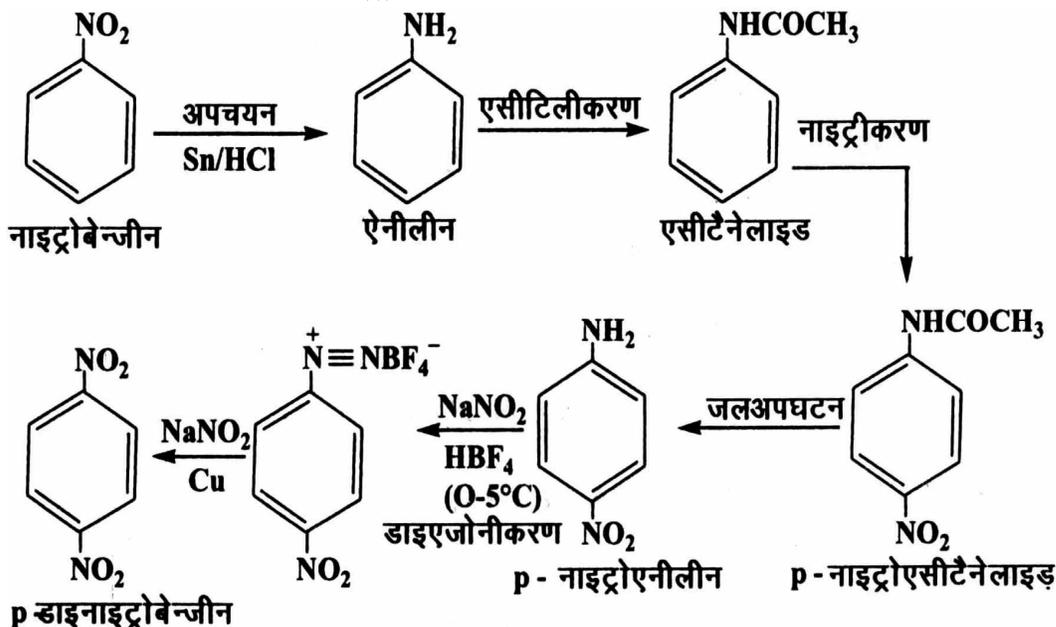


इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी समूह बेन्जीन वलय की ऑर्थो व पैरा-स्थितियों को इलेक्ट्रॉन स्नेही के आक्रमण के लिए संवेदनशील बना देती है अतः नाइट्रीकरण ऑर्थो व पैरा स्थितियों पर आसानी से हो जाता है। परन्तु वे ऐरोमैटिक यौगिक जिनमें इलेक्ट्रॉन-आकर्षी समूह जैसे -NO₂, -SO₃H, -COR आदि बेन्जीन वलय से जुड़े हुये हो तो उनके नाइट्रीकरण के लिए उच्च ताप पर प्रबल नाइट्रीकरण अभिकर्मक की आवश्यकता पड़ती है क्योंकि इलेक्ट्रॉन-आकर्षी समूह बेन्जीन वलय की ऑर्थो व पैरा-स्थितियों को निष्क्रिय करते हैं, इस कारण नाइट्रीकरण मेटा-स्थिति पर होता है।



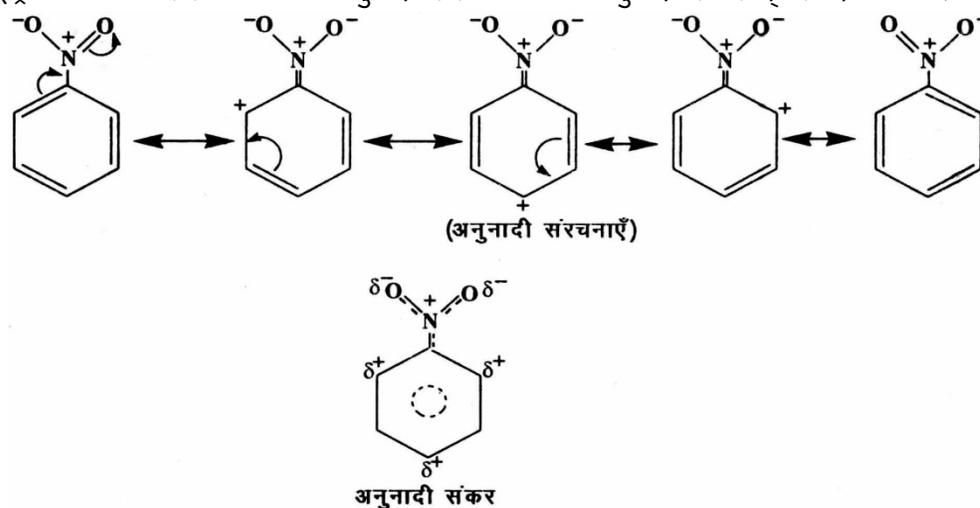
(ख) अप्रत्यक्ष नाइट्रीकरण (Indirect nitration)

कुछ नाइट्रो ऐरीन जैसे ऑर्थो व पैरा नाइट्रो बेन्जीन को प्रत्यक्ष नाइट्रीकरण से नहीं बनाया जा सकता है अतः इस प्रकार नाइट्रोऐरीन को नाइट्रीकरण की अप्रत्यक्ष विधि द्वारा संश्लेषित किया जाता है। पैरानाइट्रो बेन्जीन को अप्रत्यक्ष विधि से संश्लेषित किया जाता है।



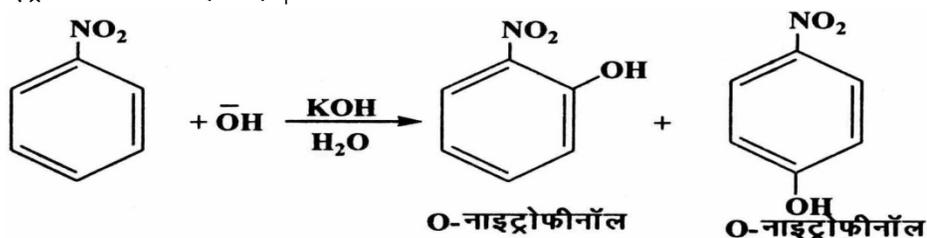
13.3 नाइट्रोऐरीन में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि (Mechanism of nucleophilic substitution in nitroarenes)

नाइट्रोऐरीन में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ कठिनाई से होती हैं। नाइट्रोबेन्जीन की संरचना निम्न अनुनादी संरचनाओं की अनुनादी संकर द्वारा दर्शायी जाती है।

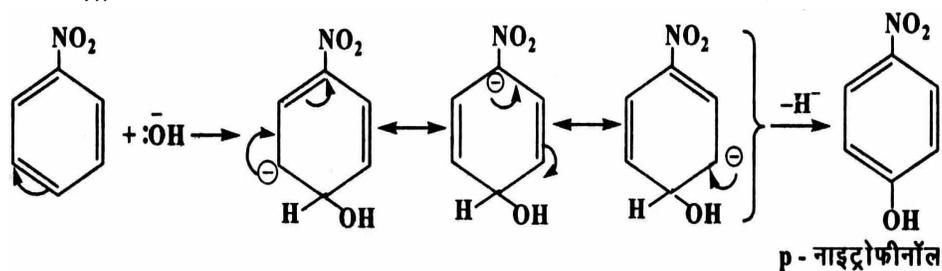


अनुनादी संकर से स्पष्ट है कि -

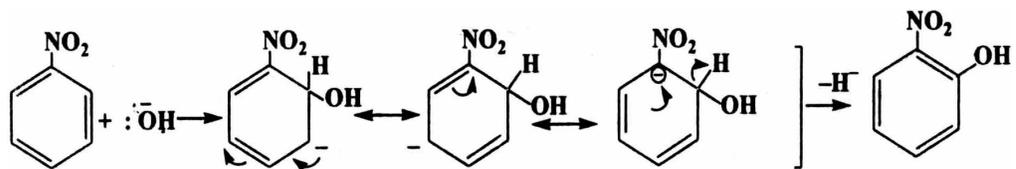
- (i) नाइट्रो समूह ऑर्थो व पैरा-स्थितियों से इलेक्ट्रॉन आकर्षित करता है जिसके परिणामस्वरूप ये स्थितियाँ आंशिक रूप से धनावेशित हो जाती हैं अतः नाइट्रो समूह बेन्जीन वलय को नाभिक स्नेही (Nucleophilic) अभिक्रियाओं के प्रति संवेदनशील बना देता है। अतः जब नाइट्रोबेन्जीन को पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ गर्म करते हैं तो ऑर्थो व पैरा नाइट्रोफीनॉल प्राप्त होते हैं।



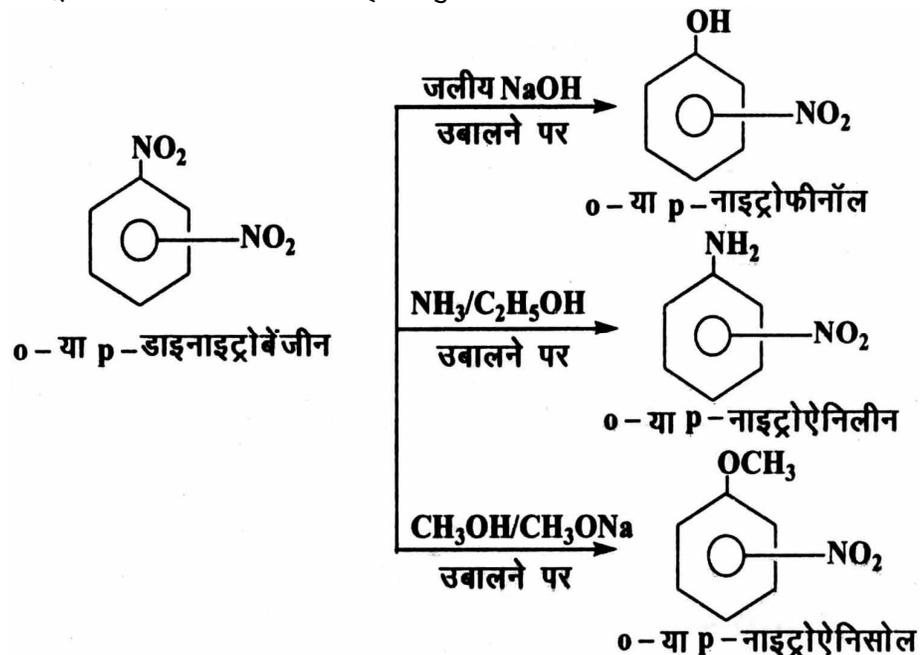
पैरा नाइट्रोफीनॉल का बनना निम्न प्रकार से स्पष्ट किया जा सकता है -



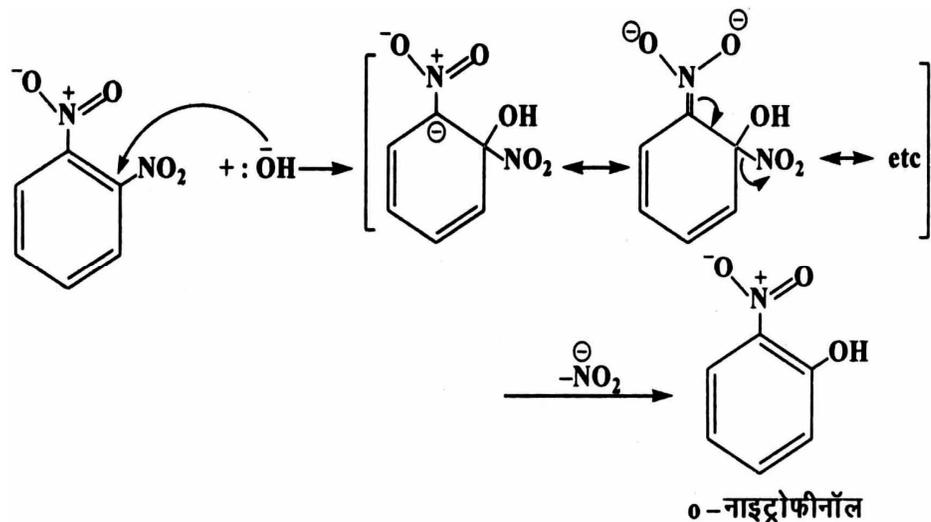
इसी प्रकार ऑर्थो नाइट्रोफीनॉल का बनना भी दर्शाया जा सकता है -



यदि NO_2 समूह के o - अथवा p - स्थिति पर इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह उपस्थित हो तो NO_2 समूह को अन्य नाभिक स्नेही द्वारा सुगमता से प्रतिस्थापित किया जा सकता है ।

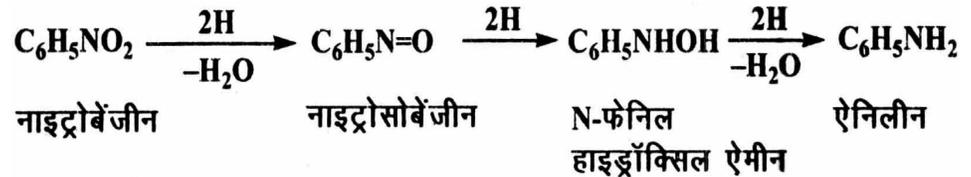


O- एवं P - डाइनाइट्रोबेंजीन में एक नाइट्रो समूह का -I तथा -M प्रभाव वलय के उस C- परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देता है जिस पर दूसरा $-\text{NO}_2$ समूह उपस्थित होता है । इस प्रकार C- परमाणु पर नाभिक स्नेही आक्रमण सुगमता से हो जाता है । उदाहरणार्थ o-डाइनाइट्रोबेंजीन की जलीय NaOH के साथ अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार से दर्शा सकते हैं -



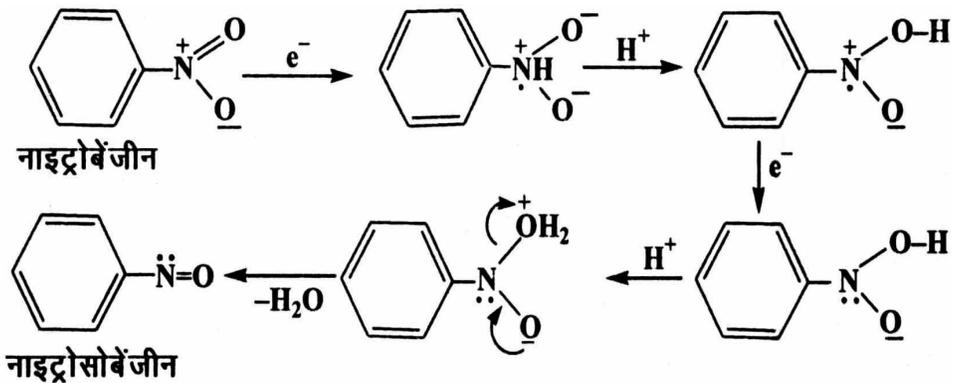
13.4 नाइट्रोसमूह की अभिक्रियाएँ : अपचयन

नाइट्रोऐरीन का विभिन्न माध्यमों से अपचयन का वर्णन नाइट्रोबेंजीन का उदाहरण लेकर निम्न प्रकार कर सकते हैं। नाइट्रोबेंजीन का शीघ्रता से अपचयन हो जाता है। अपचयन के बाद बनने वाला उत्पाद अपचायक की प्रकृति और अभिक्रिया के माध्यम पर निर्भर करता है। अपचयन निम्न क्रम में पूरा किया जाता है।

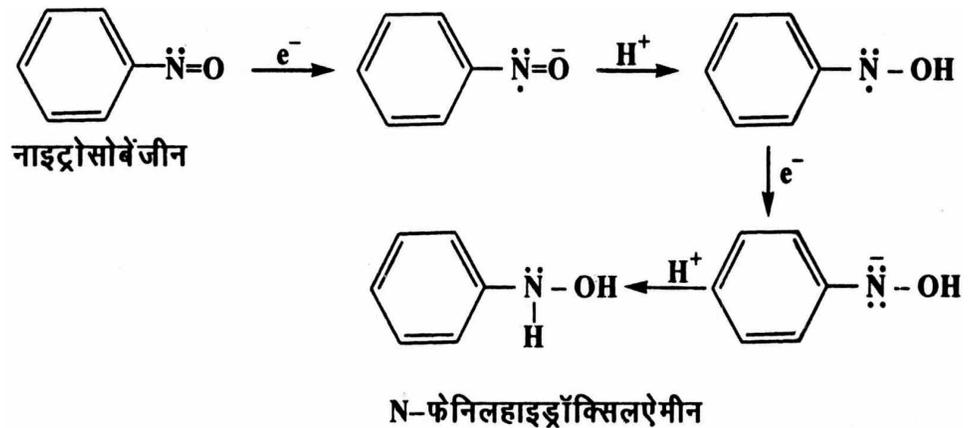


नाइट्रोबेन्जीन के अपचयन की प्रस्तावित क्रियाविधि इस प्रकार से हैं -

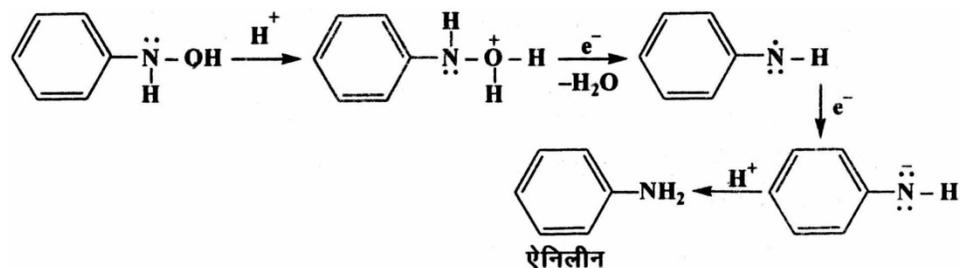
पद 1 : नाइट्रोसोबेन्जीन का बनना



पद 2 : N-फेनिल हाइड्रॉक्सिलऐमीन का बनना



पद 3 : ऐनिलीन का बनना

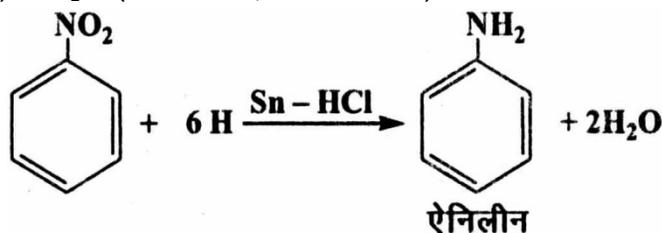


नाइट्रोबेन्जीन का विभिन्न माध्यमों में अपचयन

13.4.1 अम्लीय माध्यम में अपचयन (Reduction in acidic medium)

अम्लीय माध्यम में नाइट्रोबेन्जीन के अपचयन के फलस्वरूप ऐनीलीन मिलता है ।

अम्लीय माध्यम (i) Sn-HCl (ii) Fe-HCl (iii) SnCl₂-HCl
(iv) Fe-H₂O (HCl की थोड़ी मात्रा के साथ)



यह प्रयोग शाला विधि है ।

13.4.2 उदासीन माध्यम में अपचयन (Reduction in neutral medium)

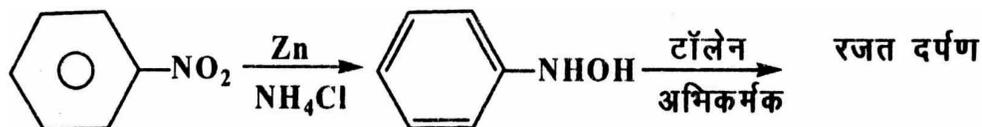
नाइट्रो यौगिकों का उदासीन माध्यम में जिंक चूर्ण तथा अमोनियम क्लोराइड के साथ अपचयन करवाने पर फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन बनता है ।



नाइट्रोबेन्जीन

N-फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन

यह अभिक्रिया मुलिकन परीक्षण के आधार पर है जिसमें N-फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन का टॉलेन अभिकर्मक के साथ गर्म करने पर रजत दर्पण बनता है ।

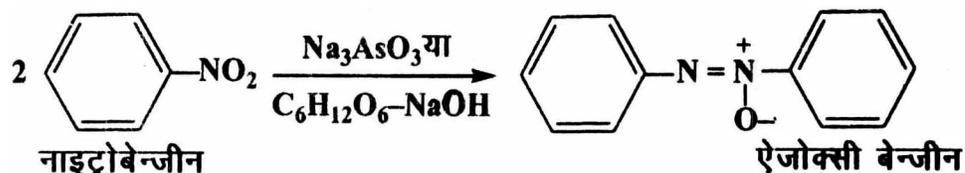


13.4.3 क्षारीय माध्यम में अपचयन (Reduction in alkaline medium)

नाइट्रयौगिक (नाइट्रोबेन्जीन) के क्षारीय माध्यम में अपचयन के क्रम को निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं तथा उत्पाद प्रयुक्त किए जाने वाले अपचायकों की प्रकृति पर निर्भर करता है ।

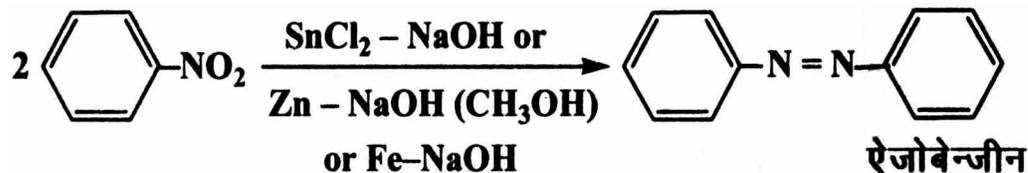
(i) ऐजोक्सी बेन्जीन का बनना (Azoxybenzene formation)

जब नाइट्रोबेन्जीन का अपचयन सोडियम आर्सेनाइट या ग्लूकोस के क्षारीय विलयन के साथ करवाते हैं तो ऐजोक्सी बेन्जीन बनता है ।



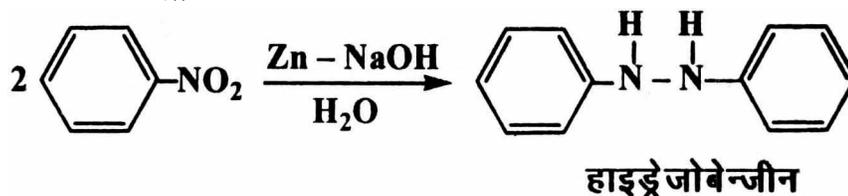
(ii) ऐजोबेन्जीन बनना (Azobenzene formation)

जब नाइट्रोबेन्जीन का अपचयन क्षारीय सोडियम स्टेनाइट या लोहे की छीलन-जलीय सोडियम हाइड्रोक्साइड या जिंक-सोडियम हाइड्रोक्साइड के मेथेनोलिक विलयन के साथ क्रिया करायी जाती है तो ऐजोबेन्जीन प्राप्त होता है ।

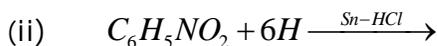
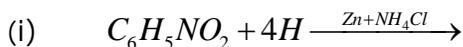


(iii) हाइड्रेजोबेन्जीन बनना (Hydrazobenzene formation)

जब नाइट्रोबेन्जीन का अपचयन जिंक के तनु सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन के साथ कराया जाता है तो हाइड्रेजोबेन्जीन बनता है ।



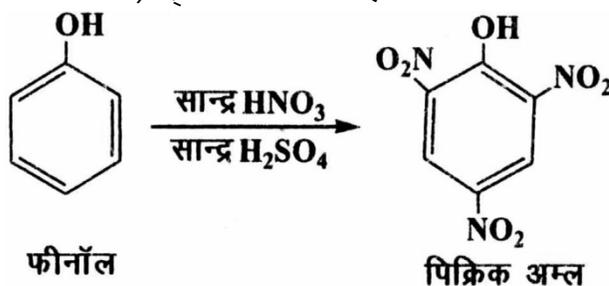
बोध प्रश्न-1 निम्न अभिक्रिया में बनने वाले उत्पाद के नाम तथा सूत्र लिखो ।



13.5 पिक्रिक अम्ल (Picric Acid) (2,4,6-ट्राईनाइट्रोफीनॉल)

(क) बनाने की विधियाँ (Methods of preparation)

(1) प्रत्यक्ष नाइट्रीकरण द्वारा : फीनॉल के प्रत्यक्ष नाइट्रीकरण से पिक्रिक अम्ल का निर्माण होता है । फीनॉल का नाइट्रीकरण, नाइट्रीकरण मिश्रण (सान्द्र नाइट्रिक अम्ल व सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल का मिश्रण) द्वारा किया जाता है ।

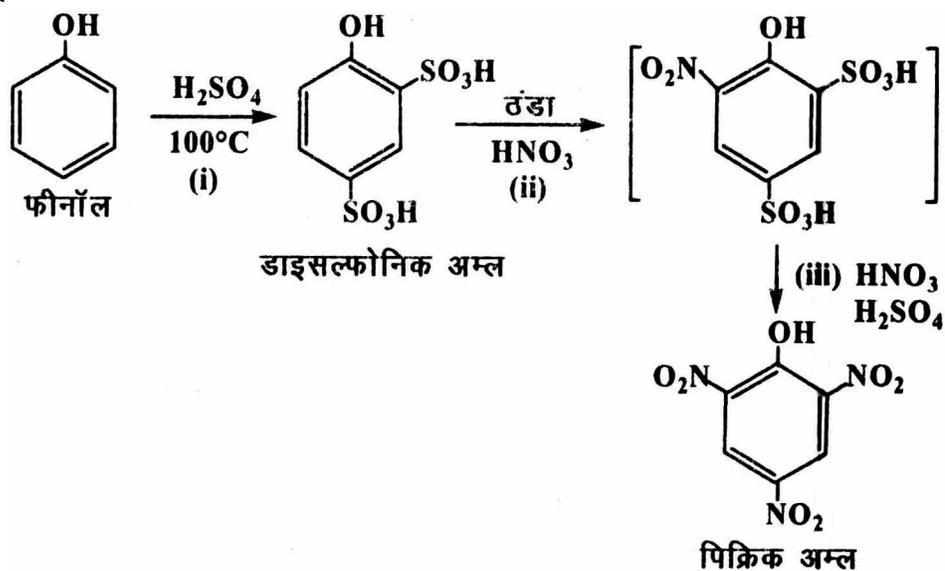


इस विधि से पिक्रिक अम्ल की बहुत कम मात्रा प्राप्त होती है क्योंकि फीनॉल की अधिकांश मात्रा नाइट्रिक अम्ल द्वारा ऑक्सीकृत हो जाती है अतः पिक्रिक अम्ल बनाने के लिए अप्रत्यक्ष विधि का प्रयोग किया जाता है ।

(2) अप्रत्यक्ष विधि (Indirect method)

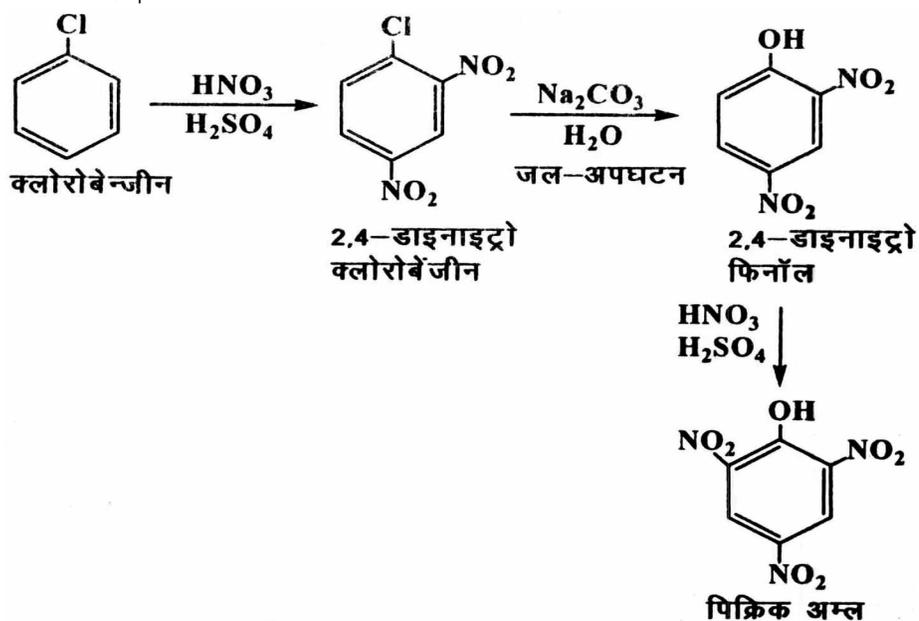
इस विधि से सर्वप्रथम फीनॉल की सल्फ्युरिक अम्ल से क्रिया करवाकर डाइसल्फोनिक अम्ल व्युत्पन्न में परिवर्तित कर लेते हैं जो कि नाइट्रिक अम्ल द्वारा आसानी से ऑक्सीकृत नहीं होता है। इस विधि की अभिक्रियाओं का क्रम निम्न है -

- (i) 100°C ताप पर फीनॉल का डाइसल्फोनीकरण
- (ii) ठण्डे HNO₃ द्वारा नाइट्रीकरण
- (iii) उच्चताप पर नाइट्रीकरण जिसमें -SO₃H समूह -NO₂ समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।



(3) क्लोरोबेन्जीन से (From chlorobenzene)

पिक्रिक अम्ल का औद्योगिक निर्माण क्लोरो बेन्जीन से निम्न अभिक्रियाओं द्वारा बनाया जा सकता है।

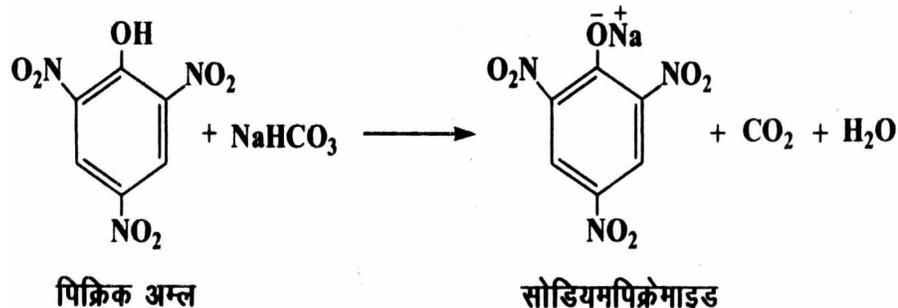


(ख) पिक्रिक अम्ल के भौतिक गुण (Physical Properties)

- (i) पिक्रिक अम्ल एक पीले रंग का क्रिस्टलीय, कड़वे स्वाद वाला ठोस, गलनांक 123°C , स्वाद कड़वा, 300°C से अधिक ताप पर विस्फोटित हो जाता है।
- (ii) ठण्डे जल में आंशिक रूप से विलेय है परन्तु गर्म जल तथा कार्बनिक विलायकों में पूर्णरूप से विलेय है।
- (iii) पिक्रिक अम्ल का जलीय व ऐल्कोहॉलिक विलय पीला होता है परन्तु इसमें तनु HCl मिलाने पर रंग अदृश्य हो जाता है।

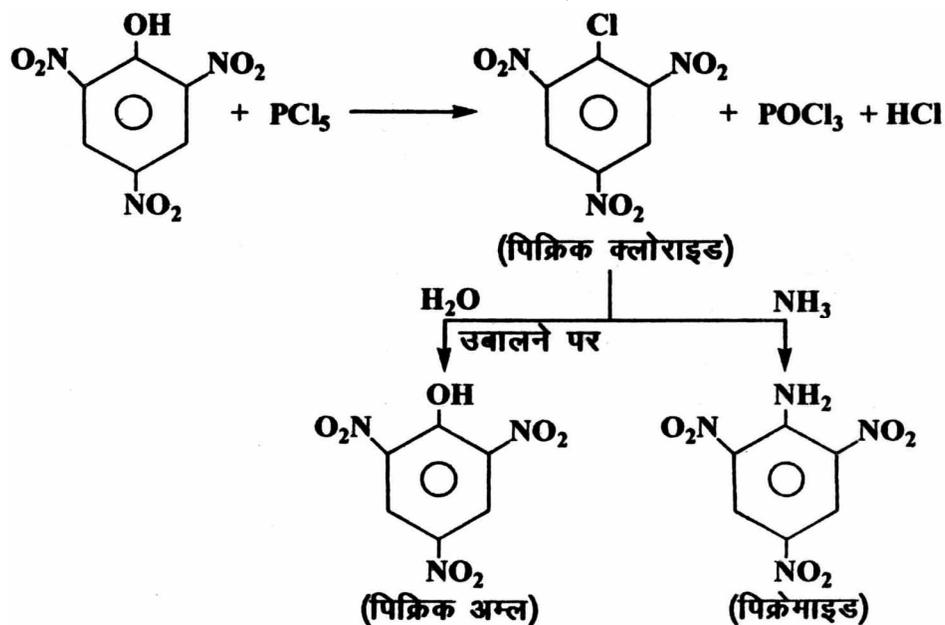
(ग) रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical Reactions)

पिक्रिक अम्ल फीनॉल से अधिक अम्लीय होता है, इसमें -OH समूह की सापेक्ष-2,4,6 स्थितियों पर प्रबल इलेक्ट्रॉन-आकर्षी $-\text{NO}_2$ समूहों की उपस्थिति फीनॉलिक समूह ($>\text{C}-\text{OH}$) की अम्लीयता बढ़ा देते हैं। नाइट्रो समूहों की उपस्थिति के कारण इसकी अम्लीयता इतनी बढ़ जाती है कि पिक्रिक अम्ल की अम्लीयता खनिज अम्लों के समान होती है। इसलिए पिक्रिक अम्ल की अम्लों की श्रेणी में सम्मिलित किया गया है।



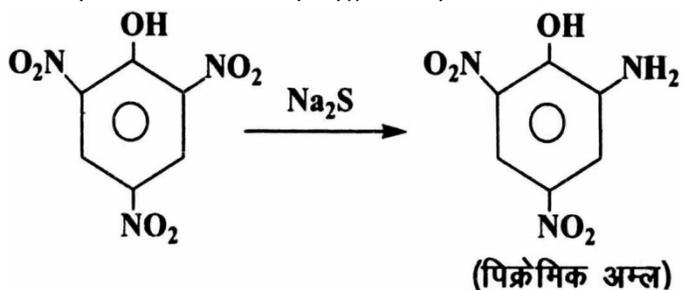
(i) PCl_5 से क्रिया (Reaction with PCl_5)

पिक्रिक अम्ल PCl_5 से क्रिया करके पिक्रिक क्लोराइड बनाता है।



(ii) अपचयन : (Reduction)

पिक्रिक अम्ल का अपचयन सोडियम सल्फाइड की उपस्थिति में करवाने पर पिक्रेमिक अम्ल (2-ऐमिनो -4,6- डाइनाइट्रोफीनॉल) प्राप्त होता है ।



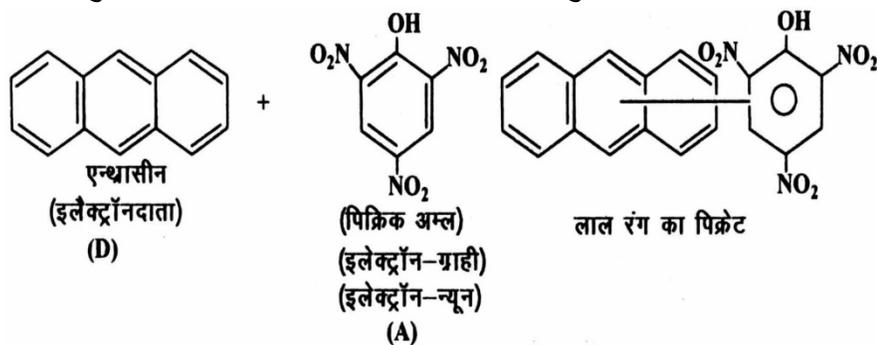
बोध प्रश्न-2 निम्न अभिक्रिया को पूर्ण करो ।

(i)

(ii)

(iii) आवेश-स्थानान्तरण संकुलों का निर्माण (Formation of Charge transfer complexes)

पिक्रिक अम्ल, ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन, ऐमीन व फीनॉल के साथ आवेश स्थानान्तरण संकुल बनाता है । ये पिक्रिक अम्ल संकुल पिक्रेट कहलाते हैं । पिक्रेट क्रिस्टलीय लाल, पीले यौगिक होते हैं तथा ये ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के परीक्षण के लिए उपयोग किए जाते हैं । जैसे पिक्रिक अम्ल ऐन्थासीन के साथ लाल क्रिस्टलीय पिक्रेट बनाता है । इसमें पिक्रिक अम्ल एक इलेक्ट्रॉन ग्राही (लुइस अम्ल) और ऐन्थासीन इलेक्ट्रॉनदाता (लुइस क्षार) की तरह कार्य करते हैं।



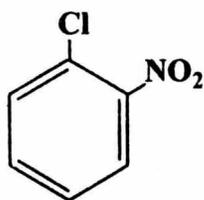
(घ) उपयोग (Uses)

- (i) पिक्रिक अम्ल को रेशम एवं ऊन रंगने के लिए रंजक के रूप में,
- (ii) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के परीक्षण में,
- (iii) विस्फोटक बनाने में,
- (iv) पिक्रिक अम्ल का 1% विलयन कुछ चर्म रोगों के उपचार में,
- (v) बूटिसिन पिक्रेट (n-ब्यूटिल-P- ऐमीनोबेन्जीन) का उपयोग जले हुये के इलाज में किया जाता है।
- (vi) कड़वे बादाम के तेल में मिलावटी पदार्थ के रूप में ।

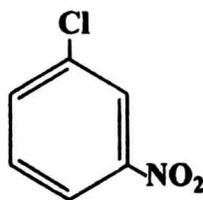
बोध प्रश्न-3 आवेश स्थानान्तरण संकुलों का निर्माण कैसे होता है |

13.6 हैलोनाइट्रो ऐरीन (Halonitroarenes)

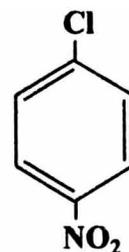
वे ऐरोमैटिक यौगिक जिनमें हैलोजन व नाइट्रोसमूह बेन्जीन वलय से जुड़े होते हैं हैलोनाइट्रो ऐरीन कहलाते हैं । अतः ये हैलोजन व नाइट्रो समूह युक्त बेन्जीन के व्युत्पन्न कहलाते हैं ।



o-क्लोरोनाइट्रोबेन्जीन



m-क्लोरोनाइट्रोबेन्जीन

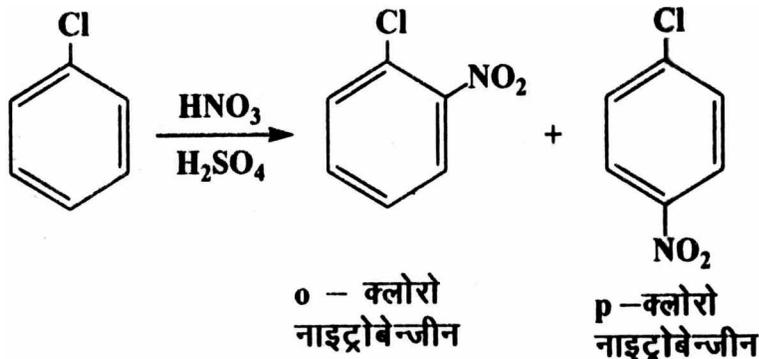


p-क्लोरोनाइट्रोबेन्जीन

(क) बनाने की विधियाँ (Methods of Preparation)

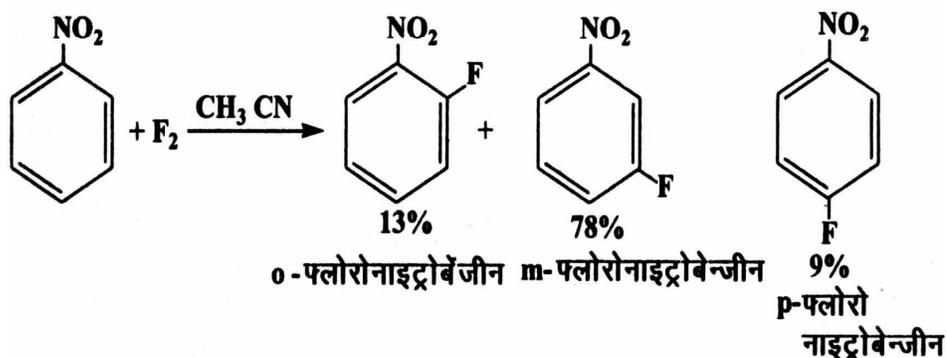
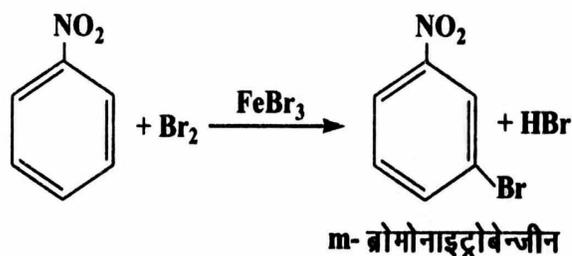
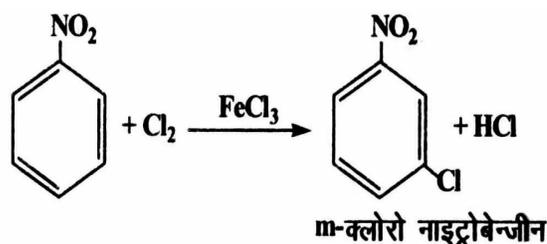
(i) ऑर्थो तथा पैरा-हैलोनाइट्रोऐरीन (o- and p- Halonitroarenes)

हैलोबेन्जीन का नाइट्रीकरण मिश्रण (nitrating mixture) से नाइट्रीकरण करवाने पर ऑर्थो व पैरा-हैलोनाइट्रोऐरीन प्राप्त होता है ।



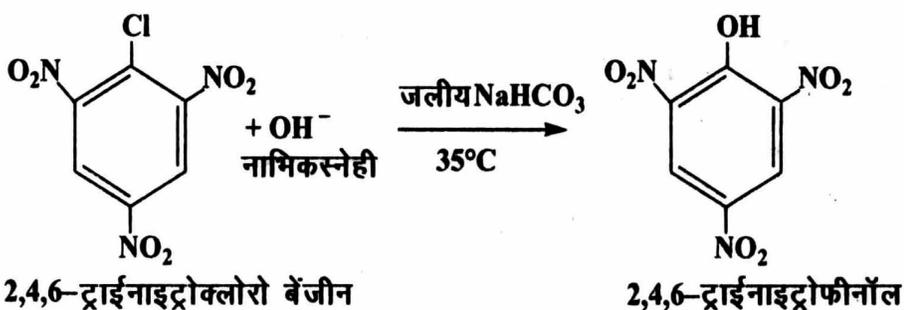
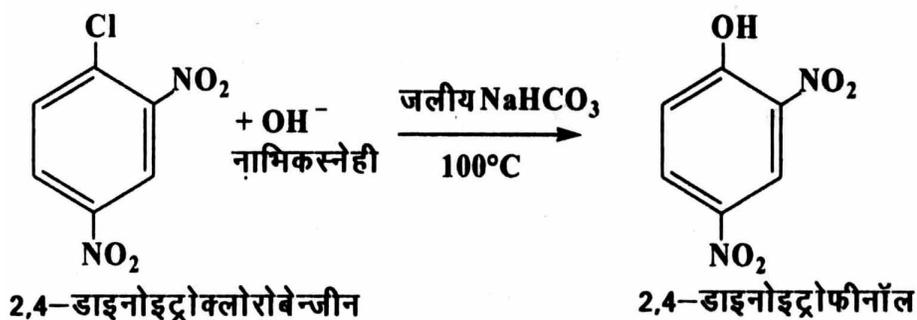
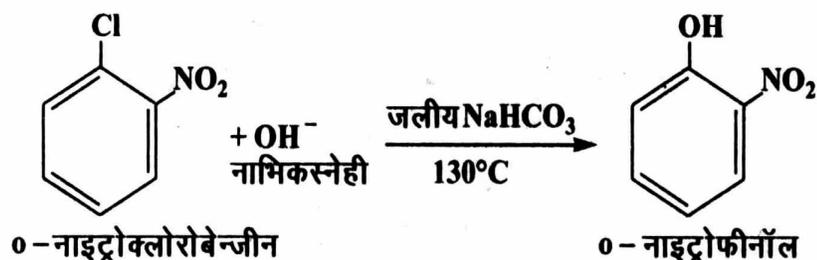
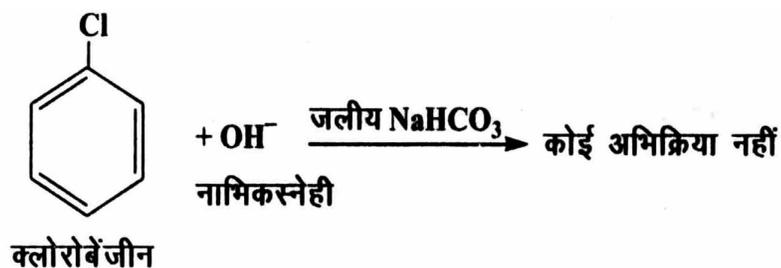
(ii) मैटा-हैलोनाइट्रोऐरीन (m-Halonitroarenes)

नाइट्रोबेन्जीन का आयन हैलाइड की उपस्थिति में हैलोजीनीकरण कराने से मैटा-हैलो नाइट्रोऐरीन बनता है ।



(ख) रासायनिक क्रियाशीलता (Chemical Reactivity)

हैलोनाइट्रोऐरीन नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ सुगमता से देते हैं। इनमें हैलोनाइट्रोऐरीन का हैलोजन परमाणु नाभिक स्नेही जैसे OH^- , NH_2^- एवं OR^- द्वारा आसानी से प्रतिस्थापित हो जाता है। हैलोबेन्जीन में बेन्जीन के SP^2 C-परमाणु और हैलोजन परमाणु के मध्य C-X बंध में हैलोजन के एकाकी इलेक्ट्रॉनयुग्म का बेन्जीन वलय पर अस्थानीकरण हो जाने के कारण द्विबन्ध गुण आ जाता है। अतः यह माना जाता है कि हैलोबेन्जीन में हैलोजन परमाणु नाभिक स्नेही अभिकर्मकों के प्रति अक्रियाशील है। हैलोबेन्जीन में हैलोजन परमाणु के ऑर्थो एवं पैरा स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन आकर्षि समूह जैसे NO_2 , नाइट्रोसो, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$ आदि उपस्थित हो तो हैलोबेन्जीन की क्रियाशीलता नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन के लिए बढ़ जाती है। उदाहरणार्थ - क्लोरोबेन्जीन NaHCO_3 के जलीय विलयन के साथ कोई अभिक्रिया नहीं देता है परन्तु ऑर्थो - क्लोरो नाइट्रोबेन्जीन के जलीय NaHCO_3 के साथ 130°C पर नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन द्वारा आर्थोनाइट्रोफिनॉल बनाता है।



(ग) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन की क्रियाविधि (Mechanism of Nucleophilic substitution reaction)

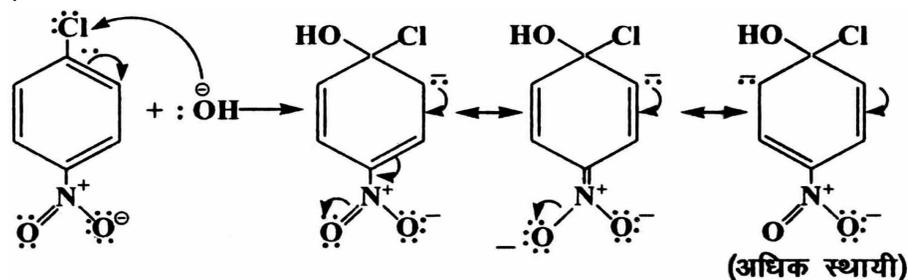
हैलोनोइट्रोबेन्जीन में हैलोजन समूह की नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन की क्रियाविधि निम्न है-

योगात्मक-विलोपन क्रियाविधि (Addition-Elimination mechanism)

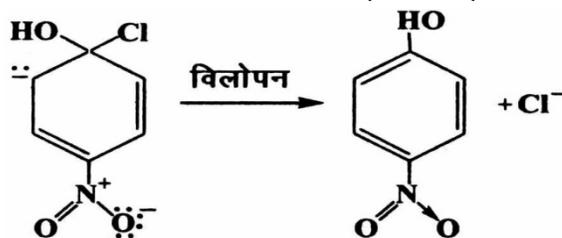
बेन्जीन वलय पर हैलोजन परमाणु की ऑर्थो एवं पैरा स्थितियों पर प्रबल इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह होने पर ऐरिल हैलाइड नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन के लिए आसानी हो जाती है ।

इस प्रकार ऐरिल हैलाइड व्युत्पन्नों में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन योगात्मक-विलोपन क्रिया द्वारा होता है। क्रियाविधि को समझाने के लिए हम p-नाइट्रो क्लोरोबेन्जीन की जलीय सोडियम बाइकार्बोनेट के साथ 130°C पर अभिक्रिया करायेगे।

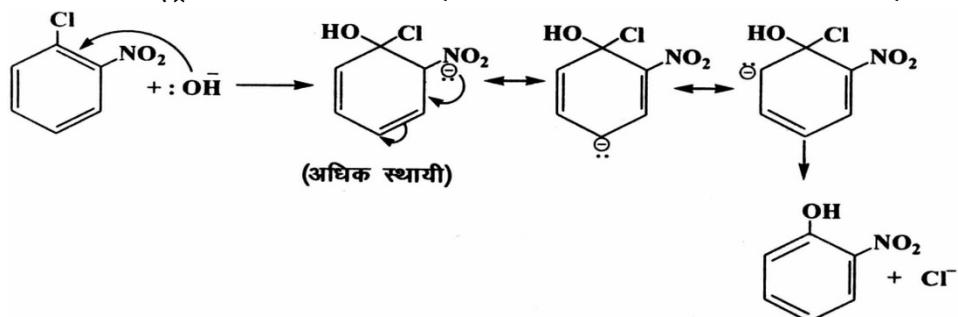
प्रथम पद : में आक्रमणकारी नाभिक स्नेही (OH⁻) p-नाइट्रोक्लोरो बेंजीन के क्लोरिन परमाणु वाले C-परमाणु पर योग करके एक अस्थानीकृत कार्बेनियम बनाता है जो कि अनुनाद द्वारा स्थायी हो जाता है।



दूसरे पद में अस्थानीकृत कार्बेनियम से हैलोजन आयन (अवशिष्ट समूह) का विलोपन हो जाता है और वलय की ऐरोमैटिकता वापस स्थापित हो जाती है।



O-नाइट्रोबेन्जीन में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन निम्न प्रकार दिखा सकते हैं।



हैलोबेन्जीन के m-स्थिति पर इलेक्ट्रॉन आकर्षण समूह (-NO₂) उपस्थित होने पर इसकी अभिक्रियाशीलता पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।

बोध प्रश्न 4 नाइट्रो हैलोऐरीन में किस प्रकार की अभिक्रियाएँ होती हैं ?

13.7 सारांश

- ऐरोमैटिक नाइट्रोयौगिक संरचनात्मक रूप से ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के व्युत्पन्न है जिनमें एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को नाइट्रो समूह से प्रतिस्थापित किया जाता है।
- नाइट्रोऐरीनों को प्रत्यक्ष नाइट्रीकरण एवं अप्रत्यक्ष नाइट्रीकरण से बनाया जाता है।
- नाइट्रोऐरीन में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ होती हैं।

- नाइट्रोऐरीन में विभिन्न माध्यमों में अपचयन हो जाता है । नाइट्रोऐरीन अम्लीय माध्यम में अपचयन कर ऐनीलीन, उदासीन माध्यम में अपचयन कर N-फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन तथा क्षारीय माध्यम में अपचयन कर ऐजोक्सी, बेन्जीन, ऐजोबेन्जीन तथा हाइड्रोबेन्जीन बनाता है ।
- पिक्रिक अम्ल (2,4,6-ट्राईनाइट्रो फिनॉल) की प्रकृति अम्लीय होती है ।
- पिक्रिक अम्ल ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन, ऐमीन तथा फिनॉल के साथ आवेश स्थानान्तरण संकुल बनाते हैं ।
- पिक्रिक एसिड हाइड्रोकार्बन, ऐमीन तथा फिनॉल के साथ पिक्रेट बनाते हैं ।
- हैलो नाइट्रोऐरीन में नाभिक स्नेही योगात्मक विलोपन अभिक्रिया होती है ।

13.8 शब्दावली

आवेश स्थानान्तरण संकुल (Charge Transfer Complex)

एक इलेक्ट्रॉनदाता एवं एक इलेक्ट्रॉन ग्राही पदार्थ के मिलने से लवण का निर्माण होता है जो कि क्रिस्टलीय होते हैं । आवेश स्थानान्तरण संकुल कहलाते हैं ।

योगात्मक विलोपन क्रियाविधि (Addition-Elimination mechanism)

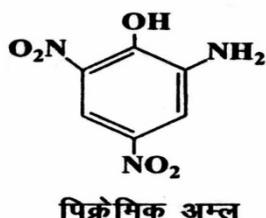
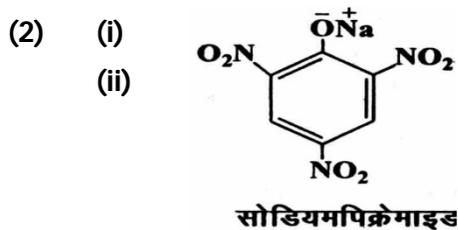
वह क्रियाविधि जिसमें सर्वप्रथम नाभिक स्नेही का योग होता है तथा दूसरे पद में नाभिक स्नेही का विलोपन होता है ।

13.9 संदर्भ ग्रन्थ

1. ऑर्गेनिक कैमस्ट्री : मोरीसन एण्ड बॉयड, प्रिंटिस हॉल ऑफ इण्डिया, नई दिल्ली
2. ऑर्गेनिक कैमस्ट्री : आई.एल.फिनार वॉल्यूम-1. पीयरसन एजुकेशन दिल्ली

13.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

- (1) (i) C_6H_5NHOH (N-फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन)
(ii) $C_6H_5NH_2$ (ऐनीलीन)



- (3) आवेश स्थानान्तरण संकुलों का निर्माण इलेक्ट्रॉनदाता उदाहरणार्थ (एन्थासीन) तथा इलेक्ट्रॉनग्राही उदाहरणार्थ (पिक्रिक अम्ल) के संयोग से पिक्रेट संकुल का निर्माण होता है।
- (4) नाइट्रो हैलोऐरीन में नाभिक स्नेही योगात्मक-विलोपन अभिक्रिया होती है ।

13.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

1. नाइट्रीकरण क्या है? बेन्जीन के नाइट्रीकरण की क्रियाविधि समझाइए ।
2. विभिन्न परिस्थितियों में नाइट्रोबेन्जीन के अपचयन का वर्णन कीजिए ।
3. हैलोनानाइट्रोऐरीने क्या है? इनकी क्रियाशीलता पर नाइट्रोसमूह के प्रभाव की व्याख्या कीजिए ।
4. निम्न से पिक्रिक अम्ल कैसे प्राप्त करेंगे -
 - (i) क्लोरोबेन्जीन से
 - (ii) फीनॉल से
5. पिक्रिक अम्ल में $-COOH$ समूह नहीं होता है, परन्तु अम्लीय गुण प्रदर्शित करता है । स्पष्ट कीजिए ।
6. आवेश-स्थानान्तरण संकुल पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए ।

इकाई- 14

ऐमीन (Amine)

इकाई की रूपरेखा

- 14.0 उद्देश्य
 - 14.1 प्रस्तावना
 - 14.2 ऐमीन के नामकरण तथा संरचना
 - 14.3 ऐमीन के भौतिक गुण तथा त्रिविम रसायन
 - 14.4 ऐमीन के मिश्रण का प्रथक्करण
 - 14.5 ऐमीनों की क्षारकता पर संरचना का प्रभाव
 - 14.6 उत्प्रेरकों के रूप में ऐमीनो लवण
 - 14.7 एल्काइल तथा ऐरिल ऐमीन के विरचन की विधियाँ
 - 14.8 ऐमीन की अभिक्रियाएँ
 - 14.9 ऐरिल ऐमीन में इलेक्ट्रॉन स्नेही ऐरोमेटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया
 - 14.10 सारांश
 - 14.11 शब्दावली
 - 14.12 संदर्भ ग्रन्थ
 - 14.13 बोध प्रश्नों के उत्तर
 - 14.14 अभ्यासार्थ प्रश्न
-

14.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको ऐमीन की निम्न बिन्दुओं (Topic) की जानकारी प्राप्त हो जाएगी ।

- * ऐमीन - नामकरण, संरचना, भौतिक गुण एवं त्रिविम रसायन
 - * ऐमीन के मिश्रण का प्रथक्करण
 - * ऐमीन की क्षारकता पर संरचना का प्रभाव
 - * उत्प्रेरकों के रूप में ऐमीन लवण
 - * विरचन की विधियों - एल्काइल तथा ऐरिलऐमीन
 - * अभिक्रियाएँ
 - * इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमेटिक प्रतिस्थापन (Electrophilic aromatic substitution reaction)
-

14.1 प्रस्तावना (Introduction)

ऐमीन कार्बनिक क्षार (Organic base) हैं तथा संरचनात्मक रूप से ये अमोनिया के कार्बनिक व्युत्पन्न हैं, जो कि अमोनिया से एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को एल्किल या ऐरिल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित करने पर प्राप्त होते हैं । हाइड्रोजन का विस्थापन एल्किल (R) समूह से हो तो योगिक ऐलिफेटिक ऐमीन (aliphatic amine) कहलाते हैं और

यदि हाइड्रोजन परमाणु का विस्थापन ऐरिल समूह (-Ar) से हो तो यौगिक ऐरोमेटिक एमीन (Aromatic amine) कहलाते हैं ।

अमोनिया (NH₃) के एक अणु में तीन हाइड्रोजन परमाणु हैं, जो ऐल्किल या ऐरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित किए जा सकते हैं । यदि अमोनिया में से एक हाइड्रोजन परमाणु का ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन होते हैं तो प्राथमिक एमीन कहलाते हैं । जैसे- R-NH₂ या Ar-NH₂ इनका क्रियात्मक समूह -NH₂ (एमीनो समूह) होता है ।

यदि अमोनिया में से दो हाइड्रोजन परमाणुओं का ऐल्किल या ऐरिल समूहों द्वारा विस्थापन हो तो यौगिक द्वितीयक एमीन (secondary amine) कहलाते हैं, जैसे-इनका क्रियात्मक समूह >NH द्वितीयक एमीन या इमिनो समूह (Imino group) कहलाता है ।

यदि अमोनिया अणु के तीनों हाइड्रोजन ऐल्किल या ऐरिल समूहों द्वारा विस्थापित हो तो यौगिक तृतीयक एमीन (Tertiary amine) कहलाते हैं । इनका क्रियात्मक समूह ≡ N तृतीयक नाइट्रोजन कहलाता है ।

एमीन के नामकरण तथा संरचना के बारे में खण्ड 14.2 तथा एमीन के भौतिक गुण, त्रिविम रसायन, मिश्रण का प्रथक्करण, क्षारकता, उत्प्रेरकों के रूप में एमीन खण्ड 14.3 से 14.8 तक विस्तृत जानकारी दी गई है ।

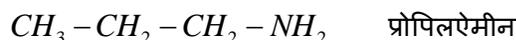
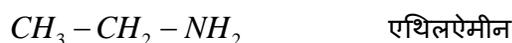
14.2 ऐमीन के नामकरण तथा संरचना

14.2.1 नामकरण (Nomenclature)

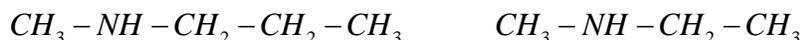
एमीन के नामकरण के लिए दो पद्धतियों का उपयोग किया जाता है ।

(अ) सामान्य पद्धति (Common Method)

(i) प्राथमिक ऐमीनो का नामकरण नाइट्रोजन परमाणु से जुड़े, ऐल्किल समूह के नाम के आधार पर किया जाता है । इसमें ऐल्किल समूह के नाम के अन्त में अनुलग्न (Suffix) एमीन जोड़ दिया जाता है ।



(ii) जब द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीन में दो या तीन भिन्न ऐल्किल समूह उपस्थित होते हैं, तो ऐल्किल समूहों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में अनुलग्न ऐमीन से पहले लिखते हैं।



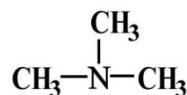
मेथिलप्रोपिलऐमीन

एथिलमेथिलऐमीन

(iii) सममित द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनो का नामकरण ऐल्किल समूह के नाम के आगे पूर्वलग्न डाइ व ट्राइ जोड़ कर करते हैं ।

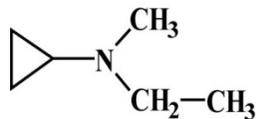


डाइमेथिल ऐमीन



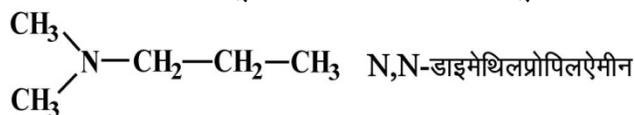
ट्राइमेथिलऐमीन

(iv) अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम को निर्धारित करने में डाइ, ट्राइ, द्वितीयक (Secondary) या तृतीयक (tertiary) आदि को नहीं देखा जाता है, लेकिन पूर्वलग्न-आइसो (iso-), नियो (neo-) और साइक्लो (cyclo-) का ध्यान रखा जाता है ।



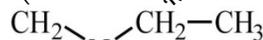
साइक्लोप्रोपिलएथिलमेथिलऐमीन

(v) असममित द्वितीयक व तृतीयक ऐमीन का N-प्रतिस्थापित प्राथमिक ऐमीन के रूप में भी नामकरण किया जाता है । सबसे बड़े समूह को मूल नाम (PARENT) के रूप में चयनित करते हैं तथा अन्य ऐल्किल समूहों को N- प्रतिस्थापी समूहों के रूप में लिखते हैं।



N,N-डाइमेथिलप्रोपिलऐमीन

(सबसे बड़ा समूह: प्रोपिल समूह (मूल नाम)
मेथिल समूह: N – प्रतिस्थापी समूह)



N-एथिल-N-मेथिलसाइक्लोहेक्सिलऐमीन

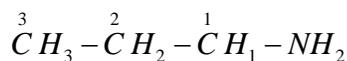
(सबसे बड़ा समूह : साइक्लोहेक्सिल (मूल नाम)
मेथिल तथा एथिल समूह : N – प्रतिस्थापी समूह)

(ब) आई.यू.पी.ए.सी. पदवति (IUPAC पदवति)

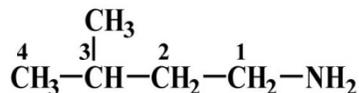
ऐमीनो के नामकरण की आई.यू.पी.ए.सी. द्वारा स्वीकृत दो प्रकार की पद्धतियाँ हैं:

(i) प्रथम पदवति

(a) इस पदवति के अनुसार प्राथमिक ऐमीनो का नामकरण प्रतिस्थापी ऐल्कनों के रूप में किया जाता है । पूर्वलग्न ऐमीनो को उसकी कार्बन श्रृंखला में स्थिति के साथ ऐल्केन के नाम के पहले लिख देते हैं ।

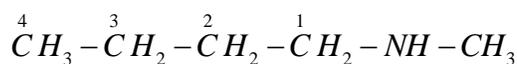


1- ऐमीनोप्रोपेन

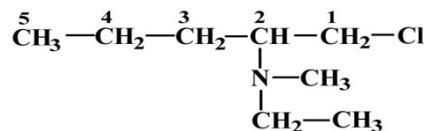


1-ऐमीनो-3-मेथिलब्यूटेन

(b) द्वितीयक व तृतीयक ऐमीनो के नामकरण में N-ऐल्किल या N,N-डाइऐल्किल को ऐमीनो शब्द में पूर्वलग्नित करके कार्बन श्रृंखला में ऐमीनो की स्थिति के साथ कोष्ठक के अन्दर लिख देते हैं ।



1-(N-मेथिलऐमीनो) ब्यूटेन

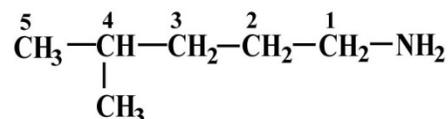


1-क्लोरो-2-(N-एथिलमेथिलऐमीनो)पेन्टेन

(ii) द्वितीयक पद्वति

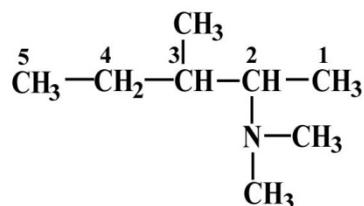
(a) इस पद्वति में ऐमीन का नामकरण क्रियात्मक समूह की अनुलग्न के साथ उसी प्रकार से करते हैं जैसे कि ऐल्कोहॉल का नामकरण किया जाता है ।

(b) सबसे लम्बी कार्बन श्रृंखला के अनुरूप ऐल्केन के अंग्रेजी नाम के अन्त में 'e' को ऐमीन द्वारा प्रतिस्थापित कर देते हैं अर्थात् श्रृंखला में उपस्थित कार्बन परमाणुओं के अनुरूप ऐल्केन के नाम के अन्त में अनुलग्न ऐमीन जोड़ देते हैं तथा ऐमीन समूह को वहन करने वाले कार्बन परमाणु को उचित संख्या से प्रदर्शित करते हैं ।



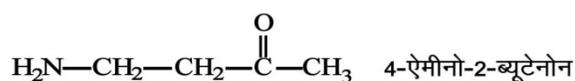
4-मेथिल-1-पेन्टेनऐमीन

(c) वे ऐल्किल समूह जो नाइट्रोजन से जुड़े रहते हैं, उनकी उपस्थिति N-ऐल्किल तथा N,N-डाइऐल्किल पूर्वलग्नों द्वारा प्रदर्शित की जाती है ।



N,N-डाइमेथिल-3-मेथिल-2-पेन्टेनऐमीन

(d) वे ऐमीन जिनमें एक से अधिक क्रियात्मक समूह होते हैं तो ऐमीनो समूह को मूल अणु पर प्रतिस्थापी के रूप में लिखा जाता है ।



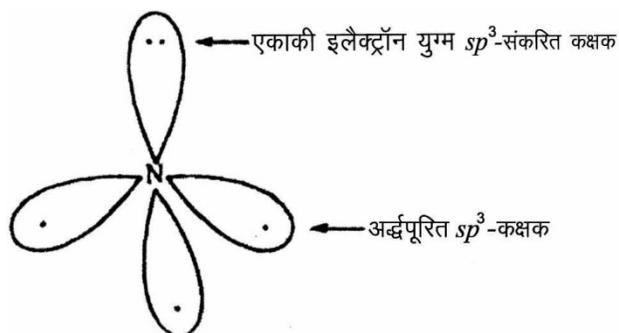
बोध प्रश्न 1- निम्न के I.U.P.A.C लिखिए ।

- (i) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
- (ii) $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$
- (iii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- (iv) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_5$

14.2.2 संरचना (Structure)

(i) ऐलिफैटिक ऐमीन (Aliphatic amines) : ऐमीनो की संरचना अमोनिया के समान ही होती है, क्योंकि ऐमीन अमोनिया के व्युत्पन्न हैं । ऐमीन में नाइट्रोजन लगभग sp^3 -संकरित होता है ।

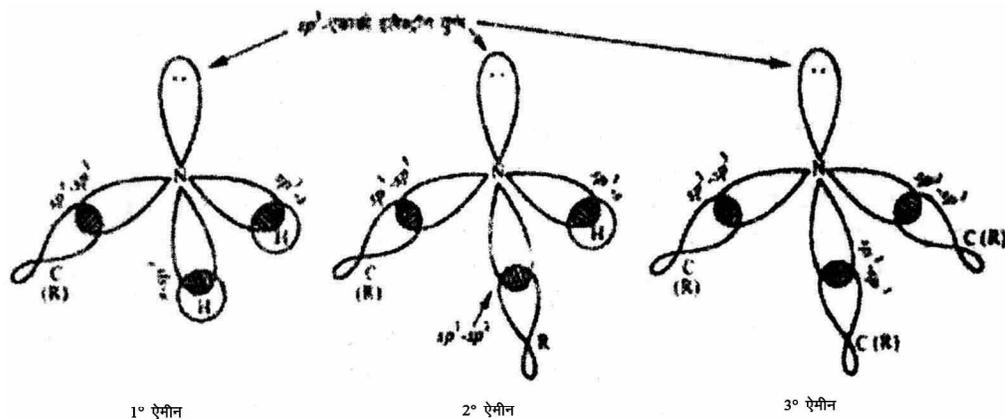
अतः नाइट्रोजन में तीन sp^3 -संकरित कक्षक अर्द्धपूरित (half filled) होते हैं, जब कि एक sp^3 -संकरित कक्षक इलेक्ट्रॉन युग्म युक्त होता है। चारों sp^3 -संकरित कक्षक कार्बन के चारों sp^3 -संकरित कक्षकों के समान ही समचतुष्फलक के चारों कोनों पर अभिविन्यासित होते हैं।



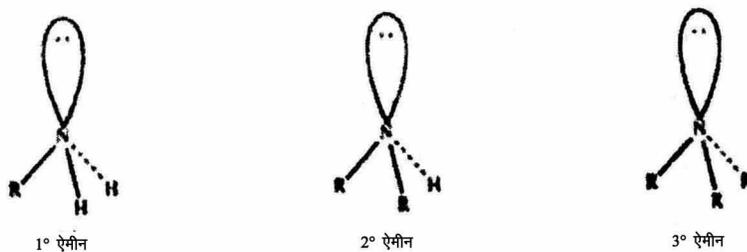
(sp^3 -संकरित नाइट्रोजन)

नाइट्रोजन के तीन अर्द्धपूरित (half filled-एक इलेक्ट्रॉन युक्त) sp^3 -संकरित कक्षक कार्बन के अर्द्धपूरित sp^3 -कक्षक या हाइड्रोजन के अर्द्धपूरित s कक्षकों के साथ समाक्षीय अतिव्यापन द्वारा क्रमशः σ C-N तथा N-H बन्ध बना सकते हैं।

नाइट्रोजन का एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म युक्त sp^3 -संकरित कक्षक बन्ध बनाने में प्रयुक्त नहीं होता है। प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°) तथा तृतीयक (3°) ऐमीनों की अणु-कक्षक संरचनाएँ निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती हैं।



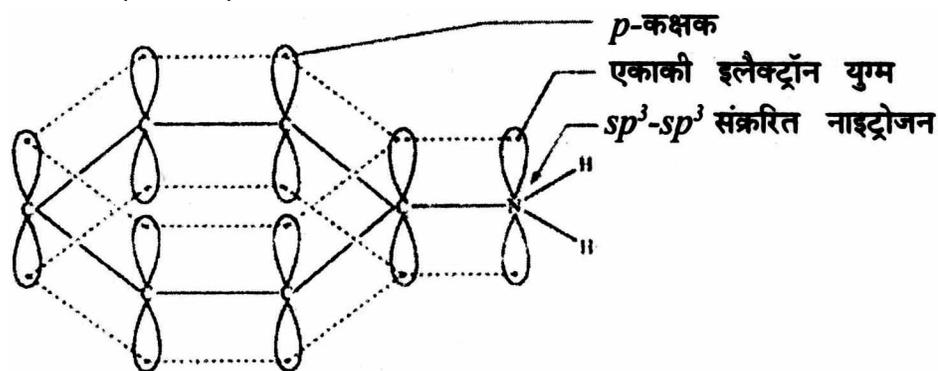
(ऐमीनों की अणु कक्षक संरचनाएँ)



(ऐमीनों की अणु संरचनाएँ)

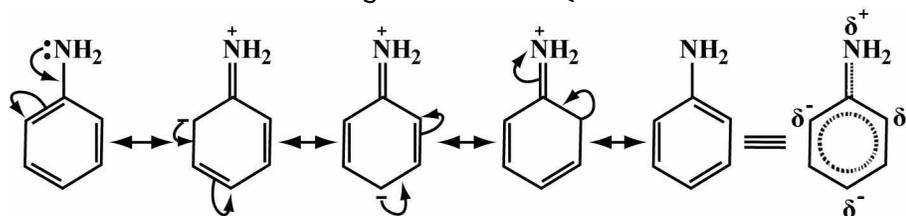
अतः समचतुष्फलकीय संरचना के तीन कोनों पर ऐल्किल समूह या हाइड्रोजन स्थित होते हैं। (C-N तथा N-H बन्ध), जबकि चौथे कोने (corner) पर एकाकी-इलेक्ट्रॉन युग्म होता है। मेथिल ऐमीन में C-N-H बन्ध कोण का मान 107° होता है, जो कि अमोनिया के H-N-H बन्ध कोण (107.3°) के समान ही होता है, परन्तु यह सामान्य चतुष्फलकीय बन्ध कोण (tetrahedral bond angle, 109.5°) से थोड़ा कम होता है। अतः इससे स्पष्ट होता है कि नाइट्रोजन के sp^3 -कक्षकों में कार्बन के sp^3 -संकरित कक्षकों की अपेक्षा p-कक्षक के गुण अधिक होते हैं (जैसा कि बन्ध कोण p-कक्षक के गुण बढ़ने से कम हो जाता है)। इसका कारण यह है कि एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म युक्त sp^3 -संकरित कक्षक (जिसमें अपेक्षाकृत p-कक्षक के गुण अधिक होते हैं) बन्धन युग्म (bonding pair) की अपेक्षा अधिक जगह घेरता है तथा अन्य बन्धों को संकुचित कर देता है। अतः अमोनिया या ऐमीन में वास्तविक रूप में नाइट्रोजन sp^3 -संकरित अवस्था में C-N तथा N-H बनाता है तथा इनकी आकृति त्रिकोणीय पिरैमिडीय होती है।

(ii) **ऐरोमैटिक ऐमीन (ऐनिलीन) [Aromatic amines- Aniline]** : ऐनिलीन के नाइट्रोजन को sp^2 -संकरित माना जा सकता है। जिसके तीन sp^2 -संकरित कक्षकों में से एक C-N σ -बन्ध तथा दो N-H σ -बन्ध बनाने में प्रयुक्त होते हैं। एक असंकरित शुद्ध p-कक्षक (असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म युक्त) बेन्जीन वलय के कार्बन परमाणुओं के p_z -कक्षकों के साथ समपार्श्विक अतिव्यापन करता है जिसके फलस्वरूप विस्थानीकृत π -आण्विक कक्षक बनता है, जो कि बेन्जीन वलय के छः कार्बन परमाणु और ऐमीनो समूह (-NH₂) के नाइट्रोजन परमाणु पर विस्तारित हो जाता है।



(ऐनिलीन की अणु कक्षक संरचना)

ऐनिलीन की संरचना निम्न अनुनादी संरचनाओं द्वारा प्रदर्शित की जा सकती है।



(ऐनिलीन की अनुनादी संरचनाएँ)

अतः ऐनीलीन में विस्थानीकरण के फलस्वरूप दो प्रभाव परिलक्षित होते हैं:

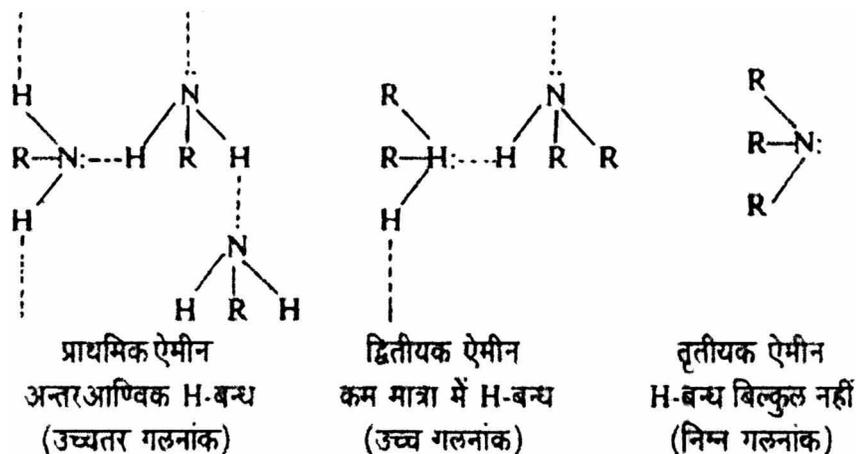
- (a) विस्थानीकरण नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देता है। इस कारण इसकी क्षारीय प्रकृति कम हो जाती है।
- (b) बेन्जीन वलय में इलेक्ट्रॉन का घनत्व बढ़ जाता है। अतः इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति ऐनीलीन की क्रियाशीलता बढ़ जाती है।

बोध प्रश्न 2- ऐनीलीन की अनुनादी संरचना लिखिए।

14.3 ऐमीन के भौतिक गुण तथा त्रिविम रसायन

14.3.1 ऐमीनो के भौतिक गुण (Physical Properties of Amines)

(i) **गलनांक-क्वथनांक (Melting and Boiling Point)** - प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीनों में ऋणविद्युती परमाणु नाइट्रोजन के साथ हाइड्रोजन परमाणु जुड़ा हुआ है। अतः दो अणुओं के मध्य अन्तराण्विक हाइड्रोजन बन्ध द्वारा संगुणन (association) होने की पूरी संभावना है। इस कारण से ऐमीनो यौगिकों के गलनांक व क्वथनांकों के मान उच्च होते हैं। लगभग समान अणुभार वाले हाइड्रोकार्बनों की तुलना में द्वितीयक ऐमीनो के गलनांक क्वथनांक उच्च और प्राथमिक ऐमीनो के उच्चतर होते हैं।



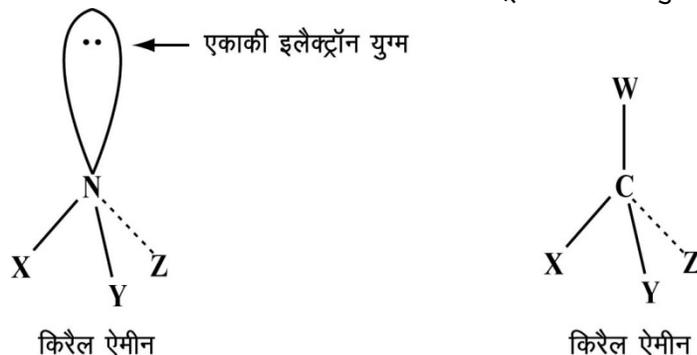
एलिफैटिक ऐमीनों के गलनांक-क्वथनांक तदनरूपी ऐल्कोहॉलों की तुलना में कम होते हैं, क्योंकि ऐल्कोहॉल में H-बन्ध -O-H समूह से होता है तथा ऐमीन में >NH समूह से और ऑक्सीजन की विद्युतऋणता नाइट्रोजन से अधिक होती है। अतः ऐल्कोहॉलों में ऐमीनों की तुलना में प्रबल हाइड्रोजन बन्ध बनते हैं। इसलिए इनके क्वथनांक ऐमीनों की तुलना में अधिक होंगे।

(ii) **विलयता :-** निम्नतर समस्त एलिफैटिक ऐमीन (प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक) जल में घुलनशील हैं, क्योंकि सभी में नाइट्रोजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन युग्म है, जो जल के साथ H-बन्ध भी दुर्बल बनता है। यही कारण है कि ऐल्कोहॉलों में ऐमीन जल की तुलना में कम विलयशील होते हैं।

प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक एमीन, जिनके ऐल्किल समूह में पाँच कार्बन से कम कार्बन परमाणु होते हैं, जल में विलय होते हैं, परन्तु ऐल्किल समूह में कार्बन परमाणुओं की संख्या (ऐल्किल समूह का आकार) बढ़ने के साथ विलयता कम हो जाती है। क्योंकि जैसे-जैसे ऐल्किल समूह बढ़ते हैं। वैसे जल के साथ हाइड्रोजन बन्ध बनने की संभावना कम होती जाती है। ऐरोमेटिक एमीन में बेन्जीन वलय की उपस्थिति से अणु का हाइड्रोजन भाग बड़ा हो जाता है। अतः इनकी विलयता घट जाती है, लेकिन ये कार्बनिक विलायकों में विलयशील होते हैं।

14.3.2 त्रिविम रसायन (Stereochemistry)

एमीन का अणु जिसमें नाइट्रोजन से जुड़े तीनों ऐल्किल समूह भिन्न-भिन्न होते हैं तो वह असममित या किरैल अणु कहलाता है। इस प्रकार के अणु में सममित-तल (plane of symmetry) नहीं होता है। इसलिए ऐसे अणु के दो विन्यास संभव होते हैं, जो एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब होते हैं तथा जिन्हें एक दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता है। यदि नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म को एक प्रतिस्थापी के रूप में मान लें तो किरैल एमीन, किरैल, ऐल्केन के समान होगी, जिसमें चार भिन्न समूह कार्बन से जुड़े रहते हैं।

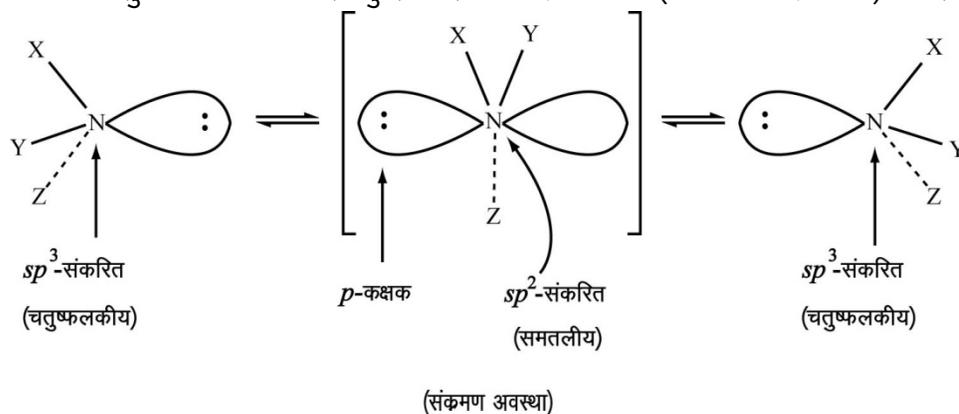


सैद्धान्तिक रूप से तृतीयक एमीन, जिसमें नाइट्रोजन से तीन भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापी जुड़े रहते हैं, को दो प्रतिबिम्ब समावयवियों में वियोजित किया जा सकता है, परन्तु प्रायोगिक रूपसे अधिकांश किरैल एमीन दो प्रतिबिम्ब समावयवियों में वियोजित नहीं किये जा सकते हैं। इसका कारण यह है कि दोनों प्रतिबिम्ब समावयवी साधारण ताप पर बहुत शीघ्रता से एक दूसरे में परिवर्तित हो जाते हैं। इस प्रकार का प्रतीपन (inversion) पिरैमिडीय प्रतीपन (pyramidal inversion) या (एमीन प्रतीपन) कहलाता है, जिसमें नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म साधारण ताप पर शीघ्रता से अन्दर की तरफ से बाहर की तरफ उलट जाता है। (जैसे कि तेज हवा में छतरी उलट जाती है।)



पिरैमिडीय प्रतीपन की क्रियाविधि : पिरैमिडीय प्रतीपन संक्रमण अवस्था द्वारा सम्पन्न होता है तथा इसमें मुख्य रूप से निम्न परिवर्तन होते हैं :

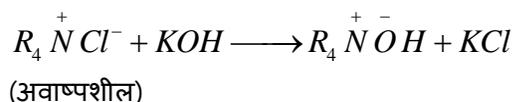
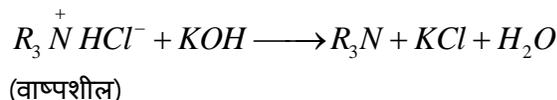
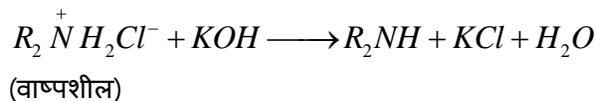
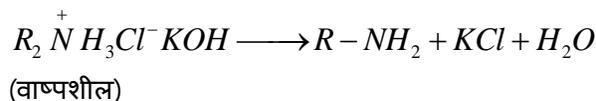
- ऐमीन नाइट्रोजन sp^3 -संकरण में परिवर्तित होकर संक्रमण अवस्था बनाता है, जिसमें नाइट्रोजन से जुड़े समूह 120° बन्ध कोण के साथ समतलीय होते हैं तथा एकांकी इलैक्ट्रान युग्म p-कक्षक में स्थित होता है।
- संक्रमण अवस्था का sp^2 -संकरित नाइट्रोजन पुनः sp^3 -संकरित होकर चतुष्फलकीय ज्यामिति युक्त प्रतिबिम्ब समावयवी (उल्टे विन्यास वाला) बनाता है।



पिरैमिडीय प्रतीपन के लिए आवश्यक ऊर्जा अवरोध 6 कि.कै. प्रति मोल होता है जो कि साधारण ताप पर प्राप्त ऊर्जा से भी कम होता है। इसलिए पिरैमिडीय प्रतीपन इतनी शीघ्रता से होता है कि दोनों प्रतिबिम्ब समावयवीयों को पृथक नहीं कर सकते हैं।

14.4 ऐमीन के मिश्रण का प्रथक्करण

ऐमीनो के मिश्रण में प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीनो के लवणों के अलावा चतुष्क अमोनियम लवण भी होते हैं। इसलिए मिश्रण को KOH से उदासीन करके आसवित करते हैं। प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीन वाष्पित होकर ऊपर आ जाते हैं तथा अवाष्पशील चतुष्क अमोनियम लवण फ्लास्क में ही नीचे छोड़ दिया जाता है।



इस प्रकार से प्राप्त वाष्पित में प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीन होते हैं, जिन्हें पृथक करने के लिए मुख्यतः दो विधियों का उपयोग किया जाता है ।

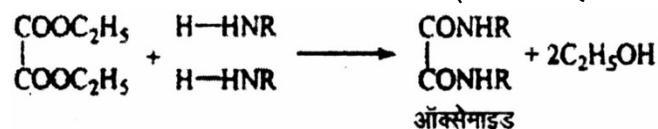
1. हॉफमान विधि (Hoffmann's Method)

यह विधि ऐमीनों (1° , 2° और 3°) में उपस्थित सक्रिय हाइड्रोजन परमाणुओं (नाइट्रोजन से जुड़े हाइड्रोजन) की संख्या पर आधारित है :

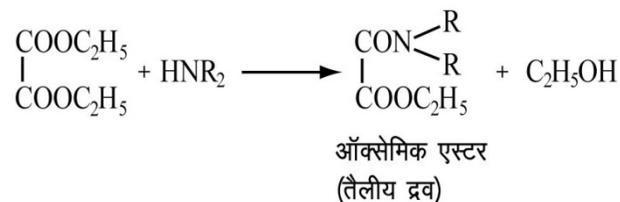
- प्राथमिक में दो सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु
- द्वितीयक में एक सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु
- तृतीयक में एक भी नहीं होता है

अतः अब ऐमीनो के मिश्रण को डाइएथिल ऑक्सेलेट से अभिकृत कराते हैं तो मिश्रण में उपस्थित तीनों ऐमीन अलग- अलग प्रकार से अभिक्रिया करते हैं :-

- प्राथमिक ऐमीन क्रिस्टलीय ठोस ऑक्सेमाइड बनाता है ।

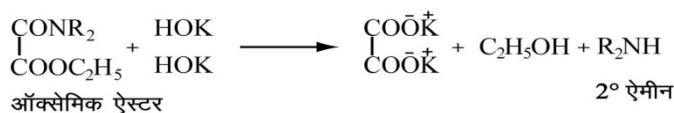


(ii) द्वितीयक ऐमीन ऑक्सेमिक एस्टर बनाता है जो कि एक तैलीय द्रव होता है। डाइएथिल ऑक्सेलेट का दूसरा एस्टर समूह त्रिविम विन्यासी बाधा के कारण क्रिया नहीं करता है।



(iii) तृतीयक ऐमीन डाइएथिल ऑक्सेलेट से अभिक्रिया नहीं करता है, क्यों इसमें कोई प्रतिस्थापनीय हाइड्रोजन उपस्थित नहीं होती है ।

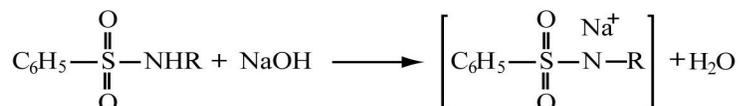
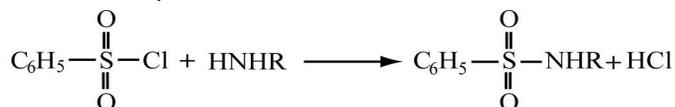
इस प्रकार से प्राप्त मिश्रण, जिसमें ऑक्सेमाइड, ऑक्सेमिक एस्टर तथा तृतीयक ऐमीन होते हैं, का प्रभाजी आसवन किया जाता है तो तृतीयक ऐमीन पहले आसवित हो जाता है । ऑक्सेमाइड (ठोस) तथा ऑक्सेमिक एस्टर (द्रव) युक्त मिश्रण को साधारण रूप से छानकर पृथक किया जा सकता है । इस प्रकार से प्राप्त हुए ऑक्सेमाइड तथा ऑक्सेमिक एस्टर को KOH से अभिकृत कराते हैं, जिससे प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीन मुक्त अवस्था में प्राप्त होते हैं।



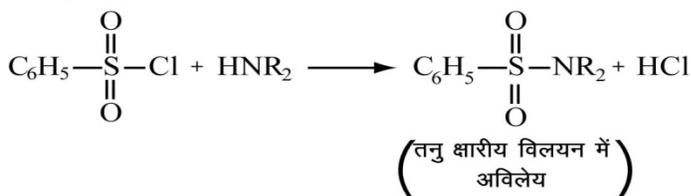
2. हिन्सबर्ग विधि (Hinsberg Method)

इस विधि में, प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीनों के मिश्रण की बेन्जीनसल्फोनिल क्लोराइड (हिन्सबर्ग अभिकर्मक) से अभिक्रिया कराते हैं । इसके उपरान्त इसे जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन से अभिकृत कराते है ।

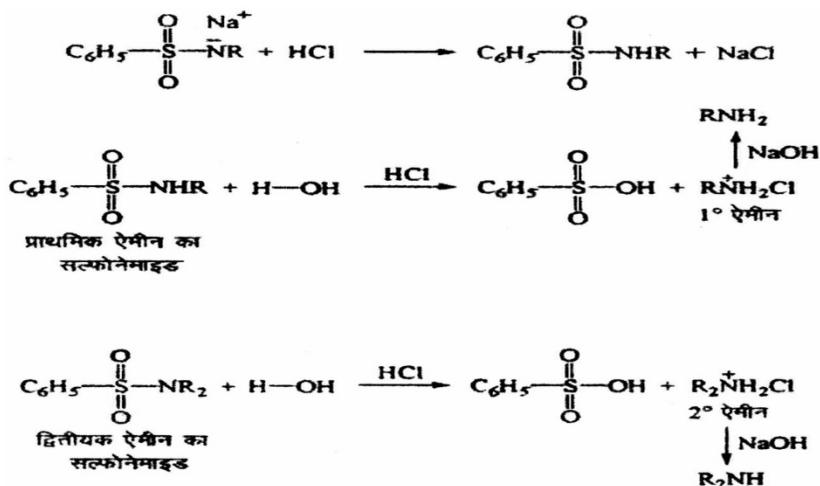
(i) प्राथमिक ऐमीन मोनो प्रतिस्थायी सल्फोनेमाइड बनाता है, जो कि सोडियम हाइड्रॉक्साइड के जलीय विलयन में विलेय है ।



(ii) द्वितीयक ऐमीन द्विप्रतिस्थापी सल्फोनेमाइड बनाता है, जो कि NaOH के जलीय विलयन में अविलेय होता है ।



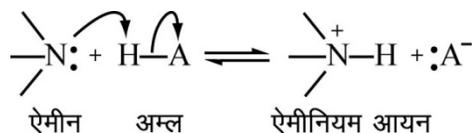
(iii) तृतीयक ऐमीन की बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड से कोई अभिक्रिया नहीं होती है । ऐमीनो के मिश्रण की जलीय NaOH विलयन की उपस्थिति में हिन्सबर्ग अभिकर्मक से अभिक्रिया कराने के उपरान्त प्राप्त अभिक्रिया मिश्रण का आसवन किया जाता है । तृतीयक ऐमीन, जो हिन्सबर्ग अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया में अप्रभावी रहता है, पहले आसवित होकर ऊपर आ जाता है । शेष बचे मिश्रण को छानते हैं । छनित को अम्लीयकृत करने पर प्राथमिक ऐमीन का अविलेय सल्फोनेमाइड प्राप्त होता है तथा ऊपर द्वितीयक ऐमीन का ठोस अघुलनशील सल्फोनेमाइड प्राप्त होता है । इस प्रकार से प्राप्त दोनों सल्फोनेमाइडों को HCl से अम्लीयकृत करने पर प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीनों के लवण प्राप्त होते हैं, जो NaOH के जलीय विलयन के साथ आसवित कर लिए जाते है ।



14.5 ऐमीनों की क्षारकता पर संरचना का प्रभाव

14.5.1 ऐमीनों की क्षारकता (Basicity of Amines)

(i) अमोनिया तथा ऐमीनो के नाइट्रोजन पर स्थित एकाकी इलैक्ट्रॉन युग्म (आबन्धी इलैक्ट्रॉन युग्म) क्षारीय प्रवृत्ति के लिए उत्तरदायी होता है। ये अम्लों के साथ क्रिया करके लवण बनाते हैं।



(ii) ऐमीन, ऐल्कोहॉल, ईथर व जल की अपेक्षा अधिक क्षारीय होते हैं, जबकि हाइड्रॉक्साइड आयन, ऐल्कोक्साइड आयन व कार्बोनायन की अपेक्षा दुर्बल क्षार होते हैं।

14.5.2 ऐमीनों की क्षारकता पर संरचना का प्रभाव

किसी ऐमीन की क्षारीय सामर्थ्य निम्न पर निर्भर करती है :-

- ऐमीन नाइट्रोजन पर प्रोटॉनीकरण के लिए एकाकी इलैक्ट्रॉन युग्म की उपलब्धता।
- ऐमीन के प्रोटॉनीकरण से बने संगत ऐमीनियम आयन का स्थायित्व।

अतः ऐमीन में उपस्थित कोई संरचनात्मक लक्षण (Structural feature) प्रोटॉनीकरण के लिए नाइट्रोजन पर इलैक्ट्रॉन का घनत्व बढ़ा देता है या ऐमीन से बने ऐमीनियम आयन को स्थायित्व प्रदान करता है तो ऐमीन की क्षारीयता को बढ़ा देगा। इस प्रकार इलैक्ट्रॉन-प्रतिकर्षी समूह (electron-releasing substituent) ऐमीन की क्षारीय सामर्थ्य को बढ़ाता है, परन्तु इलैक्ट्रॉन-आकर्षी समूह (electron-withdrawing substituents) की उपस्थिति ऐमीन की क्षारीय सामर्थ्य को कम करके उसे दुर्बल बना देता है।

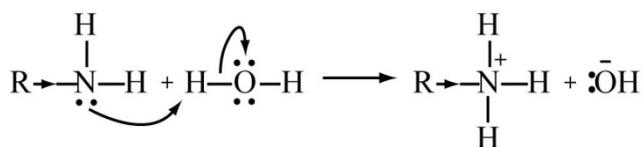
निम्नलिखित संरचनात्मक कारक ऐमीन की क्षारीय सामर्थ्य को प्रभावित करते हैं।

14.5.2.1 प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect) : ऐलिफैटिक ऐमीन अमोनिया की अपेक्षा अधिक क्षारीय होते हैं। अतः जब अमोनिया के H-परमाणु को ऐल्किल समूह द्वारा प्रतिस्थापित कर दिया जाता है तो क्षारीय सामर्थ्य बढ़ जाती है।

pK _h	NH ₃	CH ₃ NH ₂	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂
	4.74	3.36	3.25
क्षारकीय सामर्थ्य	—————→		

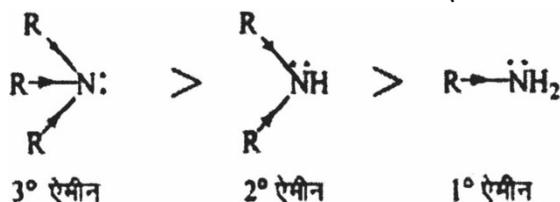
नाइट्रोजन पर उपस्थित ऐल्किल समूह के प्रेरणिक प्रभाव के आधार पर ऐमीन की क्षारकीय प्रवृत्ति की व्याख्या की जा सकती है। नाइट्रोजन पर उपस्थित ऐल्किल समूह की इलैक्ट्रॉन-प्रदान करने की क्षमता (घनात्मक प्रेरणिक प्रभाव) के कारण नाइट्रोजन पर इलैक्ट्रॉन का घनत्व बढ़ जाता है जिससे कि नाइट्रोजन का एकाकी इलैक्ट्रॉन युग्म प्रोटॉनीकरण के लिए आसानी से उपलब्ध हो जाता है।

इसके अतिरिक्त, इलैक्ट्रॉन प्रदान करने वाले समूह (ऐल्किल समूह) ऐल्किल ऐमीनियम आयन को ऐमीन की अपेक्षा धनात्मक आवेश के विस्तारण के कारण अधिक स्थायित्व प्रदान करते हैं।

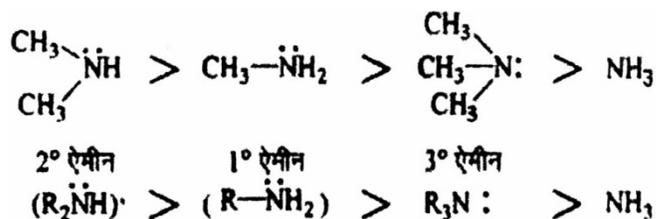


(धनात्मक आयन के विस्तारण द्वारा स्थायित्व)

अतः नाइट्रोजन पर ऐल्किल समूहों की संख्या बढ़ने से ऐमीन की क्षारीय सामर्थ्य बढ़ जाती है। इसलिए ऐल्किल ऐमीनों की क्षारीय सामर्थ्य का क्रम इस प्रकार हो सकता है।



परन्तु वास्तव में, ऐलिफैटिक ऐमीनों के जलीय विलयन की क्षारीय सामर्थ्य का निम्न क्रम होता है:-

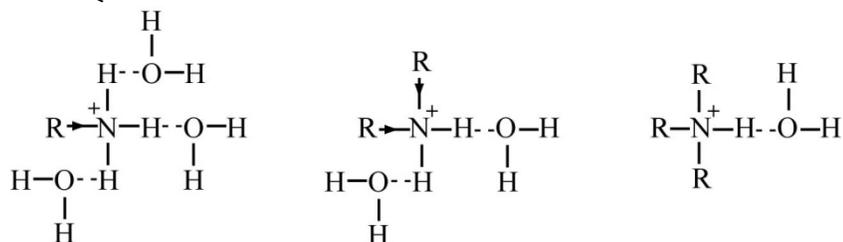


(क्षारकता का क्रम)

ऐमीनो के क्षारीय क्रम की निम्न प्रकार से व्याख्या की जा सकती है।

व्याख्या (Explanation) :

(i) जलीय विलयन में, प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीनों के संयुग्मी अम्ल क्रमशः RNH_3^+ तथा R_2NH_2^+ तृतीयक ऐमीन के संयुग्मी अम्ल ($\text{R}_3\text{N}^+\text{H}$) की अपेक्षा जल के साथ हाइड्रोजन बन्ध द्वारा अधिक प्रभावी रूप से स्थायित्व प्राप्त कर लेते हैं।



1° ऐमीनियम आयन

2° ऐमीनियम आयन

3° ऐमीनियम आयन

इसका कारण यह है कि तृतीयक ऐमिनियम आयन केवल एक हाइड्रोजन द्वारा जल के साथ हाइड्रोजन बन्ध बनाने में भाग लेता है जबकि प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीनियम आयन में क्रमशः 3 व 2 हाइड्रोजन परमाणु जल के साथ हाइड्रोजन बन्ध बनाने में भाग लेते हैं। अतः

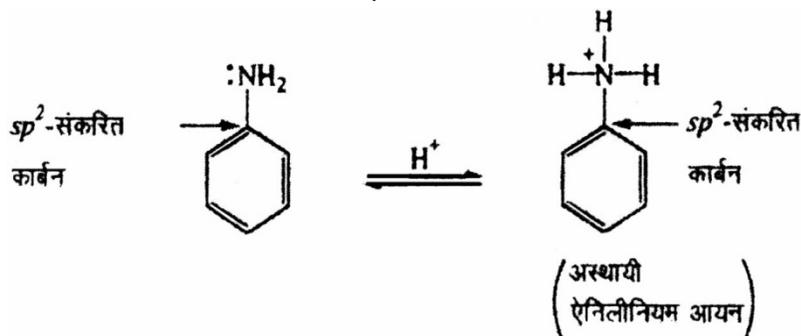
जलीय विलयन में प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीनियम आयन तृतीयक ऐमीनियम आयन के अपेक्षाकृत अधिक स्थायित्व प्राप्त कर लेते हैं ।

(ii) तृतीयक ऐमीनियम आयन का जल द्वारा कमजोर विलायकन तीन ऐल्किल समूहों के प्रेरणिक प्रभाव की अपेक्षा अधिक प्रभावी होता है । इस कारण तृतीयक ऐमीन (3^0), प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीनों की अपेक्षा कम क्षारीय होती है । फिर भी, तृतीयक ऐमीनो की ऐल्किल समूहों के प्रेरणिक प्रभाव के कारण अमोनिया की अपेक्षा अधिक क्षारीय होते हैं । अतः तृतीयक ऐमीन के नाइट्रोजन पर स्थित तीन ऐल्किल समूह त्रिविम विन्यासी बाधा उत्पन्न करते हैं जिसके कारण नाइट्रोजन का प्रोटॉनीकरण तथा तृतीयक ऐमीनियम आयन का जल द्वारा विलायकन मुश्किल हो जाता है ।

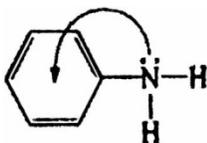
14.5.2.2 अनुनादी प्रभाव तथा संकरण :-

ऐरोमेटिक ऐमीन : ऐरोमैटिक ऐमीन (ऐनिलीन), ऐलिफैटिक ऐमीन तथा अमोनिया की अपेक्षा दुर्बल क्षार होते हैं, क्योंकि ऐरोमैटिक ऐमीन में नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलैक्ट्रॉन युग्म की प्रोटॉनीकरण के लिए उपलब्धता निम्न कारणों से कम हो जाती है :-

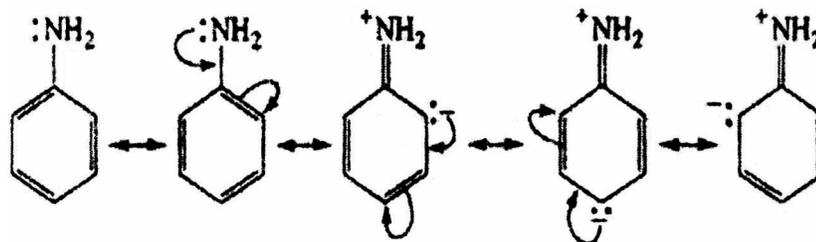
(i) ऐरोमैटिक ऐमीन में नाइट्रोजन बेन्जीन वलय के sp^2 - संकरित कार्बन से जुड़ा रहता है, जबकि ऐलिफैटिक ऐमीन में नाइट्रोजन sp^3 -संकरित कार्बन से जुड़ा रहता है । sp^2 - संकरित कार्बन, sp^3 -संकरित कार्बन की अपेक्षा अधिक विद्युत ऋणी होता है । अतः बेन्जीन का sp^2 -संकरित कार्बन इलैक्ट्रॉन - आकर्षी प्रभाव के कारण ऐनिलीन के प्रोटॉनीकरण से प्राप्त ऐनिलीनियम आयन को अस्थायी बना देता है ।



(ii) ऐरोमैटिक ऐमीन (ऐनिलीन) में नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलैक्ट्रॉन युग्म (आबन्धी इलैक्ट्रॉन) बेन्जीन के π -तंत्र से अन्तर्क्रिया करके विस्थानीकृत हो जाता है । इसलिए नाइट्रोजन पर स्थित एकाकी इलैक्ट्रॉन युग्म की प्रोटॉनीकरण के लिए उपलब्धता कम हो जाती है ।

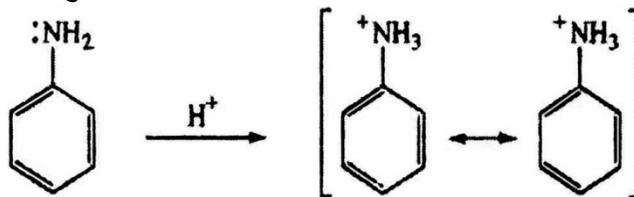


ऐनिलीन की अनुनादी संरचनाओं से स्पष्ट होता है कि इनमें नाइट्रोजन पर इलैक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है तथा बेन्जीन वलय की आर्थो - व पैरा-स्थितियों पर इलैक्ट्रॉन युग्म का विस्थानीकरण ऐनिलीन को स्थायित्व प्रदान करता है ।



(ऐनिलीन की अनुनादी संरचनाएँ)

परन्तु यदि ऐनिलीन को प्रोटॉनीकृत किया जाता है तो प्राप्त ऐनिलीनियम आयन की केवल दो अनुनादी संरचनाएँ संभव हैं । अतः ऐनिलीन, ऐनिलीनियम आयन की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है । अतः प्रोटॉनीकरण द्वारा ऐनिलीन का स्थायित्व समाप्त हो जाता है । इसी कारण ऐरोमैटिक ऐमीन दुर्बल क्षार होते हैं ।

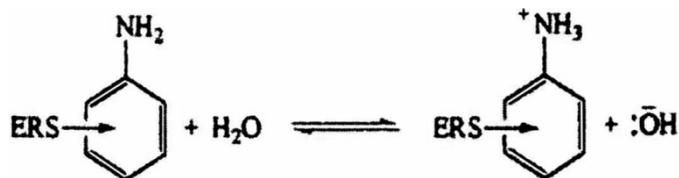


ऐनिलीनियम आयन

14.5.2.3 प्रतिस्थापी समूहों का प्रभाव (Effect of substituents) :

प्रतिस्थापी ऐरोमैटिक ऐमीनों की क्षारीय सामर्थ्य बेन्जीन वलय से जुड़े प्रतिस्थापी समूह पर निर्भर करती है:

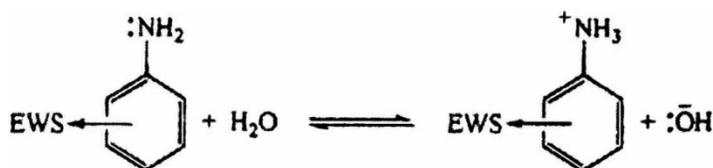
(i) इलैक्ट्रॉन-प्रतिकर्षी समूह (Electron-releasing substituents) : इलैक्ट्रॉन-प्रतिकर्षी समूह, जैसे $-OCH_3$, CH_3 , NH_2 , आदि जो बेन्जीन वलय को इलैक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति सक्रिय करते हैं, ऐरोमैटिक ऐमीन की क्षारीय सामर्थ्य को बढ़ा देते हैं । इलैक्ट्रॉन-प्रतिकर्षी समूह ऐनिलीनियम आयन को धनावेश के विस्तारण द्वारा स्थायित्व प्रदान करते हैं ।



ERS = इलैक्ट्रॉन-प्रतिकर्षी समूह

(ii) इलैक्ट्रॉन-आकर्षी समूह (Electron-withdrawing substituents) इलैक्ट्रॉन-आकर्षी समूह, जैसे $-Cl$, NO_2 , CN आदि। जो बेन्जीन वलय को इलैक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति निष्क्रिय करते हैं, ऐरोमैटिक ऐमीन की क्षारीयता कम कर देते हैं । इलैक्ट्रॉन-आकर्षी समूह ऐनिलीनियम आयन को अस्थायी बना देते हैं, तथा इनका क्षारीय

सामर्थ्य कम करने का प्रभाव उस स्थिति में अधिकतम होता है जब ये आर्थो स्थिति पर जुड़े हो ।

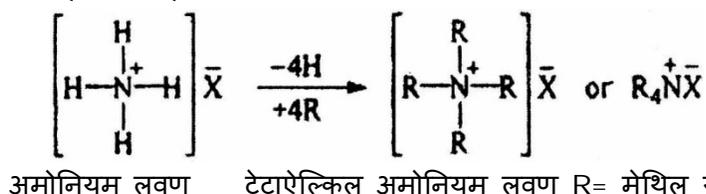


बोध प्रश्न 3- निम्न को बढ़ते हुए क्षारकता के क्रम में लिखिए ।

- (i) $NH_3, CH_3 - NH_2, CH_3 - CH_2 - NH_2$
 $CH_3 - NH, CH_3NH_2, NH_3$
- (ii) CH_3

14.6 उत्प्रेरकों के रूप में एमीनो लवण

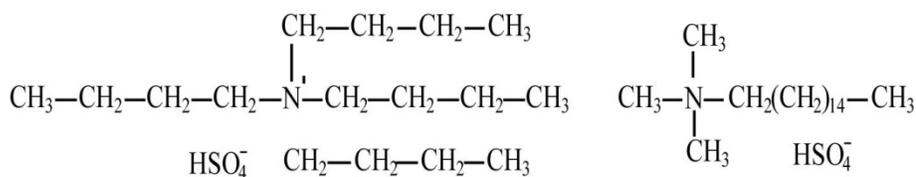
टेट्राऐल्किल अमोनियम लवण, अमोनियम लवण से व्युत्पित (derived) होते हैं । अमोनियम लवण में अमोनियम आयन के चारों हाइड्रोजन परमाणुओं को ऐल्किल समूहों द्वारा प्रतिस्थापित करके टेट्राऐल्किलअमोनियम लवण प्राप्त होते हैं । इन्हें सामान्यतः चतुष्क अमोनियम लवण कहा जाता है ।



अमोनियम लवण

टेट्राऐल्किल अमोनियम लवण R= मेथिल या n-ब्यूटिल समूह X=Cl या सामान्यतः HSO_4 (क्योंकि HSO_4 निष्क्रिय है तथा दुर्बल नाभिकस्नेही व दुर्बल क्षार है

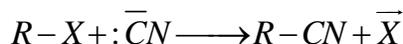
टेट्राऐल्किलअमोनियम लवण आयनिक यौगिक हैं तथा ये जल में विलेय होते हैं । परन्तु टेट्राऐल्किलअमोनियम आयन में नाइट्रोजन से जुड़े चार अधुवीय ऐल्किल समूह नाइट्रोजन पर उपस्थित धनात्मक आवेश को ढक लेते हैं और इसे लिपिडस्नेही बना देते हैं । इस कारण टेट्राऐल्किलअमोनियम आयन धनात्मक आवेशित होने के बावजूद हाइड्रोकार्बन से समानता रखता है। अतः टेट्राऐल्किलअमोनियम आयन लिपिडस्नेही के साथ-साथ तथा जल स्नेही की तरह भी व्यवहार करता है तथा जलीय व कार्बनिक, दोनों ही प्रकार के विलायकों में विलेय है । टेट्राऐल्किलअमोनियम आयन का यह गुण नाभिकस्नेही को एक प्रावस्था से दूसरी प्रावस्था में स्थानान्तरित कर देता है। इस कारण से टेट्राऐल्किलअमोनियम लवण कई प्रकार की कार्बनिक अभिक्रियाओं में उत्प्रेरकों का कार्य करते हैं । इसलिए इन्हें प्रावस्था-स्थानान्तरण उत्प्रेरक कहते हैं। टेट्राऐल्किलअमोनियम लवण (चतुष्क अमोनियम लवण), जो सामान्यतः प्रावस्था-स्थानान्तरण उत्प्रेरकों रूप में उपयोग किये जाते हैं, निम्नलिखित हैं:-



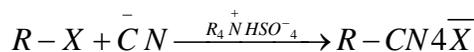
टेट्राब्यूटिल अमोनियम बाइसल्फेट

हेक्सीडेकिल ट्राइमेथिल
अमोनियम बाइसल्फेट

प्रावस्था-स्थानान्तरण उत्प्रेरक के रूप में उपयोग (Use of Phase-Transfer Catalyst) टेट्राएल्किलअमोनियम लवण के प्रावस्था-स्थानान्तरण उत्प्रेरक के रूप में उपयोग को ऐल्किल हैलाइड की सोडियम सायनाइड के साथ अभिक्रिया से समझाया जा सकता है।



परन्तु यह अभिक्रिया उतनी साधारण नहीं है, जितने साधारण रूप में दी हुई है। अपितु इस अभिक्रिया के सम्पन्न होने में कठिनाइयों का सामना करना पड़ता है। ऐल्किल हैलाइड अधुवीय विलायकों में विलेय है परन्तु सोडियम सायनाइड जल में विलेय है। अतः यदि ऐल्किल हैलाइड के अधुवीय विलायक में बने विलयन को सोडियम सायनाइड के जलीय विलयन में मिलाते हैं तो दोनों विलयन एक दूसरे में घुलनशील नहीं होते हैं बल्कि अलग-अलग परतें (layers) बनाते हैं। इस कारण दोनों यौगिक (ऐल्किल हैलाइड तथा सोडियम सायनाइड एक दूसरे से अभिक्रिया नहीं करेंगे और ऐल्किल नाइट्राइल उत्पाद के रूप में प्राप्त नहीं होगा। यदि अभिक्रिया मिश्रण में प्रावस्था-स्थानान्तरण उत्प्रेरक (टेट्राएल्किलअमोनियम लवण) की थोड़ी मात्रा मिलाते हैं तो दोनों ही यौगिक आपस में क्रिया करते हैं। इस प्रकार अभिक्रिया सम्पन्न हो जाती है।



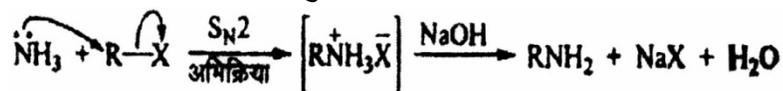
बोध प्रश्न 4- प्रावस्था-स्थानान्तरण उत्प्रेरक के रूप में उपयोग होने वाले एमीन लवण का सूत्र लिखिए।

14.7 ऐल्काइल तथा ऐरिल ऐमीन के विरचन की विधियाँ

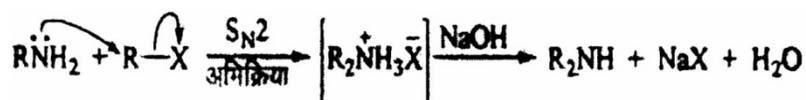
14.7.1 ऐल्किल हैलाइडों के ऐमीनो-अपघटन से : हॉफमान विधि

इस विधि में अमोनिया या ऐल्किल ऐमीन की ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया कराई जाती है, जिससे अमोनिया या ऐल्किल ऐमीन का S_N2 - क्रियाविधि द्वारा ऐल्किलीकरण हो जाता है। इस अभिक्रिया में प्राप्त ऐमीनियम लवण को क्षार के साथ क्रिया कराने से ऐमीन प्राप्त होती है।

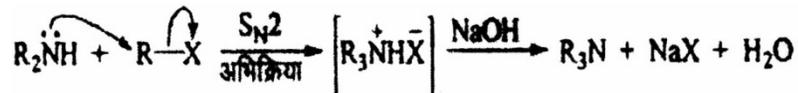
(i) यदि अभिक्रिया में अमोनिया प्रयुक्त की जाती है, तो प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होती है।



(ii) यदि प्राथमिक ऐमीन प्रयुक्त करते हैं, तो द्वितीयक ऐमीन प्राप्त होती है।

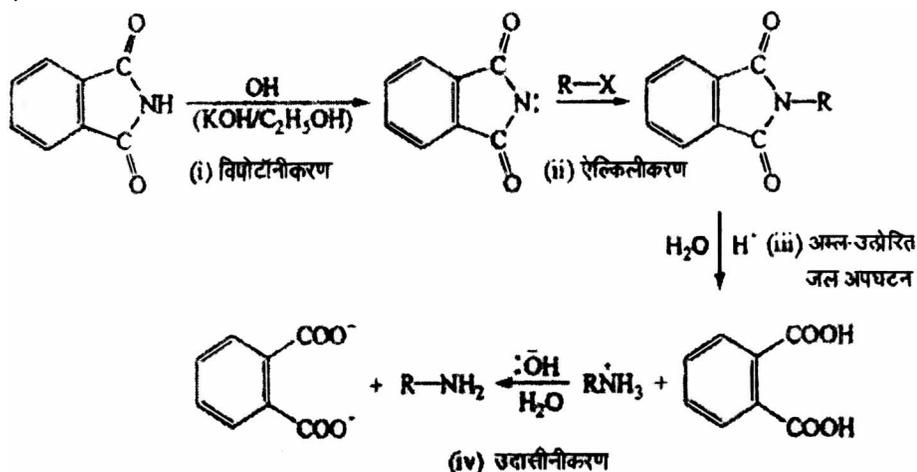


(iii) यदि द्वितीयक ऐमीन प्रयुक्त किया जाता है, तो तृतीयक ऐमीन प्राप्त होती है।



14.7.2 गैब्रिल थैलिमाइड संश्लेषण (Gabriel phthalimide synthesis)

गैब्रिल संश्लेषण द्वारा प्राथमिक ऐमीन प्राप्त किये जा सकते हैं। इस विधि में थैलिमाइड ऐल्किलीकर

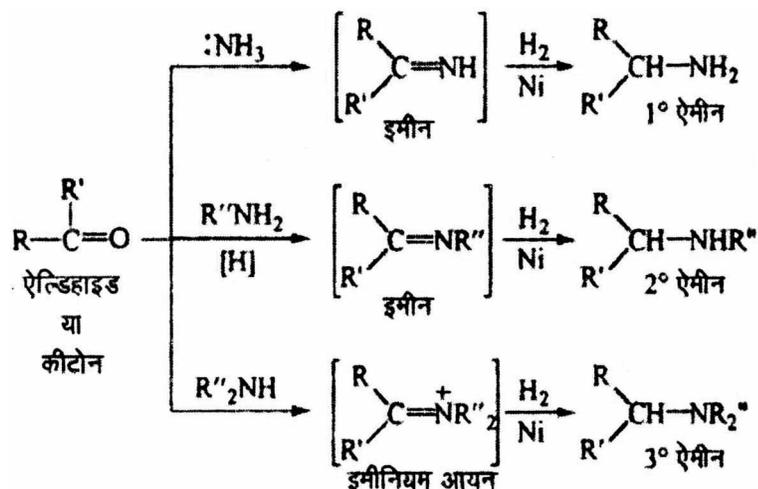


यह विधि प्राथमिक ऐमीन बनाने के लिए प्रयुक्त की जाती है।

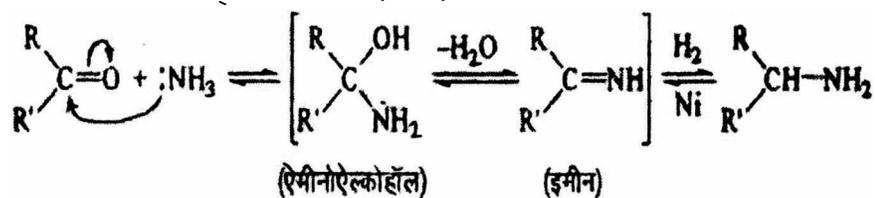
- (i) इसमें बहु ऐल्किलीकरण की समस्या नहीं होती है।
- (ii) क्योंकि थैलिमाइड में नाइट्रोजन से एक हाइड्रोजन जुड़ी रहती है, अतः ऐल्किल हैलाइड में जितने कार्बन परमाणु होते हैं, उतने ही कार्बन परमाणु युक्त ऐमीन प्राप्त होती है।
- (iii) इसमें केवल एक ऐल्किल समूह ही प्रवेशित किया जा सकता है।

14.7.3 ऐल्डिहाइड व कीटोन के अपचयीकृत ऐमीनीकरण से (Reductive amination of aldehydes and ketones)

ऐल्डिहाइड या कीटोन की अपचायक की उपस्थिति में अमोनिया या प्राथमिक ऐमीन के साथ क्रिया कराने से ऐमीन प्राप्त किये जा सकते हैं। इस विधि को अपचयीकृत ऐमीनीकरण कहते हैं।

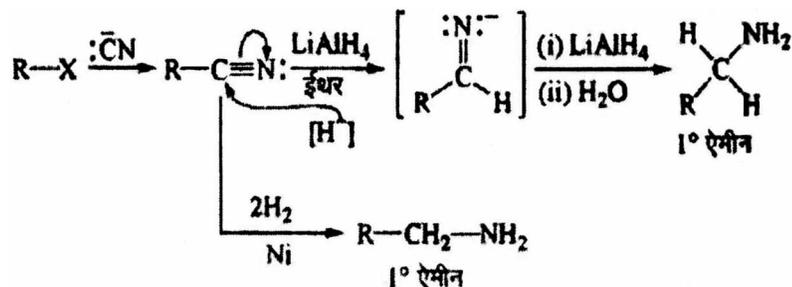


अपचयीकृत ऐमीनीकरण को ऐमीन का अपचयीकृत ऐल्किलीकरण भी कहते हैं तथा यह निम्न सामान्य क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है :



14.7.4 नाइट्राइल के अपचयन से (From reduction of nitriles)

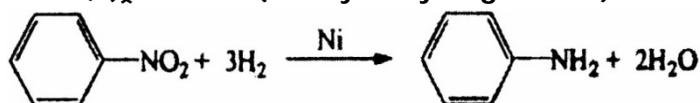
नाइट्राइल के अपचयन से भी प्राथमिक ऐमीन प्राप्त किये जा सकते हैं। इसके लिए नाइट्राइल, ऐल्किल हैलाइड तथा सायनाइड आयन की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा प्राप्त होते हैं।



14.7.5 नाइट्रो यौगिकों के अपचयन से (From reduction of nitro compounds)

ऐरोमैटिक ऐमीन बनाने के लिए यह विधि अत्याधिक उपयोग में लायी जाती है। इसमें -NO₂ समूह का कई विधियों द्वारा ऐमीनो समूह में अपचयन किया जाता है।

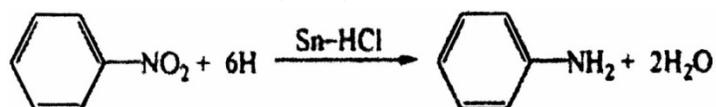
(i) उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण (Catalytic hydrogenation)



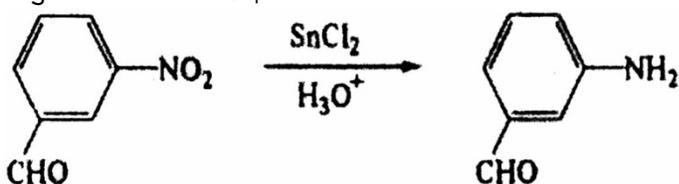
परन्तु यह विधि उन यौगिकों के अपचयन में प्रयुक्त नहीं की जाती है, जिनमें कार्बन-कार्बन द्विबन्ध तथा कार्बोनिल समूह होता है ।

(ii) धातु-अम्ल अपचयन (Metal-acid reduction)

नाइट्रोबेन्जीन का ऐनिलीन में अपचयन धातु-अम्ल (Sn-HCl, Zn-HCl तथा SnCl₂-HCl) द्वारा अपचयन का सर्वोत्तम उदाहरण है ।



SnCl₂ एक सौम्य अपचायक है तथा यौगिक में अन्य अपचयीकृत समूहों की उपस्थिति में इसे प्रयुक्त किया जाता है ।

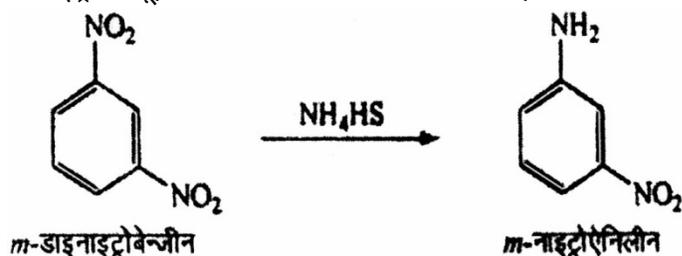


यह प्राथमिक ऐमीनो को बनाने की बहुत उपयुक्त विधि है ।

ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनो को शीघ्रता से डाइऐजोनियम लवणों में परिवर्तित कर लिया जाता है तथा इनमें से डाइऐजो समूह को अन्य क्रियात्मक समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है ।

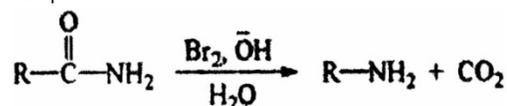
(iii) आंशिक अपचयन (Partial Reduction)

यदि यौगिकों में दो नाइट्रो समूह उपस्थित होते हैं तो एक नाइट्रो समूह को बिना प्रभावित किए दूसरे नाइट्रो समूह का अपचयन किया जा सकता है ।



14.7.6 हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया (Hofmann's Bromamide reaction)

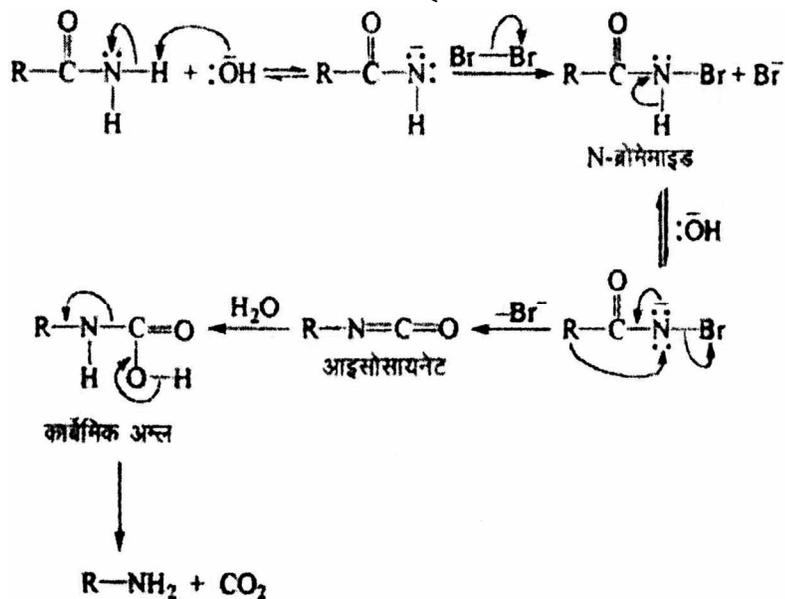
जब प्राथमिक ऐमाइड (नाइट्रोजन पर कोई प्रतिस्थापी समूह उपस्थित नहीं होता) की ब्रोमीन के क्षारीय विलयन (Br₂+NaOH) के साथ अभिक्रिया कराते हैं, तो ऐमाइड एक कार्बन परमाणु कम वाले प्राथमिक ऐमीन में परिवर्तित हो जाता है । इस अभिक्रिया को हॉफमान पुनर्विन्यास या हॉफमान अवरोहण (Hofmann rearrangement or Hofmann degradation) भी कहते हैं ।



इस अभिक्रिया में ऐमाइड का कार्बोनिल समूह CO_2 के रूप में निकल जाता है तथा ऐमाइड का R-समूह ऐमीन के नाइट्रोजन से जुड़ जाता है ।

क्रियाविधि (Mechanism) -

यह अभिक्रिया निम्न क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है ।



बोध प्रश्न 5- एमीनियम लवण से एमीन प्राप्त करने की रासायनिक अभिक्रिया लिखिए ?

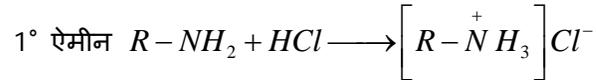
14.8 एमीन की अभिक्रिया

ऐमीनो में रासायनिक अभिक्रियाएँ मुख्यतः निम्नलिखित संरचनात्मक कारणों से होती हैं।

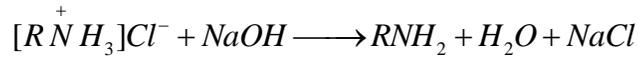
- (i) नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन-युग्म (lone pair) या आबन्धी इलेक्ट्रॉन-युग्म (Non-bonding electrons)
- (ii) नाइट्रोजन से जुड़ा सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु
- (iii) ऐरिल ऐमीनों में ऐरोमैटिक या बेन्जीन वलय ।

14.8.1 लवण बनाना (Salt formation)

ऐमीनो समूह के नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण ऐमीन क्षारों की तरह व्यवहार करते हैं । इसलिए, ऐमीन खनिज अम्लों से क्रिया करके क्रिस्टलीय लवण बनाते हैं ।



ये लवण जल में विलेय होते हैं और प्रबल क्षारों (NaOH) से क्रिया करके पुनः ऐमीन बनाते हैं।

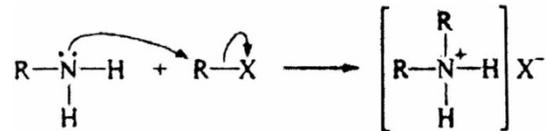


ऐमीनों का यह गुण ऐमीनो को अक्षारीय यौगिकी (non-basic compounds) से पृथक करने में उपयोग किया जाता है।

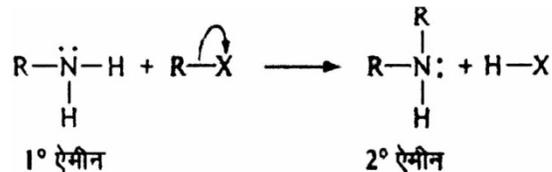
14.8.2 ऐल्किलीकरण (Alkylation)

ऐमीन में नाइट्रोजन पर स्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण, ऐमीन नाभिकस्नेही की भाँति व्यवहार करते हैं।

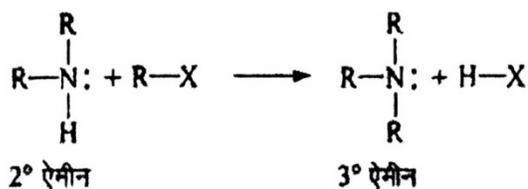
- (i) जब प्राथमिक ऐमीन, अमोनिया की उपस्थिति में ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया करते हैं तो ऐल्किल हैलाइड का हैलोजन परमाणु नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया में ऐमीन द्वारा प्रतिस्थापित कर दिया जाता है तथा द्वितीयक ऐमीन प्राप्त होते हैं।



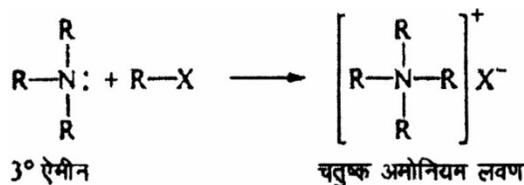
अतः प्राथमिक ऐमीन के ऐल्किलीकरण से द्वितीयक ऐमीन प्राप्त होता है। इसकी अभिक्रिया को निम्न प्रकार से भी प्रदर्शित कर सकते हैं -



- (ii) इसी प्रकार, द्वितीयक ऐमीन ऐल्किल हैलाइड से क्रिया करके तृतीयक ऐमीन बनाते हैं।



(iii) जबकि, तृतीयक ऐमीन ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया करके चतुष्क अमोनियम लवण बनाते हैं ।



अतः उपर्युक्त अभिक्रियाओं से यह स्पष्ट होता है कि :-

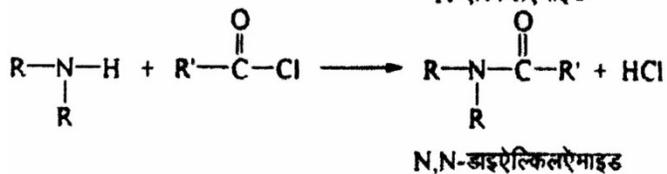
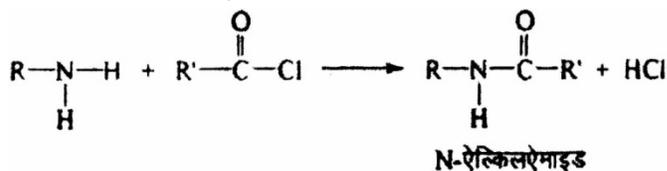
(i) प्राथमिक ऐमीन को चतुष्क अमोनियम लवण में परिवर्तित करने के लिए ऐल्किल हैलाइड के तीन अणुओं की आवश्यकता होती है ।

(ii) द्वितीयक ऐमीन को चतुष्क अमोनियम लवण में परिवर्तित करने के लिए ऐल्किल हैलाइड के दो अणु आवश्यक होंगे ।

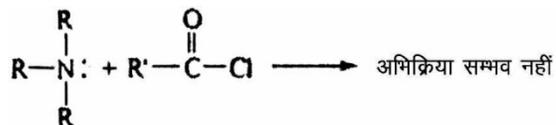
(iii) तृतीय ऐमीन के परिवर्तन के लिए ऐल्किल हैलाइड का एक अणु आवश्यक होगा। अतः अभिक्रिया में किसी ऐमीन को चतुष्क अमोनियम लवण में परिवर्तित करने के लिए प्रयुक्त हैलाइड की मात्रात्मक गणना द्वारा प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीनों में विभेद किया जा सकता है ।

14.8.3 ऐसिलीकरण (Acylation)

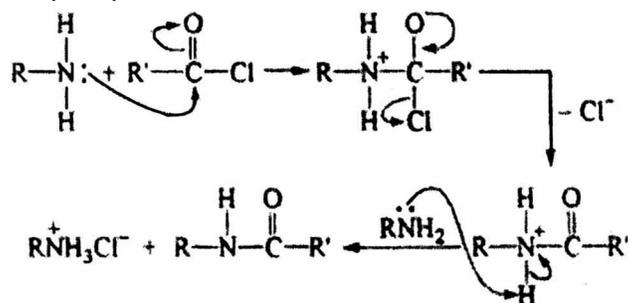
(i) प्राथमिक (1^0) व द्वितीयक (2^0) ऐमीन अम्ल क्लोराइड अथवा अम्ल ऐनहाइड्राइड से अभिक्रिया करके N-प्रतिस्थापित ऐमाइड बनाती है ।



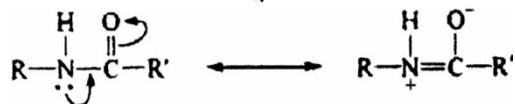
(ii) परन्तु तृतीयक ऐमीन, क्षारीय व नाभिकस्नेही होने के बावजूद भी अम्ल क्लोराइड व अम्ल ऐनहाइड्राइड से क्रिया नहीं करते हैं, क्योंकि तृतीयक ऐमीन में नाइट्रोजन से एक भी सक्रिय हाइड्रोजन जुड़ा नहीं रहता है ।



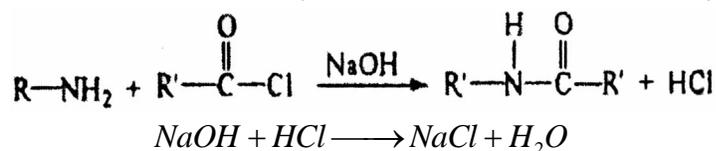
क्रियाविधि (Mechanisms) : प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीनों का ऐसिलीकरण निम्न क्रिया विधि द्वारा सम्पन्न होती है ।



(iii) प्राथमिक ऐमीन तथा अम्ल हैलाइड की अभिक्रिया से बने N-ऐसिलऐमीन (हालांकि नाइट्रोजन से जुड़ी हाइड्रोजन विद्यमान है) का ऐसिलीकरण संभव नहीं है । इसका कारण यह है कि N-ऐसिलऐमीन, ऐमीन की अपेक्षा बहुत दुर्बल क्षारीय है तथा नाभिक स्नेही की भाँति व्यवहार करने के लिए इसके नाइट्रोजन पर एकांकी इलैक्ट्रान युग्म उपलब्ध नहीं रहता है । अतः प्राथमिक ऐमीन में केवल एक ऐसिल समूह ही प्रवेशित किया जा सकता है।



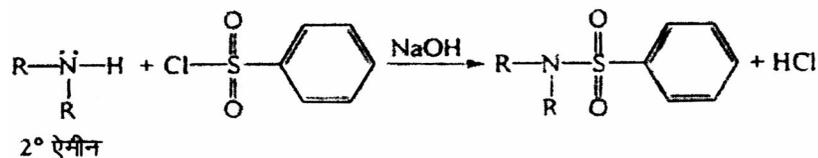
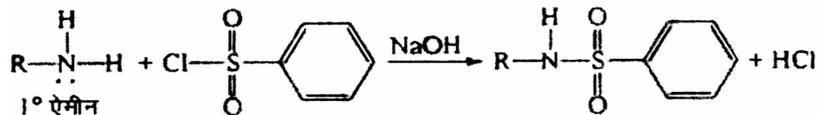
(iv) यदि ऐमीन का ऐसिलीकरण क्षार (NaOH या पिरिडीन) की उपस्थिति में किया जाता है तो अभिक्रिया शॉटन-बॉमन अभिक्रिया (Schotten-Baumann's reaction) कहलाती है ।



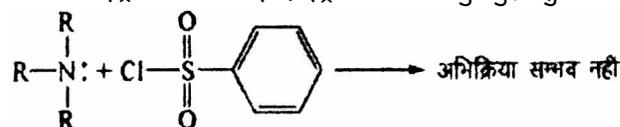
14.8.4 सल्फोनिकरण : बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया

(Sulphonylation : Reaction with sulphonyl chlorides)

(i) प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीन क्षार की उपस्थिति में बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करके N-प्रतिस्थापित सल्फोनेमाइड बनाते हैं ।



(ii) परन्तु तृतीयक ऐमीन की बेन्जीन सल्फोनिल क्लोराइड से कोई अभिक्रिया नहीं होती है, क्योंकि तृतीयक ऐमीन में नाइट्रोजन से कोई हाइड्रोजन परमाणु जुड़ा हुआ नहीं है।

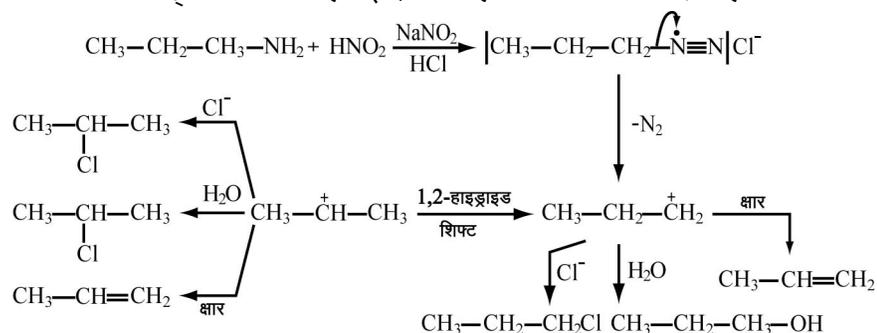


प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीनो के मिश्रण के पृथक्कीकरण के लिए प्रयुक्त हिन्सबर्ग विधि (Hinsberg's method) इसी अभिक्रिया पर आधारित है।

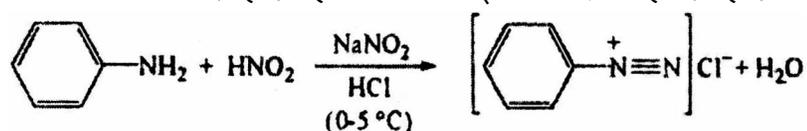
14.8.5 नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया : नाइट्रोसोनीकरण अभिक्रिया (Reaction with nitrous acid : Nitrosation reaction)

(a) प्राथमिक ऐमीन (Primary amines) :-

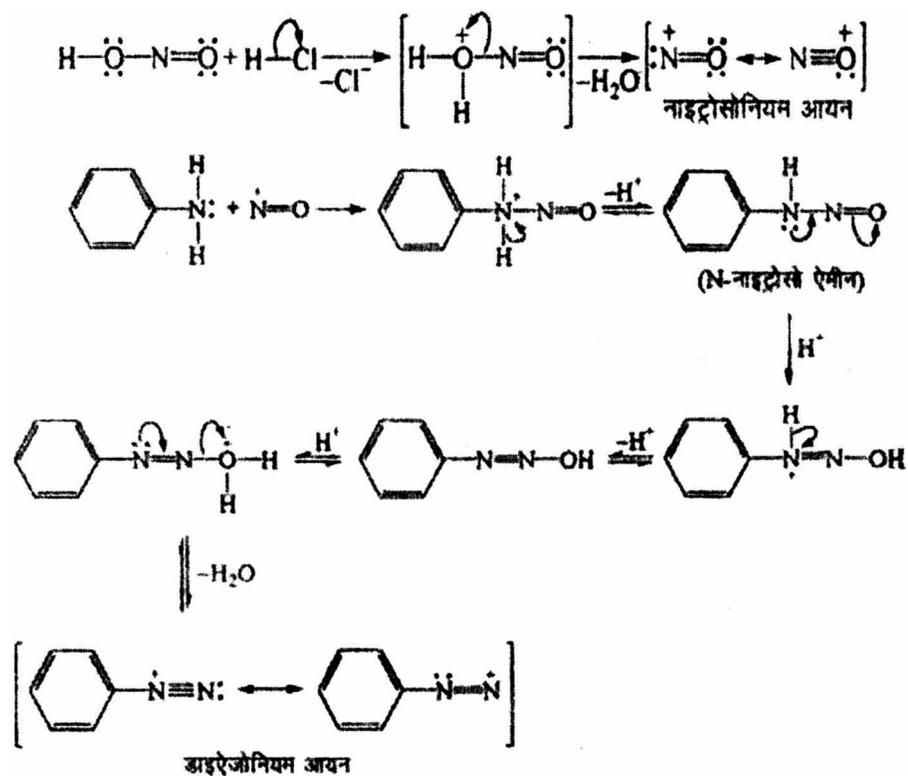
(i) प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया करके अस्थायी डाइऐजोनियम लवण बनाता है। डाइऐजोनियम लवण शीघ्रता से नाइट्रोजन गैस मुक्त करके कार्बोकैटायन बनाता है जो अभिक्रिया में उपस्थित नाभिकस्नेही से क्रिया करके S_N^1 , E^1 तथा S_N^1 या E^1 क्रियाविधि द्वारा ऐल्किल हैलाइड, ऐल्कोहॉल और ऐल्कीन देता है।



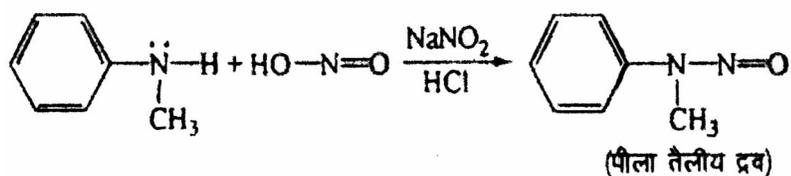
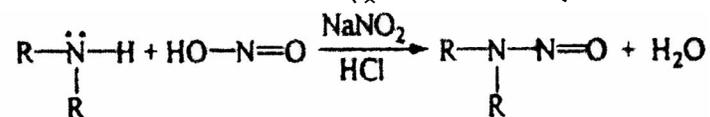
(ii) परन्तु ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल से 0-5°C पर अभिक्रिया करके स्थायी ऐरीन डाइऐजोनियम लवण बनाते हैं। यह अभिक्रिया डाइऐजोटीकरण कहलाती है।



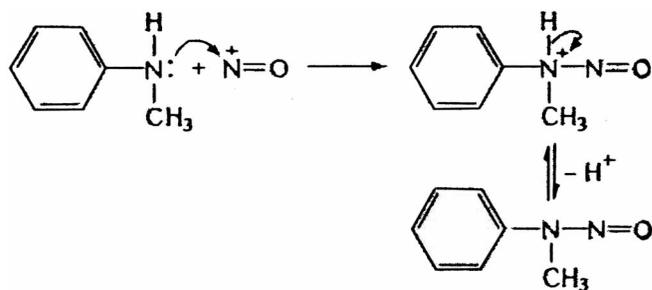
क्रियाविधि (Mechanism) : ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन के डाइऐजोटीकरण की क्रियाविधि में प्रयुक्त नाइट्रस अम्ल अस्थायी अम्ल है। यह प्रबल अम्लीय विलय में प्रोटॉनीकृत होकर नाइट्रोसिनियम आयन देता है जो कि इलैक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया में इलैक्ट्रॉनस्नेही की तरह व्यवहार करता है। नाइट्रोसिनियम आयन ऐमीन के नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलैक्ट्रॉन युग्म पर आक्रमण कर अभिक्रिया को शुरू करता है।



(b) **द्वितीयक ऐमीन (Secondary Amines)** : द्वितीयक ऐमीन (ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक) नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया करके N-नाइट्रोसोऐमीन बनाते हैं ।

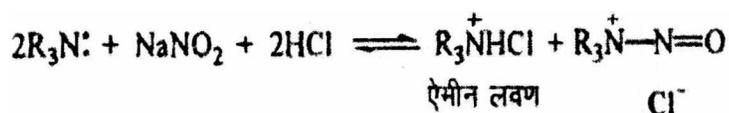


इस अभिक्रिया की क्रियाविधि प्राथमिक ऐमीनों के समान ही है, परन्तु इसमें नाइट्रोसोऐमीन बनने पर अभिक्रिया रुक जाती है, क्योंकि द्वितीयक ऐमीन में नाइट्रोजन से केवल एक हाइड्रोजन जुड़ा होता है । यह अभिक्रिया लीबरमान नाइट्रोसोऐमीन परीक्षण का आधार है ।



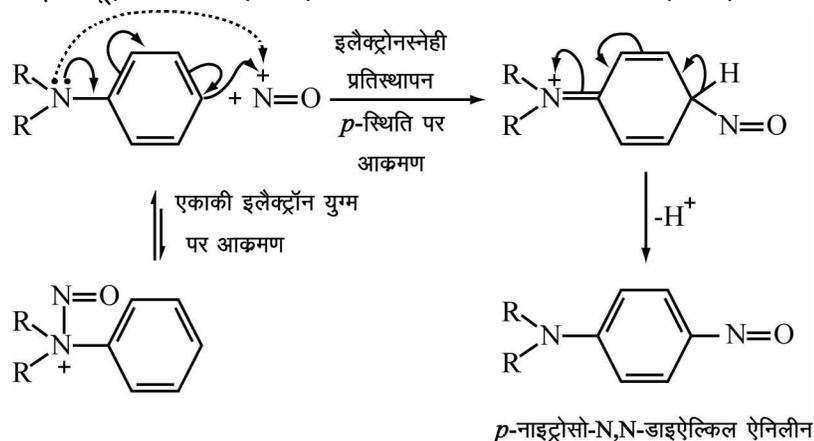
(c) तृतीयक ऐमीन (Tertiary amine) :

(i) जब तृतीयक ऐलिफैटिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया करता है तो ऐमीन लवण तथा नाइट्रोसोअमोनियम यौगिक प्राप्त होते हैं जो कि तृतीयक ऐमीन के साथ साम्य में रहते हैं ।



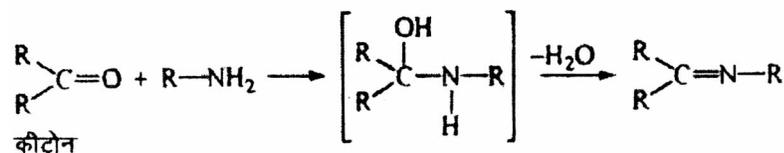
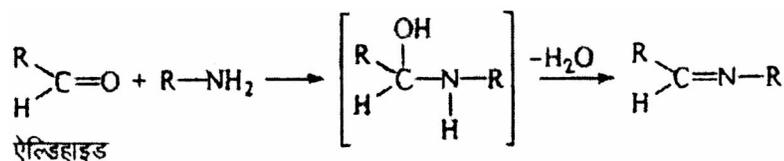
N-नाइट्रोसोअमोनियम
क्लोराइड

(ii) परन्तु जब ऐरोमैटिक ऐमीन को नाइट्रस अम्ल के साथ अभिकृत कराया जाता है तो इलैक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया के अन्तर्गत नाइट्रोसोनियम आयन पूर्ण रूप से पैरा-स्थिति पर आक्रमण करता है, क्योंकि डाईऐल्किल ऐमीनों समूह का आकार बड़ा होने के कारण नाइट्रोसोनियम आयन का आर्थो-स्थिति पर आक्रमण बाधित होता है । यदि पैरा-स्थिति पर कोई समूह उपस्थित होता है तो आक्रमण ऑर्थो-स्थिति पर होता है ।

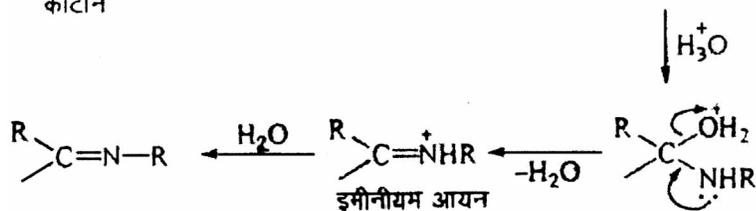
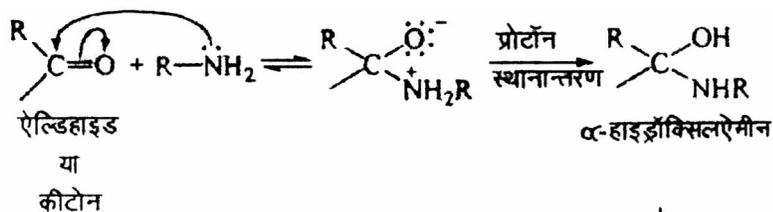


14.8.6 ऐल्डिहाइड व कीटोन के साथ अभिक्रिया (Reaction with aldehydes and ketones)

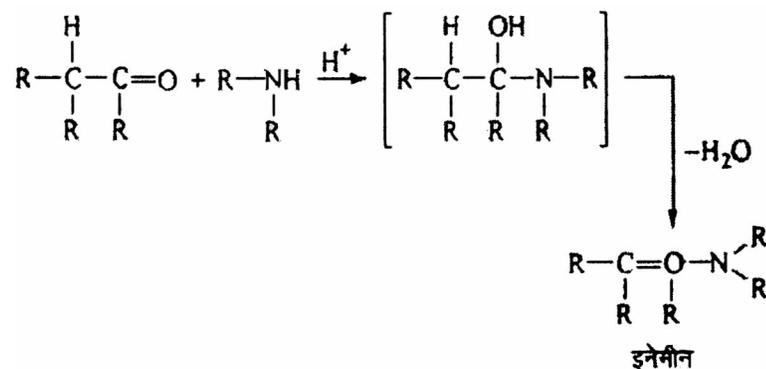
(i) प्राथमिक ऐमीन (Primary amines) :- ऐल्डिहाइड व कीटोन के साथ अभिक्रिया करके इमीन (C=N बन्ध युक्त) बनाते हैं । इन्हें शिफ बेस (Schiff base) या एनिल (anils) भी कहते हैं ।



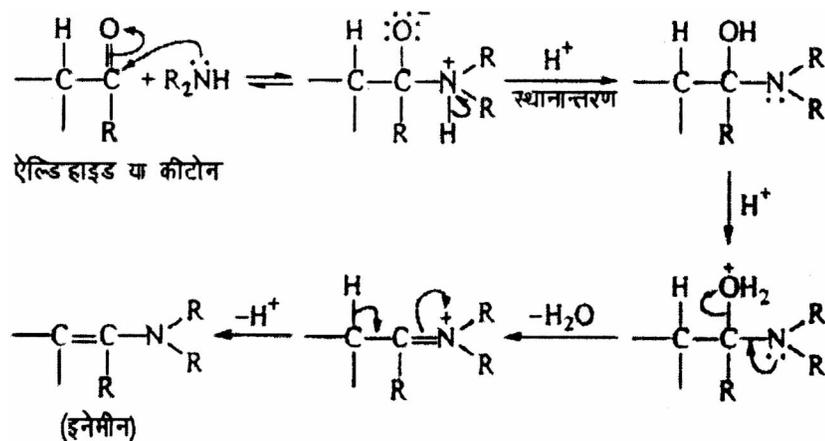
यह एक नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया है, जिसमें α - हाइड्रॉक्सिलऐमीन या कार्बिनोल ऐमीन मध्यवर्ती के रूप में बनता है जो जल का अणु निकालकर इमीन बनाता है।



(ii) **द्वितीयक ऐमीन (Secondary amines)** : द्वितीयक ऐमीन α -हाइड्रोजन युक्त ऐल्डिहाइड या कीटोन से अभिक्रिया करके इनेमीन (enamines) देते हैं।



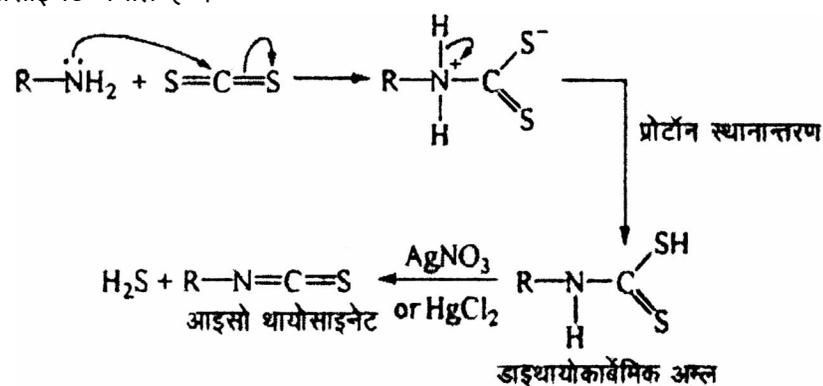
इस अभिक्रिया की क्रियाविधि इमीनियम आयन बनने तक प्राथमिक ऐमीनों के ही समान है परन्तु अन्तिम पद में समीपवर्ती कार्बन से हाइड्रोजन, प्रोटॉन के रूप में निकल जाता है।



(iii) **तृतीयक ऐमीन** (Tertiary amines) : तृतीयक ऐमीन ऐल्डिहाइड व कीटोन के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं ।

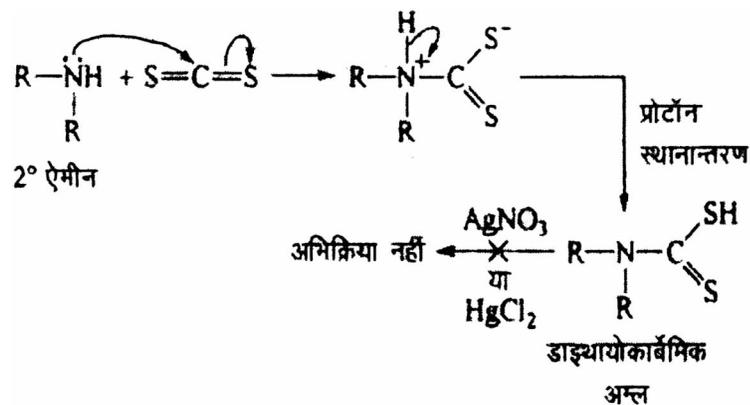
14.8.7 कार्बन डाइसल्फाइड के साथ अभिक्रिया (Reaction with carbon disulphide)

(i) **प्राथमिक ऐमीन** : प्राथमिक ऐमीन कार्बन डाइसल्फाइड के साथ क्रिया करके डाइथायोकार्बेमिक अम्ल देते हैं जो AgNO_3 या मर्क्यूरिक क्लोराइड से अभिक्रिया कराने पर आइसोथायोसाइनेट बनाते हैं ।



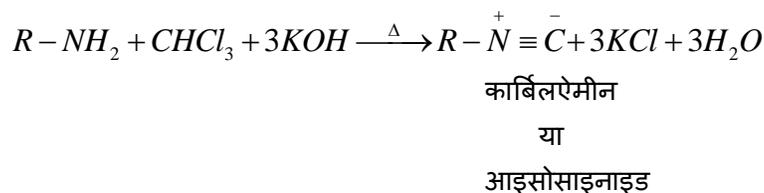
अभिक्रिया में प्राप्त आइसोथायोसाइनेट की गन्ध सरसों के तेल के समान होती है, इसलिए यह अभिक्रिया हॉफमैन मस्टर्ड आयल अभिक्रिया कहलाती है । इस अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक ऐमीनो के परीक्षण के लिए किया जाता है ।

(ii) **द्वितीयक ऐमीन** : कार्बन डाइसल्फाइड के साथ अभिक्रिया करके डाइथायोकार्बेमिक अम्ल बनाते हैं जो AgNO_3 या HgCl_2 के साथ अभिक्रिया करने पर आइसोथायोसाइनेट में विघटित नहीं होते हैं ।



14.8.8 कार्बिलऐमीन अभिक्रिया (Carbylamine Reaction)

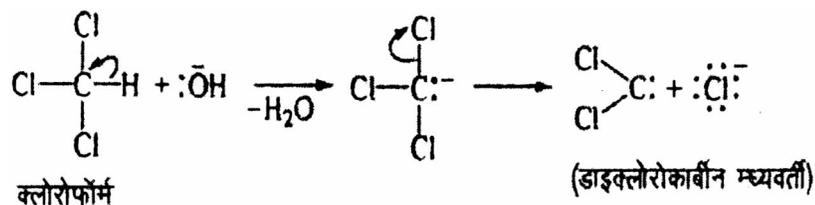
प्राथमिक ऐमीनों को क्लोरोफॉर्म तथा KOH के ऐल्कोहॉलिक विलयन के साथ गर्म करते हैं तो अत्यन्त दुर्गन्धयुक्त आइसोसायनाइड या कार्बिलऐमीन प्राप्त होते हैं। इस कारण इस अभिक्रिया को कार्बिलऐमीन अभिक्रिया कहते हैं।



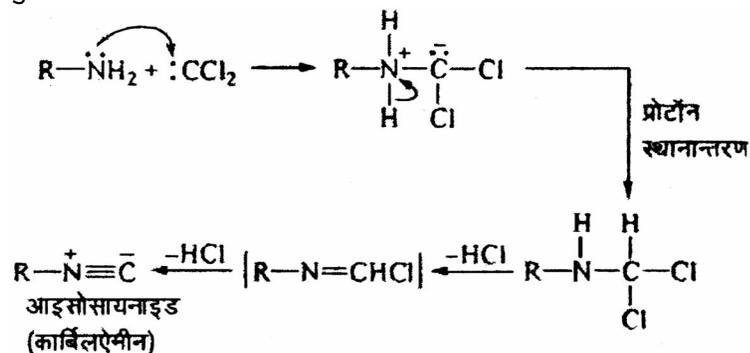
- (i) इस अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक ऐमीनो के परीक्षण में किया जाता है।
 (ii) इस अभिक्रिया को द्वितीयक व तृतीयक ऐमीन नहीं देते हैं।

क्रियाविधि (Mechanism) : यह अभिक्रिया निम्न पदों में सम्पन्न होती है।

पद 1 : डाइक्लोरोकार्बोन मध्यवर्ती बनना :



पद 2 : प्राथमिक ऐमीन का डाइक्लोरोकार्बोन पर नाभिकस्नेही योग तथा उसके उपरान्त HCl के दो अणुओं का निकलना।



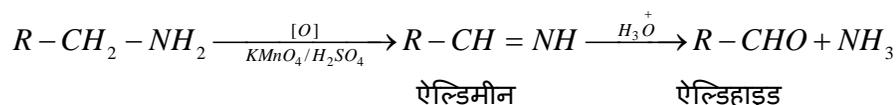
14.8.9 ऐमीनो का ऑक्सीकरण (Oxidation of amines)

ऐमीन बहुत आसानी से ऑक्सीकृत हो जाते हैं, परन्तु प्राप्त होने वाले उत्पाद ऐमीन की संरचना तथा आक्सीकारकों को प्रकृति पर निर्भर करते हैं ।

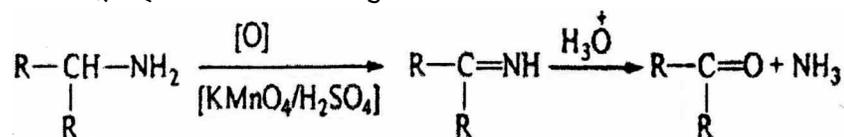
प्राथमिक ऐमीन

प्राथमिक ऐमीनों का अम्लीय $KMnO_4$ विलयन के साथ ऑक्सीकरण कराने से विभिन्न उत्पाद प्राप्त होते हैं, जो ऐमीनो समूह से जुड़े कार्बन की प्रकृति पर निर्भर करते हैं ।

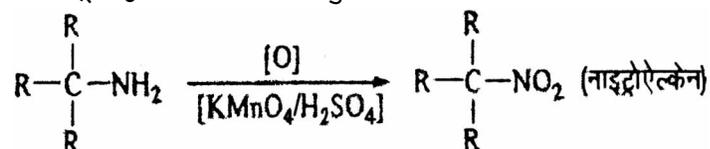
(i) जब NH_2 समूह प्राथमिक कार्बन से जुड़ा रहता है ।



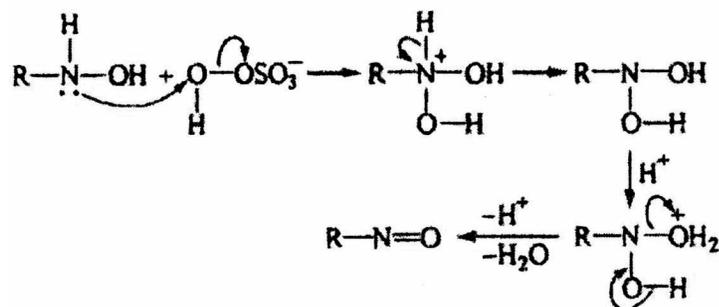
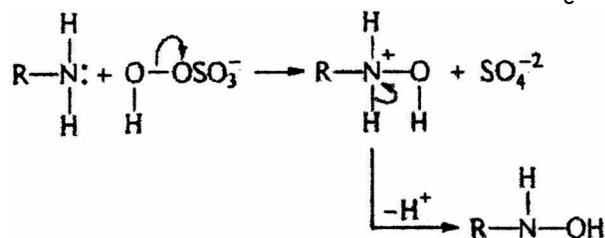
(ii) NH_2 समूह द्वितीयक कार्बन से जुड़ा रहता है ।



(iii) जब NH_2 समूह तृतीयक कार्बन से जुड़ा हो ।

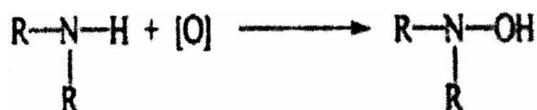


कैरो अम्ल (H_2SO_5) के साथ : प्राथमिक ऐमीन हाइड्रॉक्सिलऐमीन में ऑक्सीकृत हो जाता है जो कि अभिक्रिया की परिस्थितियों में आसानी से ऑक्सीकृत हो जाता है ।

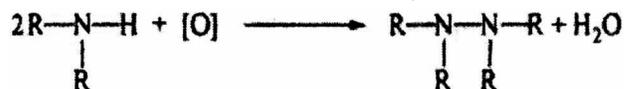


द्वितीयक ऐमीन

(i) कैरो अम्ल, हाइड्रोजन परॉक्साइड तथा पर अम्लों के साथ, द्वितीयक ऐमीन हाइड्रॉक्सिल ऐमीन में ऑक्सीकृत हो जाते हैं ।

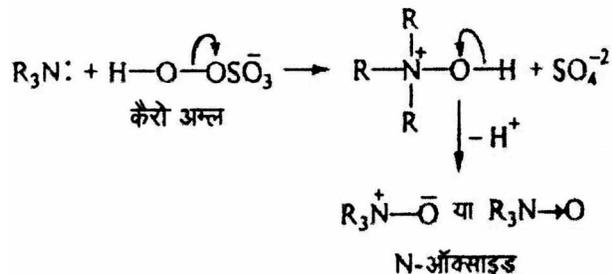
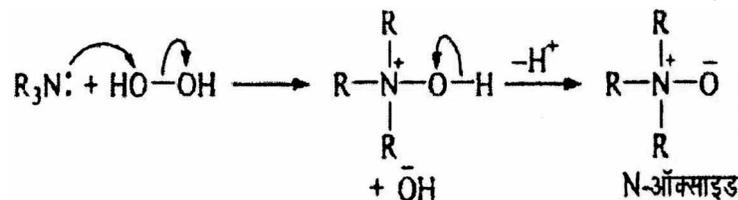


(ii) परन्तु (KMnO₄) के साथ हाइड्रोजीन में ऑक्सीकृत हो जाते हैं:



तृतीयक ऐमीन

हाइड्रोजन परॉक्साइड तथा कैरो अम्ल के साथ N-ऑक्साइड में ऑक्सीकृत हो जाते हैं:

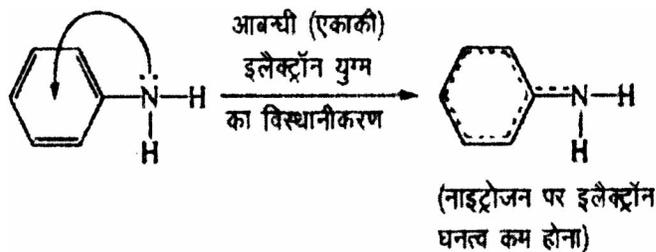


बोध प्रश्न 6-क्या होता है जब नाइट्रोबेन्जीन का Ni या Sn-HCl की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकरण करवाया जाता है।

14.9 ऐरिल एमीन में इलेक्ट्रॉन स्नेही ऐरोमेटिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया

ऐरोमैटिक ऐमीन (ऐरिल ऐमीन) द्विक्रियात्मक समूह युक्त यौगिक हैं। इनमें निम्न दो क्रियात्मक समूह होते हैं : (i) ऐरोमैटिक या बेन्जीन वलय (ii) ऐमीनो समूह।

ऐमीनों समूह के नाइट्रोजन पर स्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (आबन्धी इलेक्ट्रॉन युग्म) बेन्जीन वलय में विस्थानीकरण होने के कारण, ऐमीनो समूह व बेन्जीन वलय की क्रियाशीलता परिवर्तित हो जाती है।



नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलैक्ट्रान युग्म तथा बेन्जीन वलय के π -तंत्र की पारस्परिक क्रिया (विस्थानीकरण) के फलस्वरूप दो प्रकार के प्रभाव पड़ते हैं :

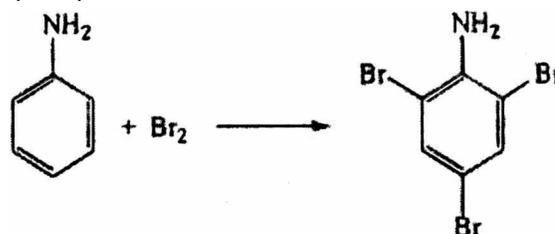
- (i) ऐमीनो-समूह की क्षारकता तथा नाभिकस्नेहिता कम हो जाती है तथा
- (ii) बेन्जीन वलय इलैक्ट्रॉनस्नेही ऐरामैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति सक्रिय हो जाती है।

इलैक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में ऐमीनो समूह इस प्रकार ($-NH_2$) प्रबल सक्रियकारक होने के साथ-साथ ऑर्थो- व पैरा-निर्दिशकारी समूह भी है। परन्तु ऐमीनो समूह में निम्नलिखित कमियाँ (drawbacks) हैं :

- (i) ऐरिलऐमीनो में ऐमीनों समूह की सक्रियता के कारण बहुप्रतिस्थापन (polysubstitution) हो जाता है।
- (ii) अतः यदि ऐरिल ऐमीनों में केवल एक ही प्रतिस्थापन (monosubstitution) की आवश्यकता होती है तो पहले इसको ऐसिलीकरण द्वारा ऐमाइड समूह में परिवर्तित कर ले हैं। हालांकि ऐमाइड समूह सक्रियकारक तथा ऑर्थो- व पैरा- निर्दिशकारी है, परन्तु ऐमीनो समूह की अपेक्षा बहुत कम होता है। इसका कारण नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलैक्ट्रान युग्म का समीपवर्ती कार्बोनिल समूह के साथ विस्थानीकरण होना है।

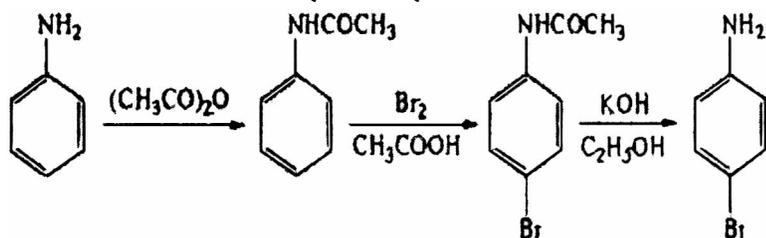


1. ब्रोमीनीकरण (Bromination) : एनिलीन का ब्रोमीनीकरण कराने पर 2,4,6-ट्राइब्रोमोऐनिलीन प्राप्त होती है।



अतः ऐमीनो समूह बेन्जीन वलय को इतनी अधिक सक्रिय कर देता है कि ब्रोमीनीकरण ऑर्थो- व पैरा-स्थितियों पर होकर त्रिप्रतिस्थापी (trisubstituted) उत्पाद प्राप्त होता है।

मोनो प्रतिस्थापन के लिए ऐमीनों समूह को ऐसिलीकरण द्वारा सुरक्षित करते हैं, जिससे बेन्जीन वलय की सक्रियता कम हो जाती है।

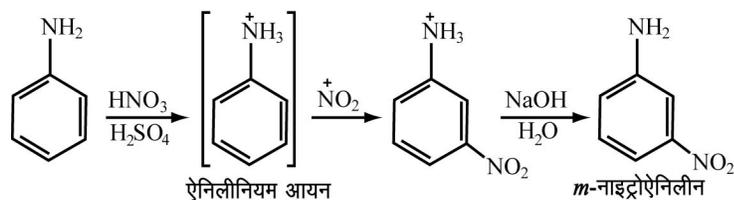


p-ब्रोमोऐनिलीन

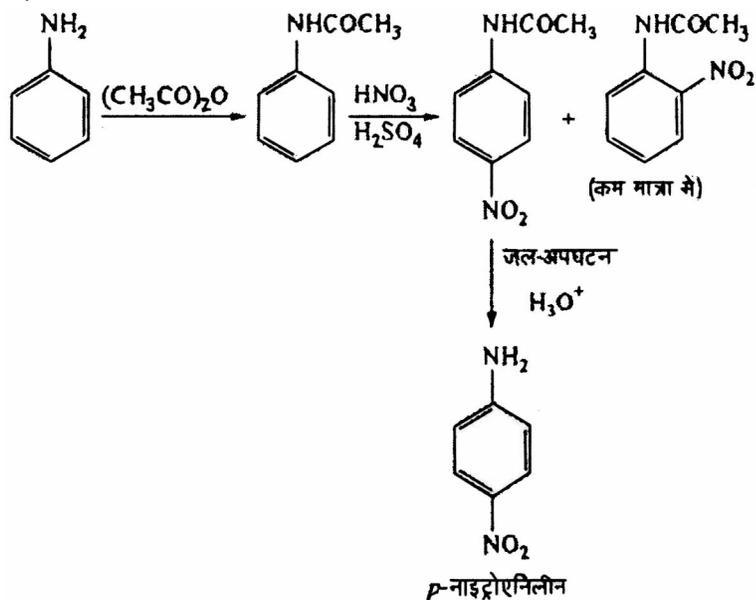
2. नाइट्रीकरण (Nitration) :

(i) नाइट्रिक अम्ल प्रबल ऑक्सीकारक है। इस कारण यह ऐनिलीन का नाइट्रीकरण करने के साथ-साथ ऑक्सीकरण भी कर देता है।

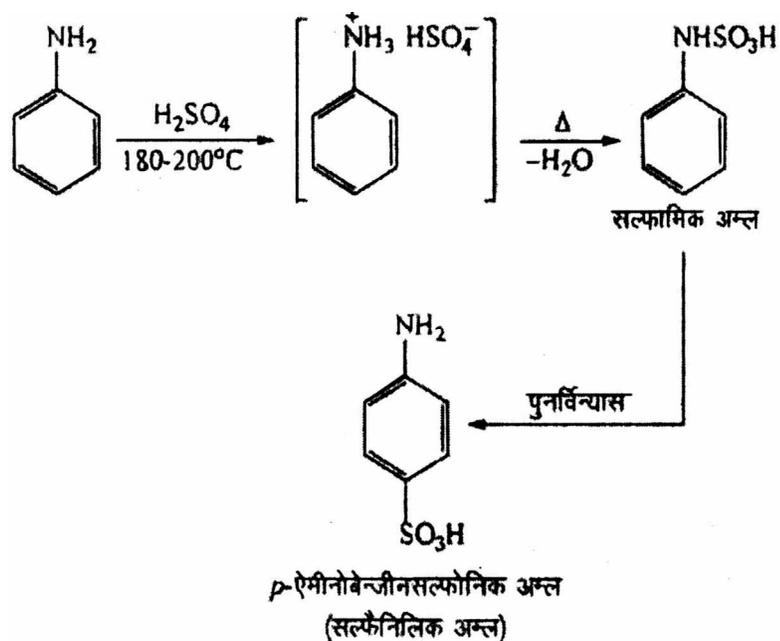
(ii) नाइट्रीकरण की परिस्थितियों में ऐमीनो समूह ($-NH_2$) ऐमीनियम समूह ($+NH_3$) में परिवर्तित होकर ऐनिलीनियम आयन बनाता है जो बेनजीन वलय की आर्थो- व पैरा-स्थितियों को इलैक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण के लिए निष्क्रिय बना देता है। अतः नाइट्रीकरण मैटा-स्थिति पर हो जाता है।



(iii) अतः ऐनिलीन के आर्थो- व पैरा-स्थितियों पर नाइट्रीकरण के लिए ऐमीनो समूह को पहले सुरक्षित (protect) किया जाता है।



3. सल्फोनीकरण (Sulphonation): जब ऐनिलीन की अभिक्रिया सधूम H_2SO_4 के साथ $180-200^\circ C$ ताप पर कराई जाती है तो p- ऐमीनोबेन्जीन सल्फोनिक अम्ल (सल्फैनिलिक अम्ल) प्राप्त होता है। ऐसी धारणा है कि अभिक्रिया में सल्फामिक अम्ल बनता है जो पुनर्विन्यासित होकर p-ऐमीनोबेन्जीनसल्फोनिक अम्ल बनाता है।



14.10 सारांश

ऐमीन अमोनिया के कार्बनिक व्युत्पन्न, जिसमें एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु कार्बनिक समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो, तथा आमोनिया के एल्किल व्युत्पन्न जिनमें अमोनिया का एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु एल्किल समूह से प्रतिस्थापित हो, ऐलिफैटिक ऐमीन कहलाते हैं, जबकि अमोनिया अणु का नाइट्रोजन परमाणु कम से कम एक ऐरोमेटिक वलय के साथ सीधा जुड़ा हुआ हो, ऐरोमेटिक ऐमीन कहलाते हैं ।

ऐमीन हाइड्रोजन की संख्या के आधार पर तीन प्रकार के होते हैं । (i) प्राथमिक ऐमीन, जिनमें दो H-परमाणु हो अर्थात् $-\text{NH}_2$ समूह हो । द्वितीयक ऐमीन, जिनमें एक H-परमाणु हो अर्थात् $>\text{NH}$ समूह हो, तृतीयक जिनमें कोई H परमाणु न हो अर्थात् $\equiv\text{N}$ समूह हो ।

प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीन यौगिकों में अन्तराण्विक H-बन्ध के कारण अणुओं में संगुणन होता है । अतः तदनरूपी हाइड्रोकार्बनों की तुलना में इनके गलनांक/क्वथनांक उच्च होते हैं । नाइट्रोजन परमाणु पर अबन्धी इलेक्ट्रॉन होने के कारण क्षारीय प्रकृति के होते हैं । इनमें क्षारकता का कम निम्न होता है : -

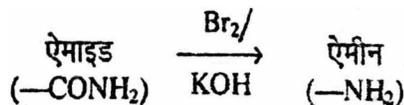
ऐरोमेटिक ऐमिन < अमोनिया < ऐलिफैटिक ऐमीन

ऐमीनों की क्षारकता पर इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव (Electronic effect), स्टेरिक प्रभाव (Steric effect) और विलायक से प्रभावित होती है ।

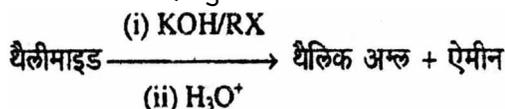
ऐमीन में यदि नाइट्रोजन से जुड़े तीनों एल्किल समूह भिन्न-भिन्न हो तो वह किरैल अणु होगा । सैद्धान्तिक रूप से इनके दो प्रतिबिम्ब समावयवियों में विभाजित किया जा सकता है, परन्तु प्रयोगिक रूप से किरैल ऐमीन को दो प्रतिबिम्ब समावयवियों में विभाजित नहीं किया जा सकता है। यह पिरैमिडीय प्रतीपन के कारण से होता है ।

ऐलिफैटिक व ऐरोमेटिक ऐमीन से संबंधित प्रमुख अभिक्रियाएँ एवं महत्व

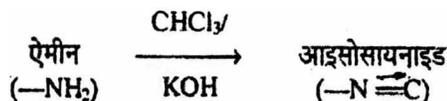
(i) हाँफमान हाइपोब्रोमाइड अभिक्रिया:-



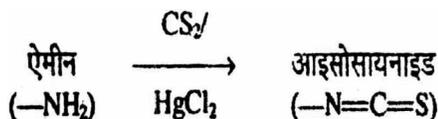
(ii) गैब्रिल थैलीमाइड संश्लेषण :- यह शुद्ध एलिफैटिक एमीन बनाने में उपयोगी



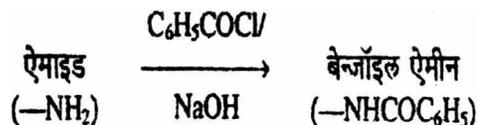
(iii) कार्बिलएमीन अभिक्रिया :- ऐलिफैटिक या ऐरोमेटिक प्राथमिक एमीनों के परिक्षण में उपयोगी।



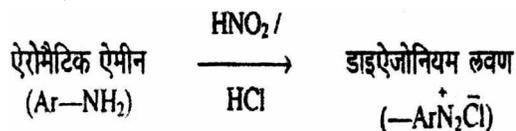
(iv) हाँफमान मस्टर्ड आयल अभिक्रिया :- ऐलिफैटिक प्राथमिक एमीनों का परीक्षण



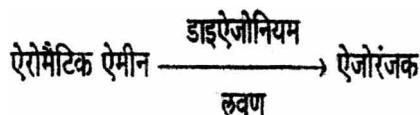
(v) शॉटन-वॉमन अभिक्रिया -



(vi) डाइएजोटिकरण :- डाइएजोनियम लवण का संश्लेषण



(vii) युग्मन अभिक्रिया - एजों रंजकों का निर्माण



इलेक्ट्राफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया में प्रति ऐरोमैटिक एमीन सक्रिय होते हैं, क्योंकि एमीनो समूह के कारण से बेन्जिन वलय का इलेक्ट्रानिक घनत्व बढ़ जाता है।

एमीनो समूह की क्षारिय प्रकृति होने के कारण ऐरोमैटिक एमीनों का सीधा नाइट्रीकरण सम्पन्न नहीं करवाया जाता। यह अभिक्रिया करवाने के लिए पहले एमीनो समूह का एसिलिकरण द्वारा रक्षण किया जाता है। एमीनों के मिश्रण का प्रथक्करण निम्न विधियों द्वारा किया जाता है।

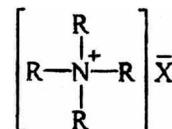
(i) हाँफमान विधि

(ii) हिन्सबर्ग विधि

14.11 शब्दावली

- प्राथमिक ऐमिन (Primary Amine) - जिसमें $-\text{NH}_2$ समूह उपस्थित हो।
- द्वितीयक ऐमिन (Secondary Amine) - जिसमें $>\text{NH}$ समूह उपस्थित हो।

- तृतीयक एमीन - जिसमें $\equiv N$ समूह उपस्थित हो ।
- ऐलिफैरिक एमीन (Aliphatic Amine) - अमोनिया में एक या अधिक हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन एल्किल समूह में हो ।
- एरोमेटिक एमीन (Aromatic Amine) - अमोनिया में कम से कम एक हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन एरोमेटिक (-AR) कार्बनिक यौगिक से हो ।
- पिरैमिडिय प्रतिपन (Pyramidal Inversion) एमीन को सामान्य ताप पर एक दूसरे प्रतिबिम्ब समावयवी में परिवर्तन
- त्रिविम रसायन (Stereochemistry)
- ऐमीनीकरण (Amination)
- उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण (Catalytic Hydrogenation)
- प्रेरण प्रभाव (Inductive Effect)
- अनुनाद (Resonance)
- संकरण (Hybridization)
- इलेक्ट्रान-प्रतिकर्षी समूह (Electron Releasing Group)
- एलकीलीकरण (Alkylation)
- ऐमीली एसिलीकरण (Acylation)
- सल्फोनिकरण (Sulphonation)
- नाइट्रोसोनीकरण - एमीन की नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया
- कार्बिलऐमीन अभिक्रिया (Carbylamine Reaction) - इलेक्ट्रॉन की कमी वाला समूह जो इलेक्ट्रान की अधिकता वाले केन्द्र पर अभिक्रिया देता है ।



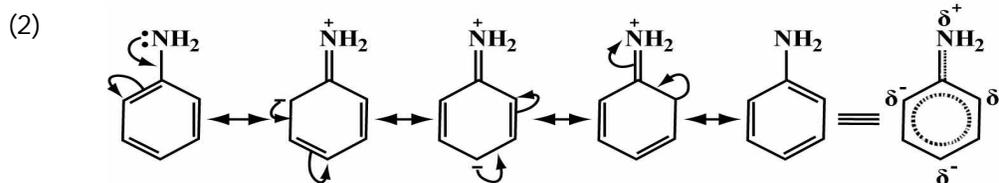
चतुष्कअमोनियम लवण (Quaternary Ammonium Salt)

14.12 संदर्भ ग्रन्थ

- (1) और्गेनिक कैमिस्ट्री - मॉरिसन एण्ड बॉयड : प्रिंटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली
- (2) और्गेनिक कैमिस्ट्री-वॉल्यूम-1, आई.एल. फिनार, पियरसन एजुकेशन, दिल्ली ।
- (3) और्गेनिक कैमिस्ट्री- पॉला युकोनिस ब्रुइस, प्रिंटिस हाल हॉफ इण्डिया; नई दिल्ली
- (4) और्गेनिक कैमिस्ट्री-क्लेउन, ग्रीवस, वॉरेन, वॉथर, आक्सफोर्ड युनिवर्सिटी प्रेस

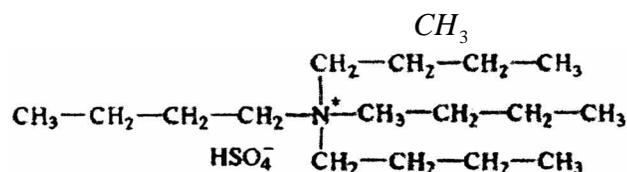
14.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

- (1) (i) N,N,N- ट्राई एथिल एमीन
- (ii) 2-मेथिल एथिल एमीन
- (iii) 1-ब्यूटिल एमिन
- (iv) N,N- डाईएथिल एनिलिन

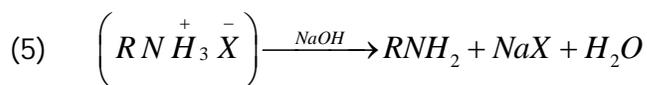


(ऐनिलीन की अनुनादी संरचनाएँ)

- (3) (i) $NH_3 < CH_3NH_2 < CH_3-CH_2-NH_2$
(ii) $NH_3 < CH_3NH_2 < CH_3-NH$



(4) टेट्राब्यूटिल अमोनियम डाइसल्फेट



(6) ऐनिलीन व जल बनता है ।

14.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

प्र.1 ऐमीनों की ज्यामिती का वर्णन कीजिए। अमोनिया में H-N-H बन्ध कोण 107° है तथा ट्राइमेथिलऐमीन में C-N-C बन्ध कोण 108° है। स्पष्ट कीजिए?

प्र.2 निम्नलिखित विधियों द्वारा ऐमीन कैसे प्राप्त करेंगे?

- (i) हॉफमान अमीनों अपघटन से
- (ii) ग्रैबिल थैलिमाइड संश्लेषण से
- (iii) ऐल्डिहाइड व कीटोनों के अपचयीकृत ऐमीनीकरण से
- (iv) हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया से

प्र.3 प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीनों की जलीय विलयन में क्षारीय सामर्थ्य का क्या क्रम है? स्पष्ट कीजिए।

प्र.4 अमोनिया की अपेक्षा ऐलिफेटिक ऐमीनों अधिक क्षारीय होती है । कारण सहित स्पष्ट कीजिए।

प्र.5 सल्फोनिकरण क्या है? प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीनों के परीक्षण के लिए हिन्सबर्ग विधि का वर्णन कीजिए ।

प्र.6 (i) बेन्जीन वलय पर $-NH_2$ समूह की उपस्थिति से बेन्जीन वलय इलैक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के प्रति अधिक संवेदनशील हो जाती है । कारण सहित स्पष्ट कीजिए ।

- (ii) टालूईडीन से 2-ब्रोमो-4-मेथिलऐमीन किस प्रकार बनायेंगे (केवल अभिक्रिया)?
- (iii) ऐनिलीन से m-नाइट्रोऐनिलीन कैसे बनायेंगे (केवल अभिक्रिया)?
- (iv) ऐनिलीन से सल्फैनीलिक अम्ल कैसे बनाओगे (केवल अभिक्रिया)?

इकाई -15

डाइजोनियम लवण (Diazonium Salt)

इकाई की रूपरेखा

- 15.0 उद्देश्य
- 15.1 प्रस्तावना
- 15.2 ऐरिल ऐमीन की नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया (बनाने की विधि)
- 15.3 ऐरिल डाइऐजोनियम लवण के संश्लेषण रूपान्तरण एवं उनके प्रयोग (रासायनिक अभिक्रियाएँ)
 - 15.3.1 प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ
 - (1) क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा साइनाइड समूहों द्वारा प्रतिस्थापन
 - (2) आयोडाइड द्वारा प्रतिस्थापन
 - (3) फ्लोराइड द्वारा प्रतिस्थापन
 - (4) हाइड्रोक्साइड समूह द्वारा प्रतिस्थापन
 - (5) एल्कोक्सी समूह (-OR) द्वारा प्रतिस्थापन
 - (6) नाइट्रो समूह (-NO₂) द्वारा प्रतिस्थापन
 - (7) हाइड्रोजन द्वारा प्रतिस्थापन
 - (8) आर्सेनिक समूह द्वारा प्रतिस्थापन
 - (9) ऐरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन
 - 15.3.2 युग्मन अभिक्रियाएँ
 - (i) फीनोल के साथ युग्मन क्रिया
 - (ii) तृतीयक एमीन के साथ युग्मन क्रिया
 - (iii) प्राथमिक एवं द्वितीयक एमीन के साथ युग्मन क्रिया
- 15.4 ऐजोयुग्मन
- 15.5 सारांश
- 15.6 शब्दावली
- 15.7 सन्दर्भ ग्रन्थ
- 15.8 बोध प्रश्नों के उत्तर
- 15.9 अभ्यासार्थ प्रश्न

15.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आपको डाइऐजोनियम लवण की निम्न विधियों की जानकारी प्राप्त हो जाएगी -

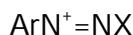
- * डाइजोनियम लवण बनाने की विधि
- * रासायनिक अभिक्रियाएँ : संश्लेषित उपयोगिता
- * प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ, युग्मन अभिक्रियाएँ

15.1 प्रस्तावना (Introduction)

एरिल डाइजोनियम लवण प्राथमिक ऐरोमेटिक एमीनों की नाइट्रस अम्ल (सोडियम नाइट्राइट तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की क्रिया से) के साथ 0-5°C पर अभिक्रिया कराने पर प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया डाइऐजोटीकरण कहलाती है। डाइऐजोनियम लवण अत्यन्त क्रियाशील एवं उपयोगी होते हैं तथा इनकी सहायता से कई प्रकार के कार्बनिक यौगिक संश्लेषित किए जा सकते हैं। डाइऐजोनियम लवण दो प्रकार की अभिक्रियाओं द्वारा विभिन्न कार्बनिक यौगिक बनाते हैं। पहली जिनमें नाइट्रोजन गैस निकलती है तथा डाइऐजो समूह का प्रतिस्थापन किसी एक संयोजी समूह द्वारा हो जाता है। दूसरी प्रकार की अभिक्रियाओं में दोनों नाइट्रोजन परमाणु उत्पाद में बने रहमते हैं और डाइऐजोयौगिक बनाते हैं।

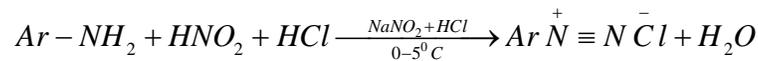
कार्बनिक रासायनिक जगत में डाइऐजोनियम लवण का महत्वपूर्ण स्थान है। इसके बनाने की विधियों के विषय में खण्ड 15.2 में बताया गया है। एरिल डाइऐजोनियम लवण के संश्लेषिक रूपान्तरण एवं उनके अनुप्रयोग के विषय में खण्ड 15.3 में बताया गया है। एजोयुग्मन से ऐजोरंजक बनते हैं जिनके विषय में समस्त जानकारी खण्ड 15.4 में दी गई है।

एरिल डाइऐजोनियम लवण का सामान्य सूत्र (General Formula) :



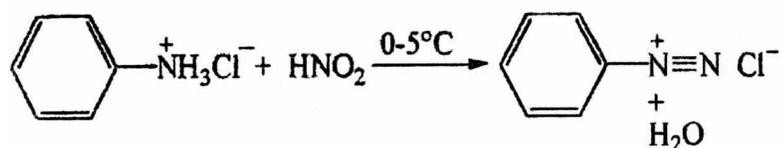
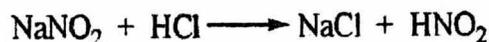
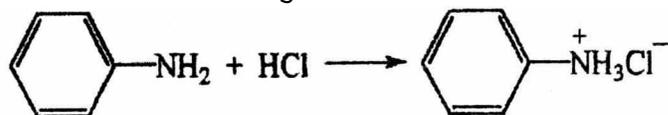
15.2 एरिल ऐमीन की नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया (सामान्य विरचन विधि)

एरिल डाइऐजोनियम लवण को प्राथमिक ऐरिल ऐमीन के डाइऐजोटीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है।



एक मोल ऐनिलिन को तीन मोल HCl में घोलते हैं (एक मोल HCl ऐनिलिन के साथ लवण बनाता है, एक मोल HCl सोडियम नाइट्राइट से क्रिया करके अभिक्रिया में HNO₂ बनाता है तथा एक मोल HCl विलयन का आवश्यक रूप से अम्लीय माध्यम बनाए रखता है) तथा इस विलियन को 0°C ताप तक ठंडा करते हैं। सोडियम नाइट्राइट को भी जल में घोलकर विलियन को 0°C तक ठंडा करते हैं तथा विलियन को धीरे-धीरे ऐनिलीन के विलियन में डालते हैं परन्तु यह ध्यान रखना चाहिए कि मिश्रण का ताप 5°C से अधिक नहीं हो क्योंकि यह अभिक्रिया एक उष्माक्षेपी अभिक्रिया है अतः ताप बढ़ने पर प्राप्त होने वाला डाइऐजोनियम लवण विघटित हो जाता है। सोडियम नाइट्राइट विलियन को ऐनिलिन के विलियन में तक तक डालते हैं जब तक कि अभिक्रिया मिश्रण की बूँदें स्टार्च व पोटेशियम आयोडाइड से भीगे पेपर को नीला न कर दें। यदि नीला रंग आ जाता है तो सोडियम नाइट्राइट विलियन को डालना बन्द कर देते हैं। सोडियम नाइट्राइट को अधिकता में नहीं डालना चाहिए।

डाइऐजोनियम लवण को बनने के उपरान्त शीघ्रता से संश्लेषित उपयोग में ले लेना चाहिए क्योंकि ये जलीय विलियन में ही स्थायी होते हैं। डाइऐजोनियम लवण को ठोस अवस्था में प्राप्त करना संभव नहीं है। क्योंकि से शुष्क अवस्था में विस्फोटित हो जाते हैं।

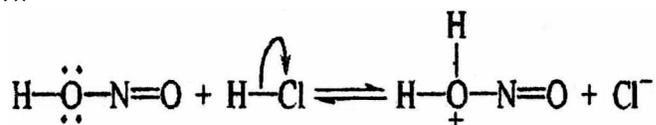


क्रियाविधि (Mechanism) : डाइऐजोटीकरण की अभिक्रिया निम्न पदों में सम्पन्न होती है।

पद-1 नाइट्रस अम्ल का बनना



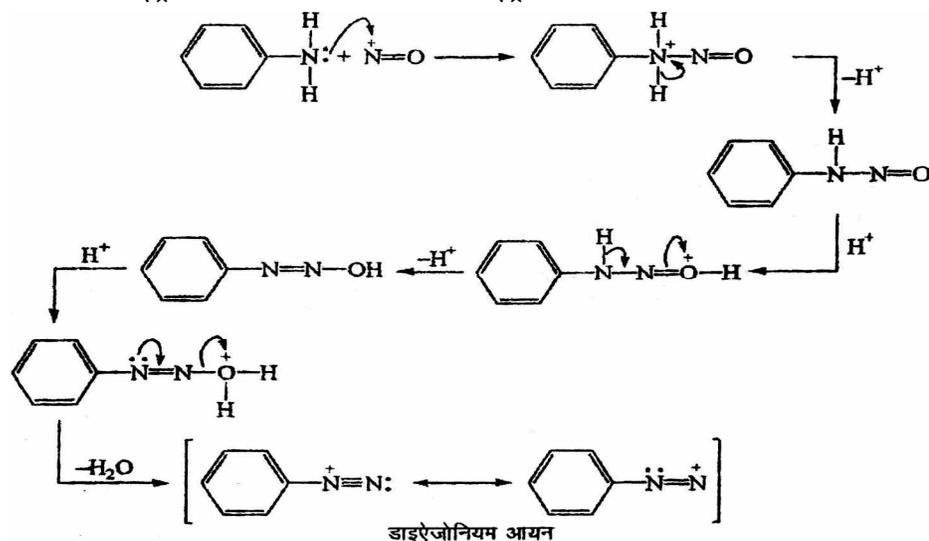
पद-2 नाइट्रस अम्ल का प्रोटॉनीकरण

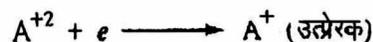
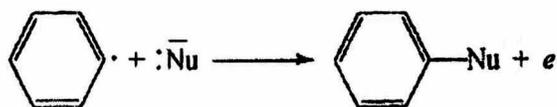
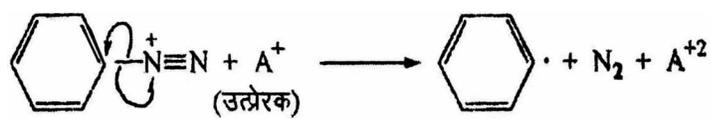


पद-3 नाइट्रोसोनियम आयन बनना

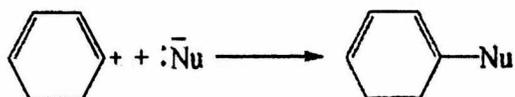
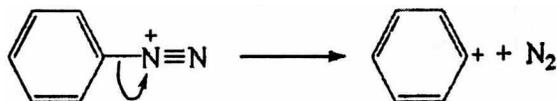


पद-4 नाइट्रोसोनियम आयन का ऐमीनोनाइट्रोजन पर आक्रमण बनना



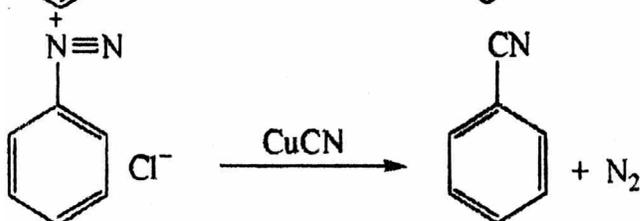
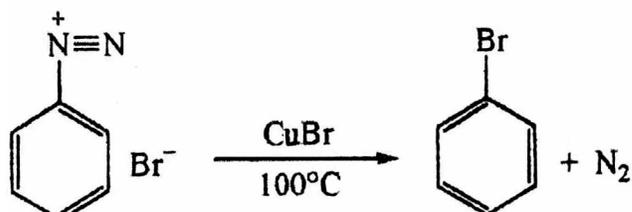
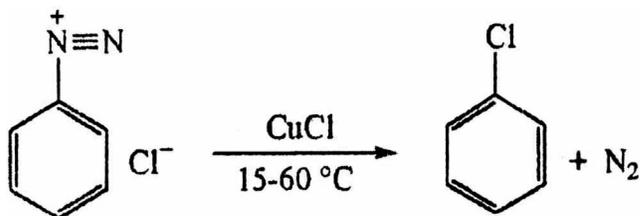


(ii) आयनिक प्रतिस्थापन (Ionic substitution)



1. क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा साइनाइड द्वारा प्रतिस्थापन (सेण्डमेयर अभिक्रिया)

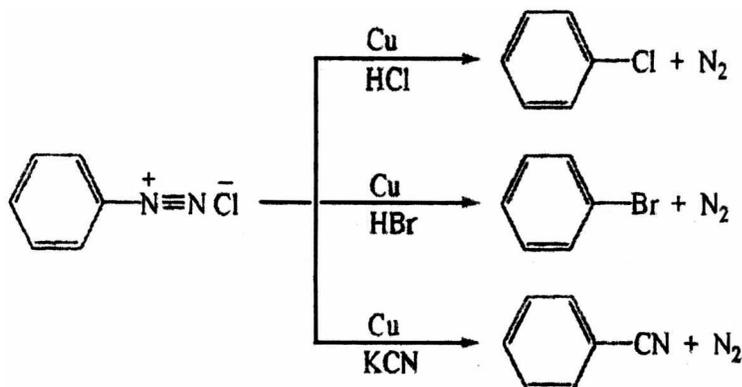
जब ऐरिल डाइजोनियम लवण की क्यूप्रस क्लोराइड, क्यूप्रस ब्रोमाइड या क्यूप्रस साइनाइड अभिक्रिया कराई जाती है तो डाइऐजो समूह का प्रतिस्थापन नाभिक स्नेही Cl, Br तथा CN द्वारा हो जाता है। जिसके फलस्वरूप क्रमशः ऐरिल क्लोराइड, ऐरिल ब्रोमाइड तथा ऐरिल साइनाइड प्राप्त होते हैं।



ये अभिक्रियाएँ सेण्डमेयर अभिक्रियाएँ कहलाती हैं इन क्रियाओं में CuCl तथा CuBr के स्थान पर KCl तथा KBr का उपयोग नहीं किया जा सकता है । क्योंकि क्यूप्रस आयन अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करता है ।

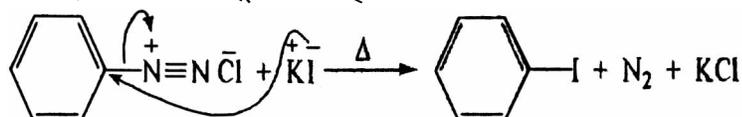
संशोधन (Modification) :

उपर्युक्त अभिक्रिया में यदि क्यूप्रस लवण के स्थान पर कॉपर पावडर प्रयोग किया जाता है । तो अभिक्रिया गैटरमान अभिक्रिया कहलाती है ।



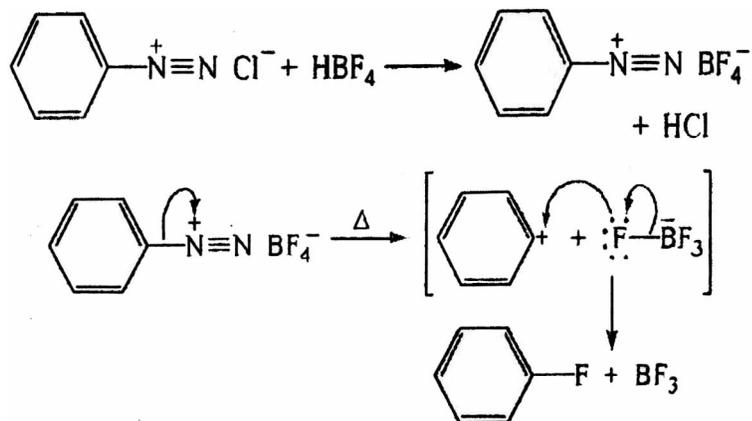
2. आयोडाइड द्वारा प्रतिस्थापन (Replacement by I) :

जब डाइऐजोनियम लवण के जलीय विलियन को पोटैशियम आयोडाइड के साथ गर्म किया जाता है तो डाइऐजोनियम समूह -I के द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है



3. फ्लोराइड द्वारा प्रतिस्थापन (Replacement by F) :

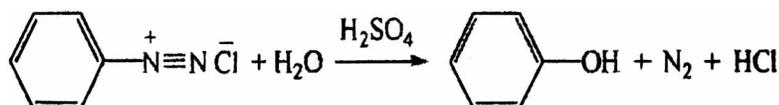
जब डाइऐजोनियम लवण की फ्लोरोबोरिक अम्ल के साथ क्रिया कराते हैं तो डाइऐजोनियम समूह का प्रतिस्थापन फ्लोरो समूह द्वारा हो जाता है । इस अभिक्रिया में डाइऐजोनियम फ्लोरोबोरेट बनता है । जो गर्म करने पर विघटित होकर ऐरिल फ्लोराइड बनाता है । यह अभिक्रिया निम्न प्रकार से सम्पन्न होती है ।



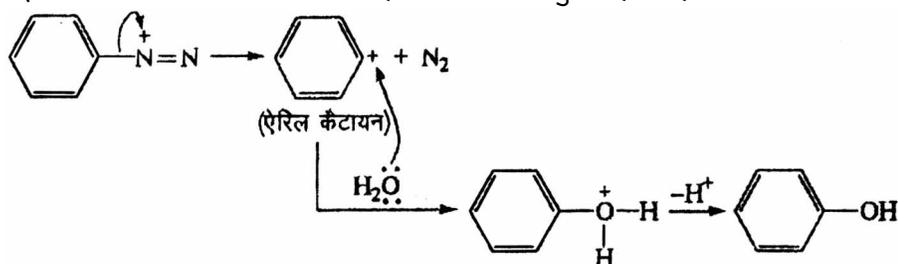
इस अभिक्रिया में BF_4^- नाभिकस्नेही की तरह व्यवहार करता है । यह अभिक्रिया बैल्ज-शीमेन अभिक्रिया (Balz-Schiemann Reaction) कहलाती है ।

4. हाइड्रॉक्सी द्वारा प्रतिस्थापन (Replacement by Hydroxyl group) :

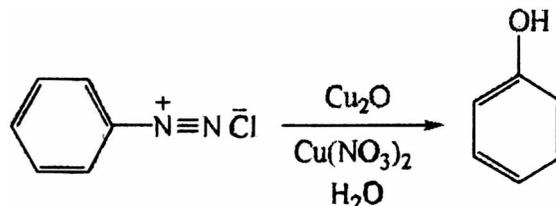
यदि डाइऐजोनियम लवण के जलीय विलियन को अम्ल की उपस्थिति में गर्म करते हैं तो डाइऐजोनियम समूह -OH समूह द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है। जिसके फलस्वरूप फीनोल प्राप्त होता है।



इस अभिक्रिया में जल नाभिकस्नेही के रूप में प्रयुक्त होता है।

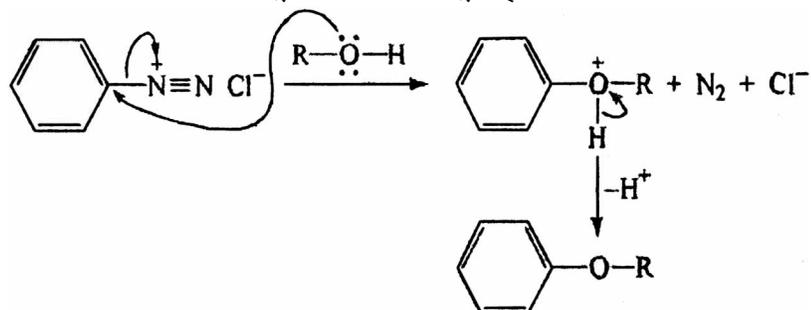


यह एक अणु प्रतिस्थापन अभिक्रिया है तथा इसमें ऐरिलकेटायन मध्यवर्ती के रूप में बनता है। यह अभिक्रिया अम्ल की उपस्थिति में होती है। अन्यथा डाइऐजोनियम लवण अभिक्रिया से प्राप्त फीनोल के साथ संयुग्मन अभिक्रिया कर लेता है। डाइऐजोनियम लवण को कॉपर ऑक्साइड तथा कॉपर नाइट्रेट की जलीय विलियन के साथ गर्म करके भी फीनोल का संश्लेषण किया जा सकता है।



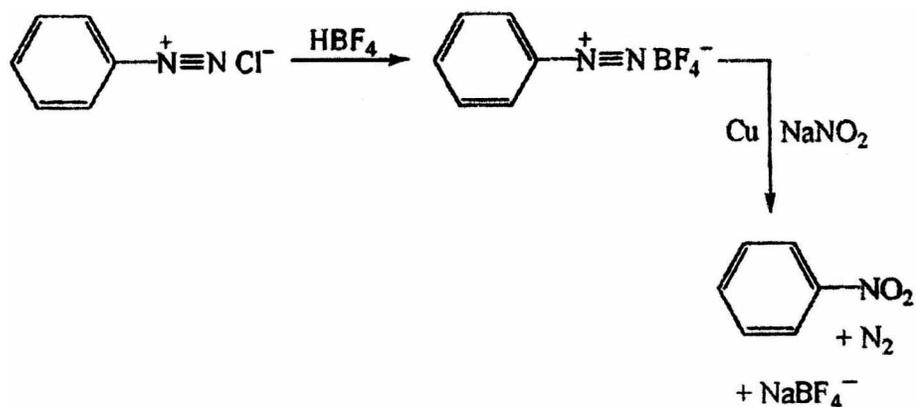
5. एल्कोक्सी समूह द्वारा प्रतिस्थापन (Replacement by Alkoxy group) :

यदि डाइऐजोनियम लवण के जलीय विलियन को एल्कोहल की अधिकता के साथ गर्म किया जाता है तो डाइऐजोनियम समूह एल्कोक्सी समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।



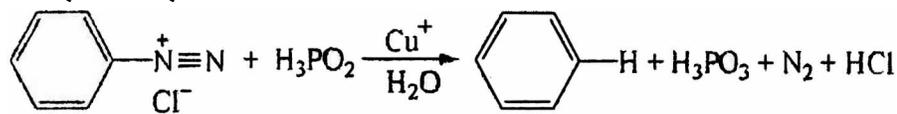
6. नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापन (Replacement by Nitro group) :

जब डाइऐजोनियम फ्लोरोबोरेट की कॉपर पावडर की उपस्थिति में सोडियम नाइट्राइट के साथ क्रिया कराई जाती है तो डाइऐजोनियम समूह का प्रतिस्थापन नाइट्रो समूह से हो जाता है

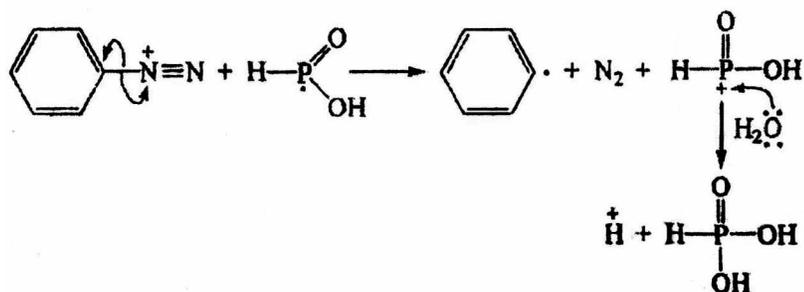
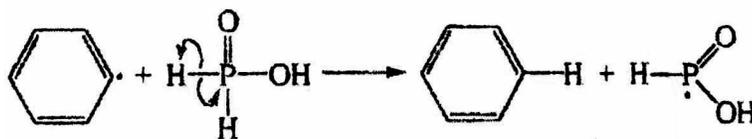
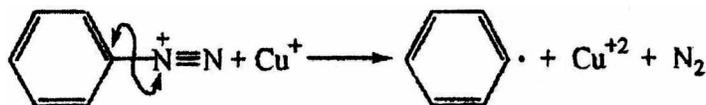


7. हाइड्रोजन द्वारा प्रतिस्थापन : अपचयन (Replacement by Hydrogen:Reduction)

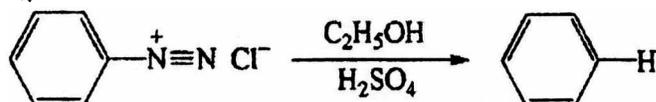
जब डाइऐजोनियम लवण के जलीय विलियन की क्युप्रस क्लोराइड की उपस्थिति में हाइपोफास्फोरस अम्ल से अभिक्रिया करायी जाती है तो डाइऐजोनियम लवण का अपचयन हो जाता है। जिसमें डाइऐजोनियम समूह मुक्तमूलक प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा हाइड्रोजन से प्रतिस्थापित हो जाता है।



अभिक्रिया निम्न पदों में सम्पन्न होती है

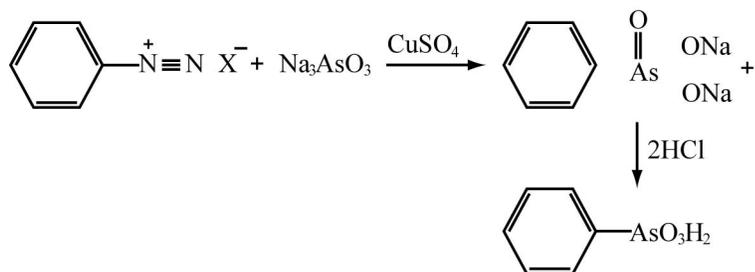


डाइऐजोनियम लवण को सांद्र H_2SO_4 की उपस्थिति में ऐथेनोल के साथ गर्म करने पर भी डाइऐजोनियम समूह का हाइड्रोजन से प्रतिस्थापन किया जा सकता है।



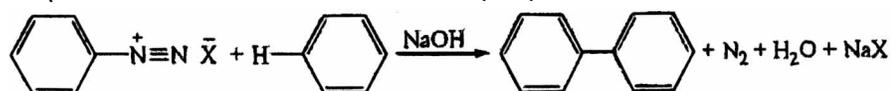
8. आर्सेनिक समूह द्वारा प्रतिस्थापन (Replacement by Arsenic group) :

डाइऐजोनियम लवण की कॉपर सल्फेट की उपस्थिति में सोडियम आर्सेनाइट के साथ क्रिया कराने से फेनिल आर्सेनिक अम्ल प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को **बार्ट अभिक्रिया** कहते हैं।

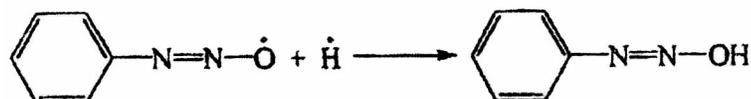
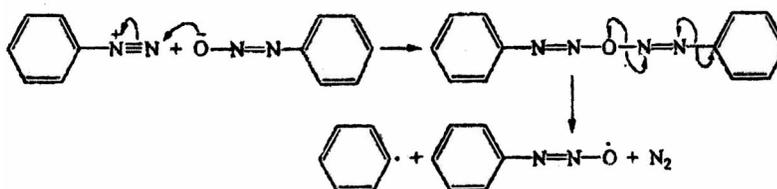
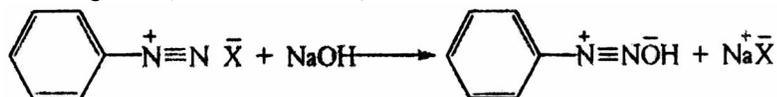


9. ऐरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन (Replacement by Aryl group) :

जब डाइऐजोनियम लवण की किसी ऐरोमेटिक यौगिक के साथ सोडियम हाइड्रोक्साइड की उपस्थिति में क्रिया कराते हैं तो डाइऐजोनियम समूह का प्रतिस्थापन ऐरिल समूह द्वारा हो जाता है। इस अभिक्रिया को **गॉम्बर्ग अभिक्रिया** कहते हैं।



अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा निम्न पदों में सम्पन्न होती है।

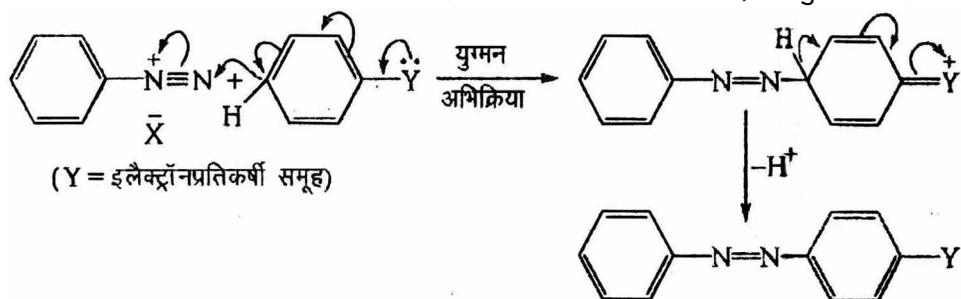


बोध प्रश्न- 2 सेण्डमेयर अभिक्रिया से ब्रोमोबेन्जीन बनाने की अभिक्रिया का समीकरण लिखिए?

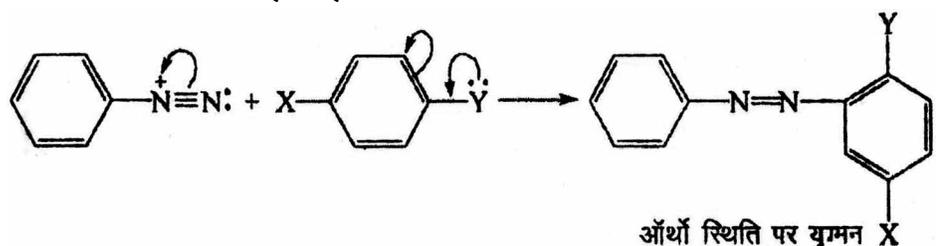
बोध प्रश्न- 3 गैटरमान अभिक्रिया से ब्रोमोबेन्जीन बनाने की अभिक्रिया का समीकरण लिखिए?

15.3.2 युग्मन अभिक्रियाएँ (Coupling Reaction) :

ऐरिलडाइजोनियम लवण इलेक्ट्रॉन-प्रतिकर्षी समूहों जैसे $-OH$, NH_2 , NHR , NR_2 , इत्यादि युक्त अत्यधिक सक्रिय ऐरोमेटिक यौगिक के साथ युग्मन अभिक्रिया करते हैं जिसके फलस्वरूप चमकीले रंगीन ऐजोयौगिक प्राप्त होते हैं। ये अभिक्रियाएँ डाइऐजोयुग्मन कहलाती हैं।

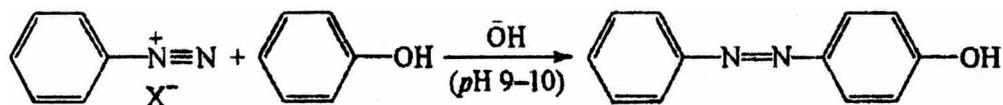


ये अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ हैं जिनमें धनावेशित इलेक्ट्रॉनस्नेही की तरह व्यवहार करता है। क्योंकि डाइऐजोनियम आयन (इलेक्ट्रॉनस्नेही) आकार में बड़ा होता है इस कारण प्रतिस्थापन मुख्य रूप से कम त्रिविम विन्यासी बाधित पैरा स्थिति पर ही होता है। यदि पैरा स्थिति पर पहले से ही कोई समूह उपस्थित होता है तो प्रतिस्थापन ऑर्थो स्थिति पर होता है।

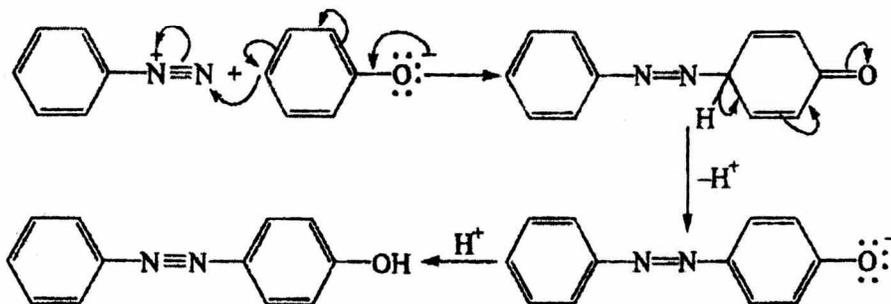
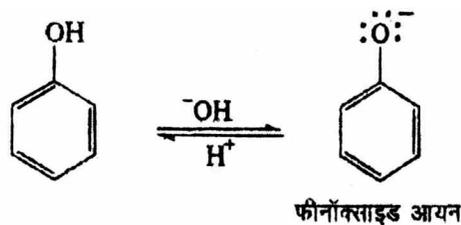


(i) फीनाॅल के साथ युग्मन अभिक्रियाएँ (Coupling Reaction with phenol) :

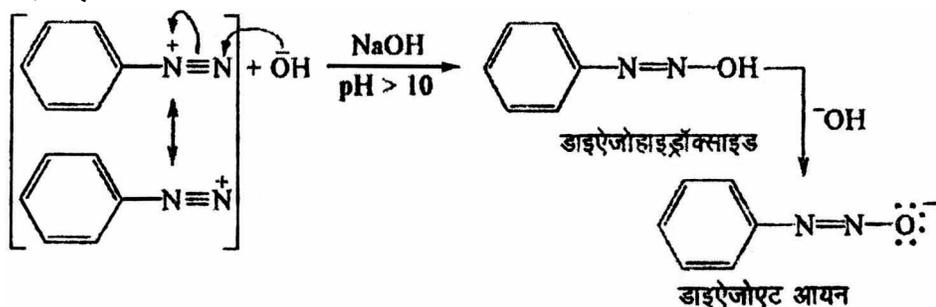
डाइजोनियम लवण हल्के क्षारीय माध्यम में फीनाॅल के साथ युग्मन क्रिया करके p-हाइड्रोक्सीऐजो यौगिक देता है।



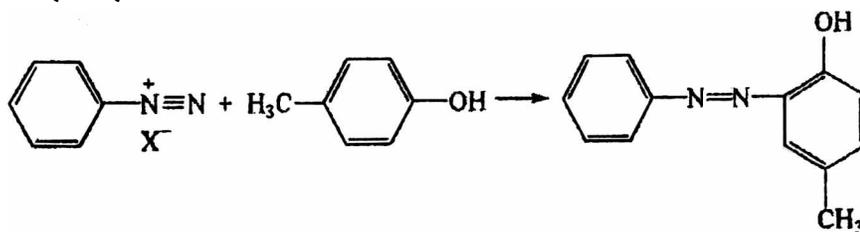
(a) हल्के क्षारीय माध्यम (pH 9-10) में, फीनाॅल फीनाॅक्साइड आयन में परिवर्तित हो जाता है जो कि अपेक्षाकृत इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में फीनाॅल से अधिक सक्रिय होता है।



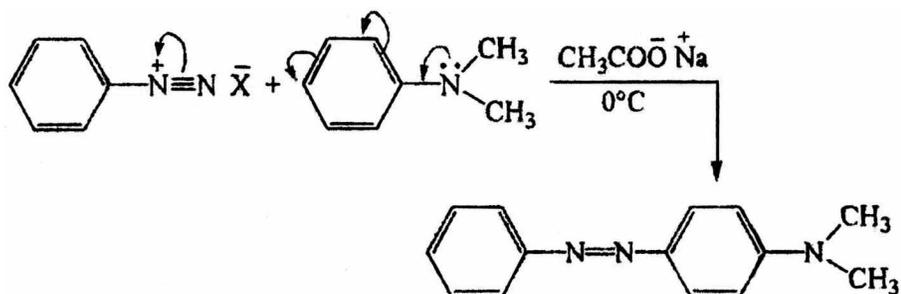
(b) यदि युग्मन अभिक्रिया प्रबल क्षारीय माध्यम (pH > 10) में करायी जाती है तो डाइऐजोनियम आयन हाइड्रॉक्साइड आयन से क्रिया करके डाइऐजोहाइड्रॉक्साइड या डाइऐजोएट आयन देता है ।



(c) यदि फिनॉल की पैरा स्थिति पर कोई समूह उपस्थित रहता है तो युग्मन ऑर्थो स्थिति पर होता है ।

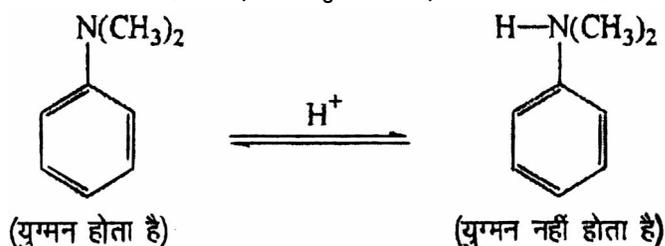


(ii) तृतीयक ऐमीनों के साथ युग्मन अभिक्रिया (Coupling with Tertiary Amine) : डाइऐजोनियम लवण की हल्के अम्लीय माध्यम (pH = 5-7) तृतीयक अमीन के साथ युग्मन क्रिया के फलस्वरूप डाइऐल्लिकलऐमीनोऐजोबेन्जीन प्राप्त होती है ।



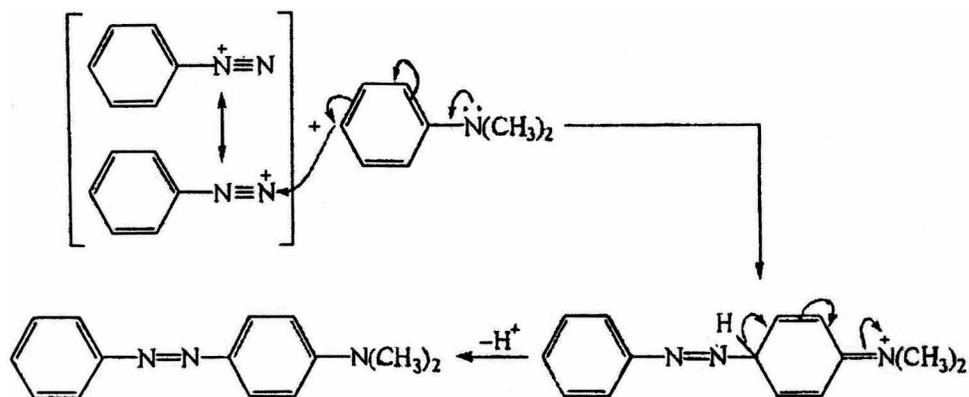
p-डाइमिथिलऐमीनो ऐजोबेन्जीन

यह युग्मन अभिक्रिया दुर्बल अम्लीय माध्यम में सम्पन्न होती है। यदि अभिक्रिया प्रबल अम्लीय माध्यम में कराते हैं तो (प्रोटोनीकृत ऐमीन) में परिवर्तित हो जाती है।

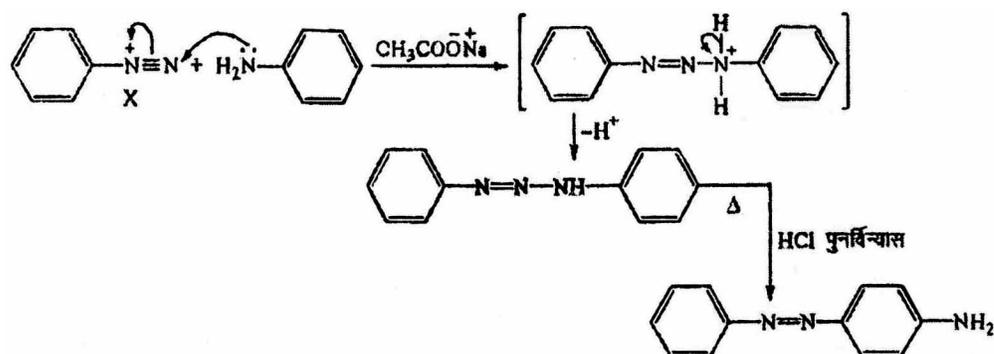


धनावेधित नाइट्रोजन इलेक्ट्रॉन-आकर्षी प्रेरणिक प्रभाव प्रदर्शित करता है। इस कारण युग्मन अभिक्रिया प्रबल अम्लीय माध्यम में सम्पन्न नहीं हो पाती है।

क्रियाविधि : युग्मन अभिक्रिया की क्रियाविधि को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है।



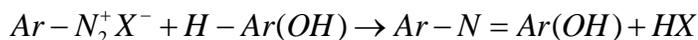
(iii) **प्राथमिक व द्वितीयक ऐमीनों के साथ युग्मन (Coupling with primary and secondary amines) :** प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन डाइजोनियमनियम लवणों के साथ दुर्बल अम्लीय माध्यम में युग्मन क्रिया द्वारा डाइऐजोऐमीनों यौगिक (N ऐजोयौगिक) बनाते हैं। ये N ऐजोयौगिक HCl के साथ गर्म करते हैं तो यह *p*-ऐमीनोऐजोबेन्जीन में पुनर्विन्यासित हो जाता है। यह पुनर्विन्यास डाइऐजोऐमीनो-ऐमीनोऐजो पुनर्विन्यास कहलाता है। यह निम्न क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होता है।



बोध प्रश्न-4 डाइजोनियम लवण फीनॉल व ऐरोमैटिक ऐमीन की किस स्थिति (Ortho,meta,para) पर युग्मन अभिक्रिया देता है ?

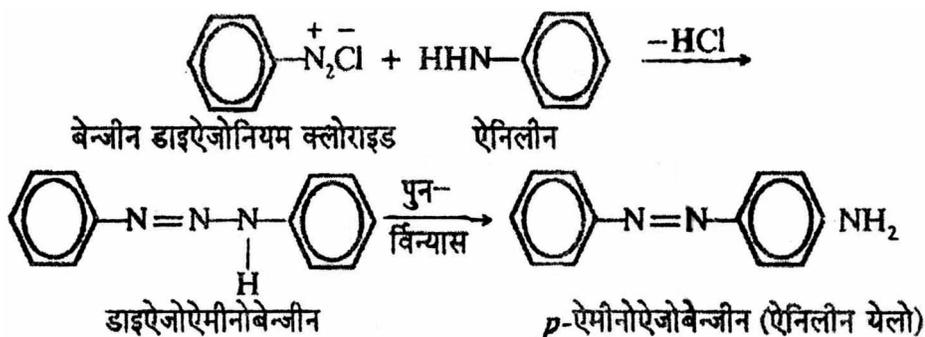
15.4 ऐजोयुग्मन :

डाइजोनियम आयनो की सक्रिय ऐरोमैटिक यौगिकों के साथ सामान्यतया p-स्थिति पर युग्मन अभिक्रियाएँ होती हैं । जिनमें ऐजोरंजको का निर्माण होता है ।

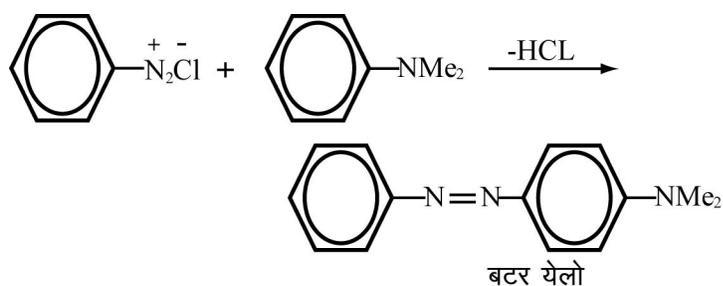


जिन रंजकों में ऐजो (-N=N-) समूह होता है वे ऐजोरंजक कहलाते हैं । किसी रंजक के एक अणु में जो समूह रंग के लिए उत्तरदायी होता है उसे क्रोमोफोर कहते हैं । जिन यौगिकों में क्रोमोफोर समूह होता है वह यौगिक क्रोमोजन कहलाते हैं । कुछ ऐसे क्रियात्मक समूह होते हैं जिनका वैसे तो कोई महत्व नहीं होता किन्तु क्रोमोफोर के प्रभाव में इन समूह के आने से बहुत प्रभाव पड़ता है । उनकी उपस्थिति में क्रोमोजन का रंग गहरा हो जाता है । और वस्तुतः इनकी उपस्थिति के कारण ही कोई क्रोमोजन एक रंजक की भाँति व्यवहार करता है । ऐसे क्रियात्मक समूह ऑक्सोक्रोम (Auxochrome) कहलाते हैं ऐजो रंजकों में सामान्यतया -NH₂, NR₂ तथा -OH समूह ऑक्सोक्रोम के रूप में पाये जाते हैं ।

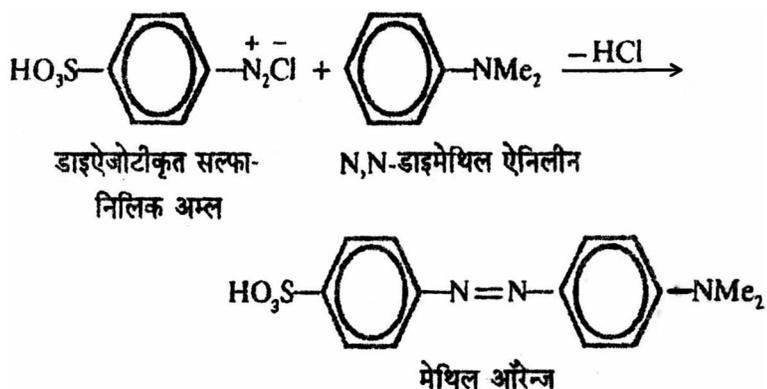
1. **ऐनीलीनयेलो (Aniline yellow)** : यह ऐमीनोऐजोबेन्जीन होता है । जो सरलतम क्षारीय ऐजोरंजक हैं किन्तु इनकी अम्लों के प्रति संवेदनशीलता होने के कारण रंजक के रूप में अधिक प्रयोग नहीं होते हैं ।



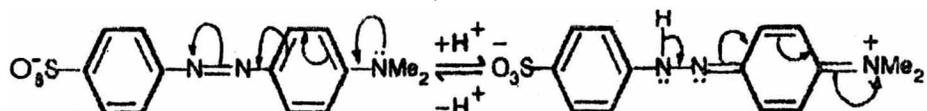
2. **बटरयेलो (Butter yellow)** : यह पैराडाइमैथिलऐमीनोऐजोबेन्जीन होता है । और इसे बैन्जीनडाइऐजोनियम क्लोराइड एवं N,N-डाइमैथिलऐनिलिन की युग्मन अभिक्रियाओं द्वारा प्राप्त किया जाता है और यह भी ऐनिलिनयेलो की भाँति क्षारीय रंजक हैं ।



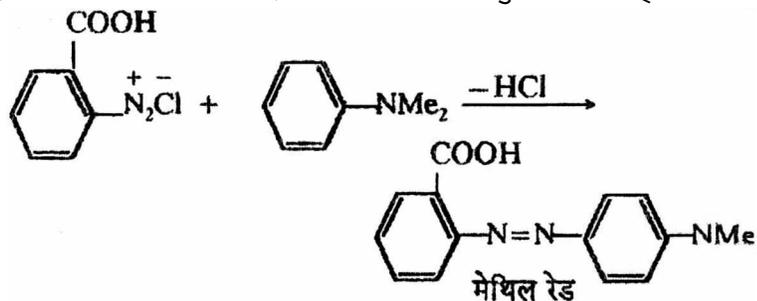
3. **मैथिलऑरेंज (Methyl Orange)** : इसे प्राप्त करने के लिए डाइऐजोटीकृत सल्फोनिक अम्ल एवं N,N-डाइमेथिलऐनिलिन का युग्मन करवाया जाता है। यह एक अम्लीयरंजक होता है। और ऊन और रेशम को नारंगी रंग देता है। जिसे धोने पर या धूप में रखने पर उड़ जाता है।



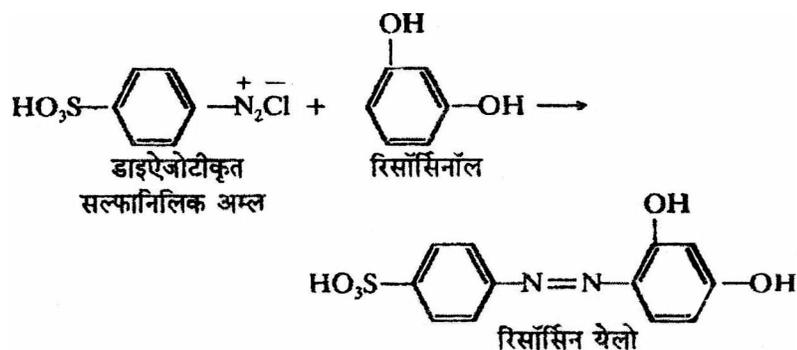
इसका प्रमुख उपयोग अम्लक्षार अनुमापन में सूचक के रूप में किया जाता है। इसका रंग अम्लीय माध्यम में गुलाबी व क्षारीय माध्यम में पीला होता है। इस प्रकार का रंग परिवर्तन निम्न संरचनाओं के कारण होता है।



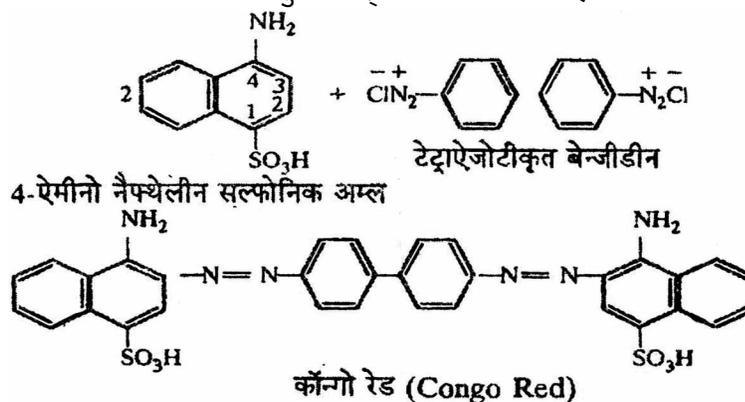
4. **मैथिलरेड (Methyl Red)** : मैथिलऑरेंज की भाँति ये भी एक अम्लीय रंजक होता है। तथा अम्लक्षार अनुमापन में सूचक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। इसे डाइऐजोटीकृत 0-ऐमीनो बैन्जोइक अम्ल तथा N,N- डाइमेथिलऐनिलीन की युग्मन क्रिया द्वारा बनाया जाता है।



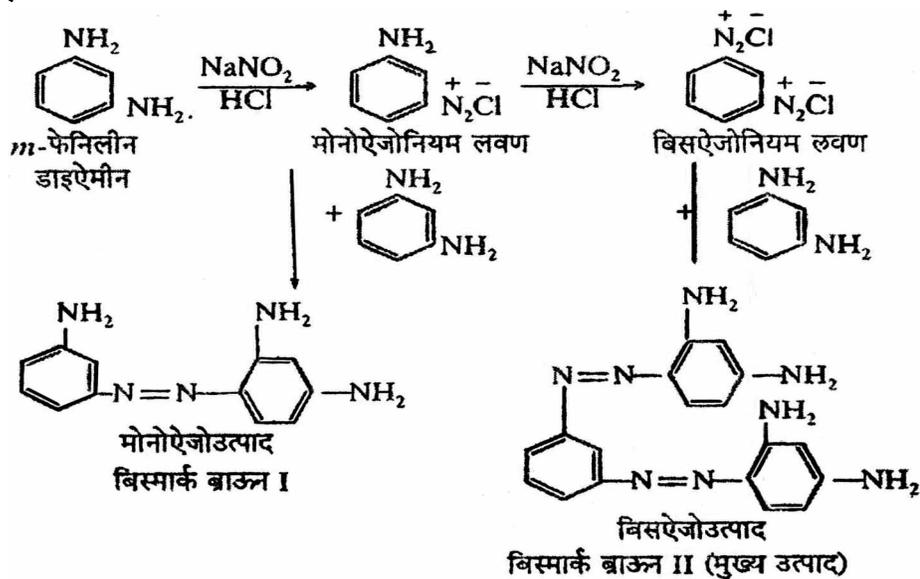
5. **रिसॉर्सिनयेलो (Resorcin Yellow)** : यह एक सुनहरा पीला रंजक होता है। जो रेशम को रंगीले में प्रयुक्त किया जाता है। इसे प्राप्त करने के लिए डाइऐजोटीकृत सल्फोनिलिक अम्ल की रिसॉर्सिनॉल के साथ युग्मन अभिक्रिया करवायी जाती है।



6. **कॉन्गोरेड (Congo Red)** : यह गहरे लाल रंग का रंजक होता है। जो सूत को सीधा रंगने में प्रयुक्त होता है। यह एक बिसऐजोरंजक है तथा टेट्राऐजोटीकृत बैन्जीडीन तथा 4-ऐमीनो नैफ्थलीन सल्फोनिक अम्ल के युग्मन द्वारा बनाया जाता है।



7. **बिस्मार्क ब्राउन (Bismark Brown)** : यह एक भूरे रंग का रंजक होता है जिसका उपयोग बूटपलिश व लकड़ी को पॉलिश से पहले रंगने में इसका उपयोग किया जाता है। यह मोनो तथा बिसऐजोयौगिक का मिश्रण होता है। जो m- फेनिलिनडाइऐमीन से प्राप्त किया जाता है।

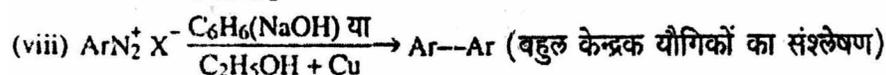
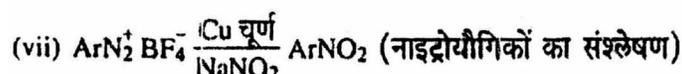
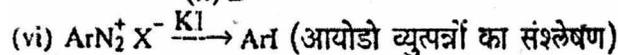
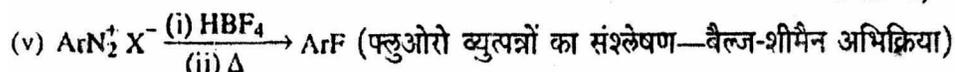
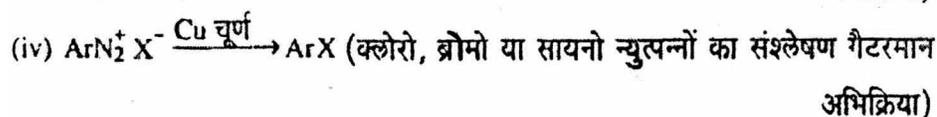
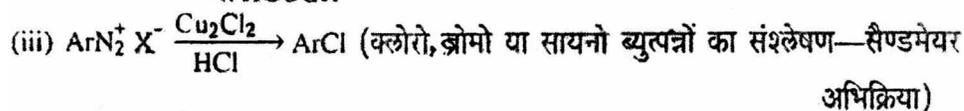
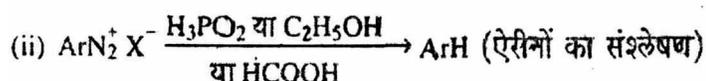
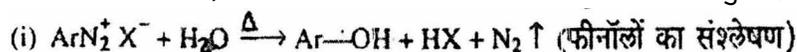


बोध प्रश्न-5 ऐजोयुग्मन अभिक्रिया से क्या प्राप्त होता है ?

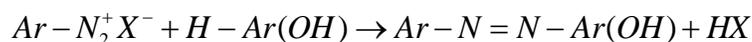
15.5 सारांश

1. डाइऐजोनियम लवण - दो नाइट्रोजन परमाणु युक्त धनायन ArN_2^+ व किसी ऋण आयन X^- से बने लवण यौगिक ।
2. डाइऐजाटीकरण - डाइऐजोनियम लवण बनाने का प्रक्रम

$$Ar-NH_2 \xrightarrow[HCl]{HNO} ArN_2^+ Cl^- + 2H_2O$$
 (कम ताप $0-4^\circ C$ पर)
3. डाइऐजोनियम आयन का अनुनाद द्वारा स्थायीकरण होता है, जिसमें ऐरोमैटिक वलय के द्विवन्ध भाग लेते हैं ।
4. डाइऐजोनियम आयनों में N_2^+ समूह की नाभिकस्नेही द्वारा प्रतिस्थापन करके रासायनिक यौगिकों की कई श्रेणियों का संश्लेषण किया जा सकता है । प्रमुख हैं :-

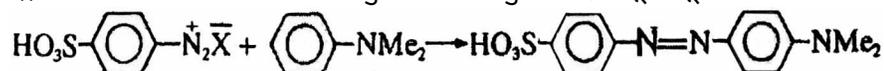


5. डाइऐजोनियम आयनों की सक्रिय ऐरोमैटिक यौगिकों के साथ सामान्यतया p-स्थिति पर युग्मन अभिक्रियाएँ होती हैं, जिनमें ऐजो रंजकों का निर्माण होता है ।

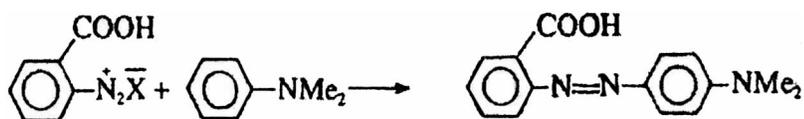


6. ऐजो रंजक - ऐजो (N_2^+) समूह के क्रोमोफोर युक्त रंगीन पदार्थ जो रंजक के रूप में प्रयुक्त होते हैं और युग्मन अभिक्रियाओं द्वारा संश्लेषित होते हैं । प्रमुख ऐजो रंजक हैं-

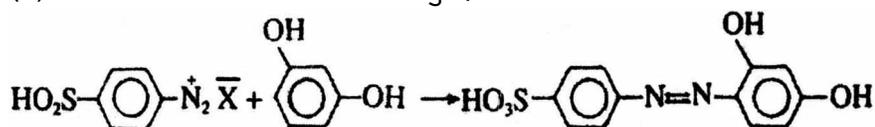
- (i) मेथिल ओरेन्ज-अम्ल क्षार अनुमापन में प्रयुक्त महत्वपूर्ण सूचक



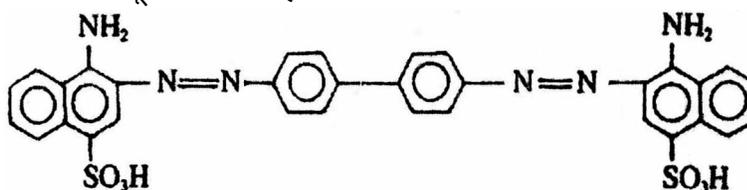
- (ii) मेथिल रेड - अम्ल-क्षार सूचक



(iii) रिसओसीर्नॉल थेलो-रेशम के लिए सुनहरा पीला रंजक



(iv) कोनगो रेड-सूत के लिए गहरा लाल रंजक



15.6 शब्दावली :

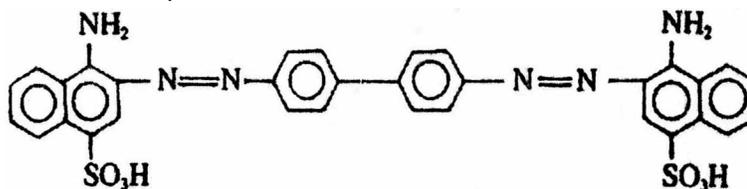
- ◆ डाइऐजोनियम लवण (Diazonium Salts)
- ◆ डाइऐजोटीकरण (Diazotization) डाइजोनियम लवण प्राप्त करने क्रिया
- ◆ प्रतिस्थापन अभिक्रिया (Replacement reaction)
- ◆ सेण्डमेयर अभिक्रिया (Sandmeyer reaction)
- ◆ संशोधन (Modification)
- ◆ बैल्ज-शीमेन अभिक्रिया (Balz-Schiemann reaction)
- ◆ युग्मन अभिक्रिया (Coupling reaction)
- ◆ क्रोमोफोर (Chromophore)
- ◆ आक्सोक्रोम (Auxochrome)

15.7 संदर्भ ग्रन्थ

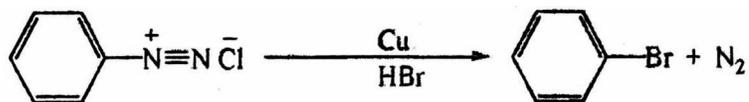
1. औरगैनिक केमेस्ट्री - मॉरिसन एण्ड बॉयड : प्रिंटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली ।
2. औरगैनिक केमेस्ट्री - वॉल्यूम - 1, आई. एल. फिनार, पियरसन एजुकेशन, नई दिल्ली ।
3. औरगैनिक केमेस्ट्री - पॉला युकोनिस ब्रुइस, प्रिंटिस हाल हॉफ इण्डिया, नई दिल्ली।
4. औरगैनिक केमेस्ट्री - क्लेउन, ग्रीवस, वॉरेन, वॉथर, आक्सफोर्ड यूनिवर्सिटी प्रेस।

15.8 बोध प्रश्नों के उत्तर :

1. प्राथमिक एल्कोहॉल



- 2.



- 3.
4. युग्मन अभिक्रिया फिनॉल व ऐरोमेटिक एमीन की पेरा स्थिति पर होती है । यदि पेरा स्थिति पर और कोई समूह उपस्थित होता है तो ऑर्थोस्थिति पर होती है ।
5. ऐजो युग्मन से एजोरंजक बनता है ।

15.9 अभ्यासार्थ प्रश्न :

- प्र.1 डाइऐजोटीकरण क्या है? प्रयोगशाला में बेन्जीन डाइऐजोनियम लवण किस प्रकरण बनाओगे? अभिक्रिया को क्रियाविधि सहित लिखिए ।
- प्र.2 बेन्जीन डाइऐजोनियम लवण से निम्नलिखित कैसे बनाओगे (केवल अभिक्रियाएँ लिखें)?
 - (i) क्लोरोबेन्जीन (ii) फ्लोरोबेन्जीन
 - (iii) नाइट्रोबेन्जीन (iv) बेन्जोइक अम्ल
 - (v) फेनिल हाइड्रेजीन (vi) बाइफेनिल
 - (vii) फीनॉल
- प्र.3 डाइऐजोटीकरण तथा युग्मन अभिक्रियाओं से आप क्या समझते हैं? क्रियाविधि दीजिए।
- प्र.4 ऐजोरंजक क्या है? मेथिल ऑरेन्ज तथा बिस्मार्क ब्राउन के संश्लेषण विधि लिखिए ।
- प्र.5 निम्न में से किन्हीं तीन पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए-
 - (i) सैण्डमेयर अभिक्रिया
 - (ii) गैटरमान अभिक्रिया
 - (iii) बैल्ज-शीमैन अभिक्रिया
 - (iv) युग्मन अभिक्रिया

ISBN No. - 13/978-81-8496-021-1